

**Helvetica**  
**Chimica**  
**Acta**

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

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

## TABLE OF CONTENTS

**Volume 10 Issue 1 , Pages 3 - 952 (1927)**

### Article

Sur la m-nitro-p-phénétidine (p 3-4)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100101

---

Untersuchungen Über Pflanzenfarbstoffe I. Über die Konstitution einiger Anthocyanidine. Teilweise mitbearbeitet von H. Hürlimann und O. Nievergelt (p 5-33)

P. Karrer, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100102

---

Konstitution und Farbe XIII. Zur Frage nach der Konstitution der Triphenylmethan-farbstoffe (p 33-39)

F. Kehrman, Henri Goldstein, Anton von Salis

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100103

---

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen IV. o-XyloI (p 40-45)

Fr. Fichter, Max Rinderspacher

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100104

---

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen V. Éthylbenzol (p 45-52)

Kashichi Ono

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100105

---

Sur quelques nouvelles matières colorantes aziniques dérivées de la naphthaline (p 53-61)

F. Kehrman, Bernard Perrot

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100106

---

Synthèse de la phénazine et de quelques-uns de ses dérivés (p 62-66)

F. Kehrman, Camille Mermod

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100107

---

Über das Oxymethyl-furfurol (p 67)

J. J. Blanksma

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100108

---

Über Pflanzenfarbstoffe II (p 67-86)

P. Karrer, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100109

---

Über die Glycerin-phosphorsäuren IV (p 87-91)

P. Karrer, P. Benz

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100110

---

Einige Umwandlungsprodukte des Tetrabrom-brenzcatechins (p 91-102)

Fritz Zetzsche, Samuel Sukiennik

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100111

---

Elektrochemische Oxydation der Phenole. Symm. m-Xylenol, Thymol und isoeugenol-schwefelsaures Kalium (p 102-106)

Fr. Fichter, Max Rinderspacher

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100112

---

### Liste Bibliographique

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1926. (p 107-111)

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100113

---

### Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la Rédaction (p 112)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100114

---

### Erratum

Errata (p 112)

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100115

---

### Article

Recherches dans la série de l'acide undécylénique et de ses homologues (II) (p 113-131)

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

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100116

---

Recherches sur quelques dérivés du propylène (p 132-140)

Henry Goudet, Fritz Schenker

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100117

---

Über das Verhalten von schwerlöslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente II (p 140-167)

W. Feitknecht

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100118

---

Sur quelques acides polyméthylène-dicarboniques monométhylés et quelques-uns de leurs dérivés (p 167-194)

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

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100119

---

Formation des sulfures de phosphore **a** partir de l'hydrogène phosphoré (p 195-197)

Louis Delachaux

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100120

---

Über die Anthrachinon-sulfosäuren (p 197-227)

Hans Edward Fierz-David

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100121

---

Über Derivate des Acenaphtens (p 228-242)

Paul Ruggli, Alfred Jenny

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100122

---

A propos de la séparation du fer, chrome, nickel, manganèse, tungstène et silicium. (p 242-244)

P. Wenger, Mlle. E. Rogovine

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100123

---

A propos de l'analyse de la cassitérite, SnO<sub>2</sub>. (p 244-245)

P. Wenger, Mlle. E. Rogovine

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100124

---

Über Glyoxalone und Glyoxalidone als Anhydridformen von Aminosäurederivaten (p 246-262)

Ch. Gränacher, M. Mahler

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100125

---

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VIII. Über das Hexahydro-tyramin (p 262-267)

E. Waser, H. Fauser

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100126

---

Zur quantitativen Bestimmung von Bromaten neben Chloraten (p 267-275)

Fr. Fichter, W. Fr. Tschudin

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100127

---

Sur la dépolymérisation complète de l'amidon (p 276-279)

Amé Pictet, Rachel Salzmänn

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100128

---

Sur le mélibiose de synthèse (p 280)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100129

---

Über die Elektrotitration von Platinmetallen (p 281-285)

W. D. Treadwell, M. Zürcher

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100130

---

### **Conseil de la Chimie Suisse**

Conseil de la Chimie Suisse (p 286-287)

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100131

---

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 288)

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100132

---

## Article

Cinétique de l'addition du brome a l'acide cinnamique et au stilbène sous l'action de la lumière (p 289-299)

A. Berthoud, J. Béranec

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100133

---

Oxymethylen-Aldehyde. I. Oxymethylen-phenylacetaldehyd (p 299-309)

H. Rupe, Emil Knup

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100134

---

Pufferstudien III. Aluminiumhydroxyd (p 310-319)

Hans Moser

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100135

---

Pufferstudien IV. Pufferung bei erhitzten Alkaloid-Lösungen (p 319-322)

Hans Moser

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100136

---

Pufferstudien V. Natriumfluorid (p 322-331)

Hans Moser

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100137

---

Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique II (p 332-334)

Henri Goldstein, Marius Piolino

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100138

---

Synthèses dans la classe des carbazines II (p 334-338)

Henri Goldstein, Marius Piolino

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100139

---

Sur quelques fluorindines dérivées de la naphthaline (p 339-345)

F. Kehrmann, Roger Logoz

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100140

---

Untersuchungen über den Kork I (p 346-374)

Fritz Zetzsche, Gustav Rosenthal

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100141

---

Über die Konstitution der isomeren Phloroglucin-monomethyl-äther-aldehyde und des Cotoins (p 374-380)

P. Karrer, A. Bloch

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100142

---

Bemerkung zur Abhandlung über die Anthrachinon-sulfosäuren des Herrn Fierz-David (p 380)

J. P. Wibaut

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100143

---

Über die Löslichkeit des Naphthalins in Benzol, Toluol und Xylol (p 381-385)

P. Schläpfer, R. Flachs

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100144

---

Action de la potasse alcoolique sur les chloracétyl-p-anisidine et p-phénétidine; petite contribution à la connaissance des dérivés de la pipérazine (p 386-387)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100145

---

Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse III.

Die Isolierung am Stickstoff alkylierter Pyrrole (p 387-392)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100146

---

Acetovanillon, iso- und ortho-Acetovanillon. (Ein Fall von Acylwanderung nach Meta-Stellung) (p 392-397)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100147

---

Über Pflanzenfarbstoffe III. Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe I (p 397-405)

P. Karrer, Harry Salomon

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100148

---

Die elektrochemische Oxydation der Hydrozimtsäure II (p 406-412)

Fr. Fichter, Ernst Schlager

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100149

---

### Rapport du Comité

Rapport du Comité pour l'année 1926. (p 413)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100150

---

### Bericht zur Jahresrechnung

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1926. (p 414-415)

G. Engi

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100151

---

### Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la Rédaction (p 416)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100152

---

### Article

Addition du brome au nitrile de l'acide  $\alpha$ -phényl-cinnamique sous l'action de la lumière (p 417-429)

A. Berthoud, G. Nicolet

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100153

---

Über die Anthrachinonsulfosäuren (p 429)

H. E. Fierz-David

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100154

---

Polysaccharide XXXVI. Über den enzymatischen Abbau von Viscoseseiden (p 430-440)

P. Karrer, P. Schubert

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100155

---

Zur Darstellung des Fisetols (p 441)

P. Karrer, H. Biedermann

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100156

---

Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique II (p 442-449)

Henri de Diesbach, Marcel Guhl

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100157

---

Die gasvolumetrische Mikrokohlenstoffbestimmung (p 449-471)

Ch. Gränacher

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100158

---

Hydrokaffeesäure, ein Bestandteil der Sporen von *Lycopodium clavatum* (p 472-474)

Fritz Zetzsche, Karl Huggler

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100159

---

Cinétique de l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène libre dans l'obscurité et sous l'action de la lumière (p 475-486)

A. Berthoud, G. Nicolet

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100160

---

La pile **a** anode diffuse. Essais de mesure de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides (p 487-517)

Camille Baillo

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100161

---

Etude de quelques méthodes de dosage de l'arsenic trivalent (p 517-530)

Louis A. Deshuses, Jean Deshusses

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100162

---

Über Kautschuk und Guttapercha (I. Mitt.). Die Kondensation von Kautschuk- und Guttapercha-dibromid mit Phenolen und Phenoläthern (p 530-538)

Ernst Geiger

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100163

---

Über Kautschuk und Guttapercha (II. Mitt.). Disazoderivate des Dioxy- und Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuks (p 539-543)

Ernst Geiger

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100164

---

---

Étude critique des méthodes d'analyse de l'antipyrine et du pyramidon (p 543-548)

A. Borloz

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100165

---

Oxydationen mit Fluor VII. Einwirkung von Fluor auf Wasser und auf Alkalihydroxydlösungen (p 549-552)

Fr. Fichter, Willem Bladergroen

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100166

---

Oxydationen mit Fluor VIII. Das labile Peroxyd aus Schwefelsäure (p 553-559)

Fr. Fichter, Willem Bladergroen

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100167

---

Oxydationen mit Fluor IX. Einwirkung von Fluor auf Phosphorsäure, Phosphate und Pyrophosphate (p 559-565)

Fr. Fichter, Willem Bladergroen

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100168

---

Oxydationen mit Fluor X. Einwirkung von Fluor auf Carbonate und Borate (p 566-570)

Fr. Fichter, Willem Bladergroen

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100169

---

### Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: *Livres reçus par la Rédaction* (p 570)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100170

---

### Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1926. Décembre (p 571-576)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100171

---

### Article

Untersuchungen zur Konstitutionsermittlung von Yohimbin (p 577-584)

E. Winterstein, M. Walter

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100172

---

Sur le paradoxe ébullioscopique (p 585-588)

A. Berthoud, E. Briner, A. Schidlof

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100173

---

Synthèse du maltose (p 588-593)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100174

---

Sur l'alcaloïde volatil du poivre (p 593-595)

Amé Pictet, René Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100175

---

Über einige Derivate des Diphenyl-carbazins. X. Mitteilung  
über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 596-603)  
F. Kehrmann, Max Rohr  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100176

---

Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique III  
(p 603-606)  
Henri Goldstein, Martin de Simy  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100177

---

Synthèses dans la classe des carbazines III (p 607-610)  
Henri Goldstein, Martin de Simy  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100178

---

Bemerkungen zur Konstitution der Iso-campholsäure  
(p 611-614)  
P. Lipp, F. Reinartz  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100179

---

Messungen mit einem Absorptiometer objektiver  
Bestimmungsart (p 614-619)  
Walter Tschudi  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100180

---

Über den Reaktionsmechanismus der pyrogenen Zersetzung  
von Di-benzoyl-peroxyd (p 620-627)  
Hans Erlenmeyer  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100181

---

Pufferstudien VI. Phasenpufferung (p 627-642)  
Karl Klinke  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100182

---

Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methylanthrachinons (p 642-670)  
Arthur Locher, Hans Eduard Fierz  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100183

---

Konstitution und Farbe XIV (p 670-676)  
F. Kehrmann  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100184

---

Über die Einwirkung von sulfoessigsäurehaltigem  
Essigsäureanhydrid auf aliphatische Doppelbindungen  
(p 677-680)  
F. Ebel, M. W. Goldberg  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100185

---

Gewinnung einiger mit der Untersuchung des Muscons  
zusammenhängender Methyl-polymethylen-dicarbonensäuren  
I. Synthesen ausgehend von Citronellal (p 680-691)  
L. Ruzicka, R. Steiger  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.19270100186

---

---

Gewinnung einiger mit der Untersuchung des Muscons zusammenhängender Methyl-polymethylen-dicarbonensäuren II. Über eine Synthese der 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure (p 691-694)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100187

---

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes IX. Über den Abbau von Zibeton, Zibetol und Zibetan (p 695-706)

L. Ruzicka, H. Schinz, C. F. Seidel

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100188

---

Über die Verhinderung der Autoxydation des Benzaldehyds (p 707-728)

Max Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100189

---

Über Pflanzenfarbstoffe IV. Zur Kenntnis der Anthocyane und Anthocyanidine (p 729-757)

P. Karrer, Rose Widmer, A. Helfenstein, W. Hürliman, O. Nievergelt, P. Monsarrat-Thoms

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100190

---

Über Primelfarbstoffe. Pflanzenfarbstoffe V (p 758-763)

P. Karrer, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100191

---

Elektropyrogene Zersetzungen II: Benzol (p 763-770)

Fritz G. Müller, Armin Bänninger

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100192

---

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac II. L'ammoniacation des mono-nitrophénols; formation d'ammoniacates supérieurs (p 770-781)

E. Briner, O. Agathon

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100193

---

Versuche über den Entwicklungsprozess von Halogensilber-Gelatine-Emulsionen (p 782-784)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100194

---

### Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1927 (p 785-787)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100195

---

### Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: *Livres reçus par la Rédaction* (p 788)

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100196

---

## Erratum

Erratum (p 788)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100197

---

## Article

Die Konstitution der Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde. VIII. Mitteilung über Oxycarbonylverbindungen (p 789-794)

P. Karrer, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100198

---

Zur Kenntnis der Acylderivate der Chinasäure (p 794-799)

P. Karrer, Karl Paul Link

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19270100199

---

Über 3,5-Hydantoinderivate als Anhydridformen von Aminosäure-diureiden (p 799-815)

Ch. Gränacher, H. Landolt

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001100

---

Zur Kenntnis der Hypobromittitration von Aminosäurederivaten (p 815-819)

Ch. Gränacher, G. Wolf

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001101

---

Über Glyoxalone und Glyoxalidone II (p 819-826)

Ch. Gränacher, G. Gulbas

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001102

---

Über die Brechwurzel-Alkaloide (p 826-837)

H. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001103

---

Dosage volumétrique de l'antimoine et de l'arsenic (p 837-842)

P. Ed. Winkler

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001104

---

Eine Mikromethode zur Bestimmung des Magnesiumions in biologischen Flüssigkeiten und Organen (p 843-846)

Ernst Tschopp

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001105

---

Oxymethylen-Aldehyde. II. Kondensationen mit Oxymethylen-phenylacetaldehyd (p 846-858)

H. Rupe, Adolf Huber

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001106

---

Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Reduktion der Nitrile (p 859-866)

H. Rupe, Léon Stern

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001107

---

Konstitution und Farbe (p 866-868)

W. Dilthey

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001108

---

---

Über Di-capronyl-peroxyd und Capron-persäure und über den Nachweis von Peroxyden bei der Elektrolyse des Kalium-capronates (p 869-885)  
Fr. Fichter, Robert Zumbrunn  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001109

---

Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine (p 886-888)  
Henri de Diesbach, Edmond von der Weid  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001110

---

Zur Theorie der Wasserstoffelektrode (p 888-896)  
Franz Leuthardt  
Published Online: Oct 24 2004 8:51PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001111

---

Über das Klettern von Krystallen (p 896-900)  
Hans Erlenmeyer  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001112

---

Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd (p 901-907)  
Emil Baur, C. Neuweiler  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001113

---

Über die Lichtabsorption einiger Anthocyanidine (p 907-915)  
Svend Aage Schou  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001114

---

Beiträge zur Kenntnis der Dehydrierung mit Schwefel und des dehydrierenden Abbaus mit Braunstein und Schwefelsäure (p 915-920)  
L. Ruzicka, E. A. Rudolph  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001115

---

Zur Kenntnis der Gallensäuren (p 920-925)  
L. Ruzicka, E. A. Rudolph  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001116

---

Das Phenylhydroxylamin-derivat der Isatin-7-carbonsäure (p 926-937)  
H. Rupe, Gustav A. Guggenbühl  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001117

---

Über Anthrachinonyl-isatogen und weitere Kondensationsprodukte aus Anthrachinon-2-aldehyd (II. Mitteilung über Anthracenderivate, VII. Über Isatogene) (p 938-947)  
Paul Ruggli, Albert Disler  
Published Online: Oct 24 2004 8:52PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001118

---

### Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1927 (p 948-952)  
Published Online: Oct 24 2004 8:51PM  
DOI: 10.1002/hlca.192701001119

---

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: *Livres reçus par la Rédaction* (p 952)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001120

---

## Erratum

Erratum (p 952)

Published Online: Oct 24 2004 8:52PM

DOI: 10.1002/hlca.192701001121

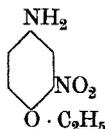
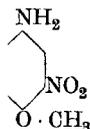
## Sur la m-nitro-p-phénétidine

par Frédéric Reverdin.

(16. XI. 26.)

Les „Farbwerke vorm. *Meister, Lucius und Brünig*“ ont breveté en 1898<sup>1)</sup>, un procédé de préparation des éthers de l' amino-1-nitro-3-phénol-4, consistant à nitrer les éthers méthylique et éthylique du p-aminophénol ou leurs dérivés acétylés, en solution dans l'acide sulfurique.

Ce brevet renferme des exemples pour la préparation soit de la m-nitro-p-anisidine, soit de la m-nitro-p-phénétidine :



On dissout, par ex., 16 parties d'acétyl-p-anisidine dans 80 parties d'acide sulfurique de 66° Bé et on nitre à + 5°, avec un mélange de 12 parties d'acide nitrique de 36° Bé et 12 parties d'acide sulfurique; on précipite par addition d'eau le dérivé nitroacétylé, puis on le chauffe pour la saponification avec de l'acide sulfurique étendu pendant quelques heures à 80—90°; la m-nitro-p-anisidine obtenue est décrite, comme étant en cristaux rouges, fusibles à 50° (*Klemenc* indique 56—57°; *Heidelberger* et *Jacobs* 57—57,5°)<sup>2)</sup>, mais le point de fusion du dérivé nitro-acétylé n'est pas indiqué, il est dit seulement que c'est un précipité jaune pâle. Son point de fusion (148—149°, 153°)<sup>3)</sup> a été donné plus tard par divers auteurs qui ont décrit les propriétés de ce composé.

La même opération effectuée avec l'acétyl-p-phénétidine a, d'après le brevet, fourni un dérivé nitro-acétylé, également sous la forme d'un précipité jaune pâle, qui a donné par saponification la base, *m-nitro-p-phénétidine*, fusible à 170°, après plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu, elle est en petites aiguilles jaunes. Il y a longtemps déjà que, faisant des recherches sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine, j'avais supposé que ce point de fusion de 170° était erroné, mais, comme il a passé sans contrôle dans des publications scientifiques et qu'il figure en particulier dans la 3<sup>ème</sup> édition du *Beilstein* (Supp<sup>t</sup> 2, 420), j'ai désiré préparer la m-nitro-p-phénétidine en question et vérifier son point de fusion en décrivant également son dérivé acétylé.

Mr. *A. Girard*, ayant publié au moment où j'entreprenais ce travail un mémoire sur les dérivés du p-aminophénol et de l'acide p-aminophénoxy-acétique<sup>4)</sup> dans lequel décrivait le nitro-3-acétylamino-1-phénol-4, je lui ai fait part de mes doutes en l'engageant à préparer la nitro-phénétidine correspondante. Mr. *Girard* a fait quelques essais préliminaires sur l'éthérification du sel d'argent de son produit, au moyen de l'iodure

<sup>1)</sup> Brevet allemand 101 778. — Frdl. 5, 68.

<sup>2)</sup> B. 47, 1407 (1914); Am. Soc. 41, 1450 (1919).

<sup>3)</sup> *Reverdin* et *Bucky*, B. 9, 2690 (1906); *Klemenc*, loc. cit.

<sup>4)</sup> Bl. [4] 35, 772 (1924).

d'éthyle, et sans arriver à des résultats concluants pour le point de fusion de la base qu'il n'avait pu faire cristalliser, il a cependant eu entre les mains un dérivé nitro-acétylé brut, fusible à 114°; en nitrant par la méthode brevetée il avait obtenu le dérivé nitro-acétylé, fusible à 122°, puis d'autres occupations l'ont forcé à cesser ses recherches sur ce sujet.

J'ai donc repris cette question et, en m'en tenant exclusivement aux conditions indiquées dans le brevet, j'ai obtenu un dérivé *nitro-acétylé*, cristallisant dans l'alcool étendu en aiguilles prismatiques, presque incolores, fusibles à 123°

Ce composé qui constitue la *nitro-3-acétyl-p-phénétidine*:  $C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_3O \cdot (1) \cdot NO_2(3)OC_2H_5(4)$ , est facilement soluble dans le benzène, peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'acide acétique, le chloroforme et l'acétone, peu soluble dans l'éther.

9,185 mgr. subst. ont donné 1,029 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°; 724 mm)

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> N 12,50%

Trouvé „ 12,47%

Ce dérivé chauffé pendant deux heures et demie, avec 5 parties d'acide sulfurique à 25%, au bain-marie, en maintenant dans la vapeur le récipient qui le renferme, a fourni par refroidissement le *sulfate* de la base, cristallisé en belles aiguilles incolores. La solution de ce sel, après avoir été rendue alcaline, a été extraite à l'éther; celui-ci a laissé déposer par évaporation la base sous forme d'une huile épaisse et colorée qui ne s'est pas solidifiée, même après un séjour de plusieurs semaines à la température ordinaire; j'ai alors placé le cristallisateur qui le renfermait dans un mélange réfrigérant de glace et de sel où il a séjourné pendant deux heures, sans trace de cristallisation, mais un quart d'heure après avoir retiré le cristallisateur du mélange réfrigérant pour le laisser de nouveau à la température ordinaire, j'ai eu la satisfaction de voir l'huile se solidifier peu à peu et se prendre complètement en longs cristaux. Ceux-ci ont été dissous dans le benzène et la solution refroidie dans le mélange réfrigérant a laissé déposer la base, sous forme de jolies aiguilles jaunes légèrement orangées, qui recristallisées encore une fois dans le toluène, en ajoutant à la solution refroidie de la ligroïne, fondent à 40°.

6,140 mgr. subst. ont donné 0,845 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 725 mm).

Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> N 15,38%

Trouvé „ 15,30%

Cette base qui est donc la *m-nitro-p-phénétidine*<sup>1)</sup>:



est très soluble à froid dans la plupart des dissolvants organiques, peu soluble dans la ligroïne et un peu soluble dans l'eau chaude en colorant la solution en jaune.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université

<sup>1)</sup> Son isomère, l'*o-nitro-p-phénétidine* connue depuis longtemps, dont le dérivé acétylé fond à 103°, est en longs prismes rouges, fusibles à 113° (*Autenrieth et Hinsberg Arch. Pharm.* **229**, 456, (1891)).

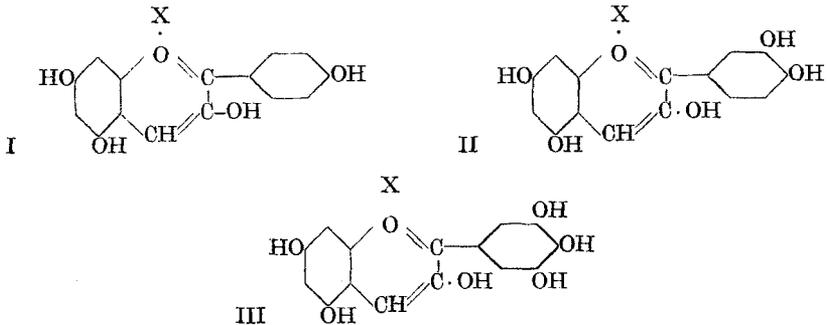
## Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe I. Über die Konstitution einiger Anthocyanidine

von P. Karrer und Rose Widmer.

Teilweise mitbearbeitet von H. Hürlimann und O. Nievergelt<sup>1)</sup>.

(23. XI. 26.)

Durch die wertvollen Untersuchungen von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern sind Methoden zur Isolierung der roten und blauen Blüten- und Beerenfarbstoffe, der Anthocyane, erschlossen, und diese Farbstoffe als Derivate dreier Grundkörper, des Pelargonidins I, Cyanidins II und Delphinidins III erkannt worden<sup>2)</sup>.



Die Struktur dieser Naturfarbstoffe harrt aber noch in verschiedenen Punkten der Abklärung. Für keines der Methoxylgruppen enthaltenden Anthocyane (Myrtillin, Oenin, Althaein, Malvin, Paeonin, Ampelopsin, Petunin) ist die Stellung der Methoxylgruppen bewiesen, bei allen die Bindungsart der Zuckerreste unbekannt; so weit es sich um Diglucoside handelt, wissen wir auch über die Natur der Kohlenhydratgruppe nichts.

Aus breiter angelegten Versuchen, die wir zur Prüfung der erwähnten und anderer Fragen begonnen haben, berichten wir heute über jene, die zur Strukturbestimmung der methylierten Anthocyanidine führten. Sie haben gleichzeitig bezüglich der Einheitlichkeit verschiedener Anthocyane unerwartete, und von den bisherigen Anschauungen abweichende, Resultate ergeben.

Die Konstitutionsbestimmung der Anthocyanidine haben R. Willstätter und seine Schüler durch gelinde Alkalischnmelzen der Farbstoffe bei ca. 140 bis 250° ausgeführt; hierbei bilden sich bekanntermassen aus Pelargonidin Phloroglucin und p-Oxy-benzoesäure, aus Cyanidin

<sup>1)</sup> An der Bearbeitung des Farbstoffs der schwarzen Malve hat W. Hürlimann, an demjenigen der blauen Waldmalve O. Nievergelt teilgenommen.

<sup>2)</sup> A. 408, 40 (1915).

Phloroglucin und Protocatechusäure, und aus Delphinidin neben Phloroglucin Gallussäure. Für die Strukturermittlung der methylierten Anthocyanidine ist diese Methode zu roh, weil sowohl methylierte Phloroglucine wie Oxy-benzoessäure-methyläther in der Alkalischemelze infolge Verseifung einen Teil der Methoxygruppen verlieren; es konnten daher bei solchen Aufspaltungen von Paeonidin, Oenin, Myrtillin, Althaeidin, Malvidin usw. bisher niemals einheitliche Spaltstücke isoliert werden; die Reaktionsprodukte bildeten nicht krystallisierende, oft ölige Massen.

Allerdings hat es nicht an Versuchen gefehlt, durch mildere Methoden alkalischer Hydrolyse diese Schwierigkeiten zu überwinden. *Willstätter* und *Mallison*<sup>1)</sup> beschreiben, dass Cyanidin schon bei einstündigem Kochen mit 30-proz. Kalilauge teilweise in Phloroglucin und Protocatechusäure gespalten wird, wobei ersteres reichlich, letzteres in geringer Menge auftritt, da „der Abbau der Seitenkette zum Carboxyl noch unvollständig war“. *Willstätter* und *Bolton*<sup>2)</sup> finden, dass Pelargonidin mit 60-proz. Kalilauge schon unter 100° Phloroglucin, p-Oxybenzoessäure aber erst nach höherem Erhitzen (in der Alkalischemelze) gibt. Vom Oenin berichten *Willstätter* und *Zollinger*<sup>3)</sup>, dass es von 75-proz. Kalilauge bei 110° teilweise zu Phloroglucin zersetzt wird, dass aber der Abbau zu einer Phenolcarbonsäure eine Alkalischemelze notwendig machte, wobei das erhaltene Produkt Methoxyl nicht in stöchiometrischer Menge aufwies, „da das Alkali bei der hohen Temperatur auf den Methyläther destruktiv wirkt“. Und endlich schreiben *Willstätter* und *Nolan*<sup>4)</sup>, dass der Abbau des Paeonidins zur aromatischen Oxysäure so hohe Temperatur erfordert, dass die Bedingung für die Entmethylierung des Protocatechureses gegeben sind.

Unsere Erfahrungen decken sich mit den Angaben der genannten Autoren nicht. Wir finden, dass sogar schon eine 10- bis 15-proz. wässrige Natronlauge oder 10-proz. Barytlösung völlig ausreicht, um aus allen untersuchten Anthocyanidinen (z. T. auch den Anthocyanen), oft neben der Phloroglucinkomponente, das zweite Spaltstück, die Oxycarbonsäure in reinem Zustand abzutrennen. Da unter diesen Umständen Methoxygruppen nicht verseift werden, ist es möglich gewesen, die Natur der aus den Anthocyanen abgespaltenen Oxysäuremethyläther aufzuklären und damit die Struktur der methylierten Anthocyanidine zu ermitteln. Die Ausbeuten an reinen Oxysäuremethyläthern wechseln mit der Natur des Anthocyans; sie betragen meist 10 bis 35 % der Theorie und liessen sich bisher durch Variation der Verseifungsbedingungen nicht verbessern. Offenbar spielen sich neben der Reaktion, die zur Oxycarbonsäure führt, noch andere Zersetzungsprozesse ab, welche zu einer weitgehenden Verharzung des Farbstoffmaterials führen.

<sup>1)</sup> A. 408, 40 (1915).

<sup>3)</sup> A. 408, 102 (1915).

<sup>2)</sup> A. 408, 59 (1915).

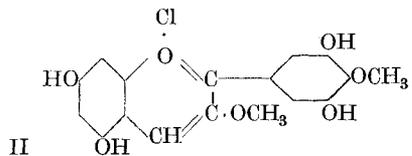
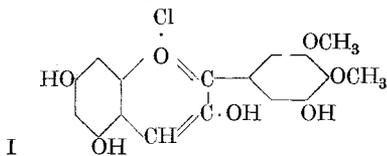
<sup>4)</sup> A. 408, 145 (1915).

Bei einzelnen Farbstoffen, z. B. dem Oenidin und Malvin, liess sich die methylierte Oxysäure nach der Spaltung mit 15-proz. Natronlauge direkt krystallisiert isolieren. In anderen Fällen hat es sich als zweckmässig erwiesen, die erhaltenen sauren, zunächst amorphen Abbauprodukte noch einer halbstündigen Nachbehandlung mit kochender Bariumhydroxydlösung zu unterziehen oder die Spaltung überhaupt mit Barytwasser auszuführen. Die Abtrennung reiner, krystallisierter Verbindungen wird dadurch häufig ausserordentlich erleichtert. Welche Rolle diese Barytnachbehandlung im Abbauprozess spielt, möchten wir nicht zu entscheiden versuchen; eine Seite ihrer Funktion ist klar: Polyoxycarbonsäuren mit benachbarten Hydroxylen, also Protocatechusäure und Gallussäure, ferner die aus ihnen in dem alkalischen Medium stets sich bildenden Oxydationsprodukte, werden durch Bariumhydroxyd niedergeschlagen, so dass andere Oxysäuren, welche diese Eigenschaft nicht haben, von ersteren getrennt werden können. Möglicherweise begünstigt Bariumhydroxyd ausserdem den Abbau der aliphatischen Seitenketten zum Carboxyl und damit grössere Einheitlichkeit der Endprodukte stärker als die Alkalilauge.

Mit diesem Spaltungsverfahren haben wir die im Nachstehenden beschriebenen Ergebnisse erzielt.

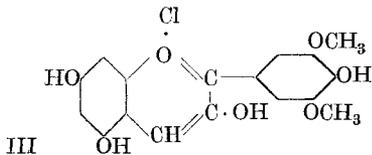
#### A. Der Weinfarbstoff. (Oenin.)

Dieser ist nach *Willstätter* und *Zollinger*<sup>1)</sup> ein Monoglucosid des Oenidins. Für letzteres haben die genannten Autoren eine der folgenden Formeln vorgeschlagen; sie sind auf zwei Beobachtungen basiert: auf

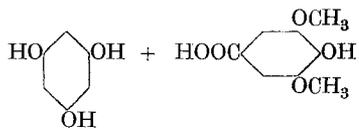


dem Umstand, dass die Alkalischmelze des Oenidins zu (methoxylfreiem) Phloroglucin führt, und andererseits auf dem negativen Ausfall der Eisenchloridreaktion beim Weinfarbstoff.

Weder die eine noch die andere Formulierung ist indessen zutreffend; der Hauptbestandteil des Oenidins hat die Konstitution III, denn wir erhielten aus Oenidin beim Kochen mit 15-proz. Natronlauge neben Phloroglucin in verhältnismässig guter Ausbeute Syringasäure.



Syringidin (Oenidin)



Syringasäure

<sup>1)</sup> A. 408, 83 (1915); A. 412, 195 (1917).

Betreffs der Einheitlichkeit des Weinfarbstoffs vgl. weiter unten.

Durch besondere Versuche haben wir uns ausserdem überzeugt, dass die 4-Methyläther-gallussäure und die 3,4-Dimethyläther-gallussäure weder durch Kochen mit verdünnter Natronlauge, noch mit Barytwasser in Syringasäure umgelagert werden.

Die weite Verbreitung des Delphinidin-dimethyläthers von der Konstitution III in Blüten und Beeren lässt es zweckmässig erscheinen, für diesen Farbstoff einen besondern, auf seine Konstitution hinweisenden Namen zu wählen; wir nennen ihn Syringidin.

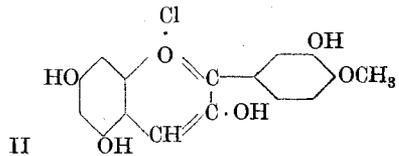
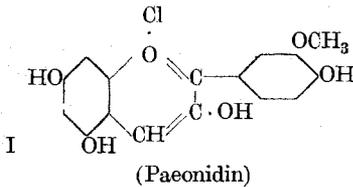
### B. Der Farbstoff der Cyclamenblüte. (Cyclamin.)

Der bisher noch unbekannte Farbstoff der Cyclamenblüten, über den wir im experimentellen Teil Einzelheiten mitteilen, ist ein Monoglucosid des Oenidins und daher mit dem Oenin isomer oder identisch. Über letzteren Punkt wird erst die Bestimmung der Stellung des Zuckerrestes sicheren Aufschluss bringen.

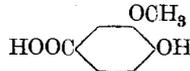
Die alkalische Zersetzung des Cyclamins führte zu Syringasäure, die Alkalischmelze liefert Phloroglucin.

### C. Der Farbstoff der Paeonie. (Paeonin.)

Willstätter und Nolan<sup>1)</sup>, welche den Paeonienfarbstoff untersuchten, erkannten Paeonidin als einen Monomethyläther des Cyanidins und schlossen aus dem Auftreten von Phloroglucin und eines methylhaltigen sauren Produktes in der Alkalischmelze (der OCH<sub>3</sub>-Gehalt schwankte je nach der Schmelztemperatur zwischen 0 und 8 %) für Paeonidin auf eine der beiden folgenden Formeln:



Von diesen kommt die erstere dem Paeonidin zu. Denn nach dem Kochen von Paeonin mit 10-proz. Natronlauge und Nachbehandlung mit heisser Barytlösung isolierten wir als saures Spaltprodukt in reinem und kristallisiertem Zustand Vanillinsäure



Nachtrag bei der Korrektur.

Seitdem die vorliegende Arbeit der Redaktion übergeben worden ist, sind uns zwei in allerletzter Zeit publizierte Abhandlungen bekannt geworden, welche sich ebenfalls mit der Konstitution des Paeonidins befassen. Die erste stammt von Th. J. Nolan, D. D. Pratt und Robert Robinson (Soc. 1926, 1968; C. 1926, II. 2597).

<sup>1)</sup> A. 408, 136 (1915).

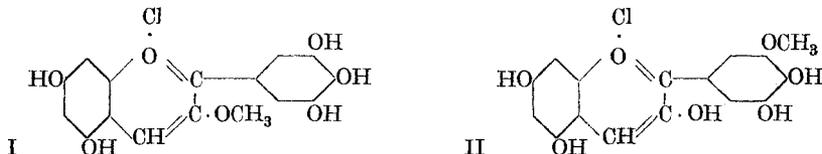
Diese Forscher haben unter Verwendung der *Robinson'schen* Anthocyanidinsynthese in kleiner Ausbeute einen Cyanidin-mono-methyläther der Konstitution I erhalten und sehen diesen als identisch mit dem Paeonidin an.

Die zweite Arbeit stammt von *Takeo Kataok* (C. 1926, II. 2730). Dieser Autor isolierte aus den Blüten einer Windenart — („Morning Glory“) — ein Anthocyanidin „Cyanilidin“ genannt, aus dem er Vanillinsäure abtrennen konnte, das er aber als verschieden von Paeonidin ansieht. Er legt daher dem Paeonidin Formel II, seinen Cyanilidin Formel I zu.

Unsere Untersuchung des Paeonidins zeigt, dass die Auffassung von *R. Robinson* und seinen Mitarbeitern über die Konstitution des Farbstoffes als die eines Cyanidin 3'-methyläthers (Formel I) zutrifft, während diejenige von *Takeo Kataok* unrichtig ist. Das „Cyanilidin“ aus den Blüten von Morning Glory muss mit Paeonidin identisch sein, und allfällige Unterschiede in Farbenreaktionen und dergl. können nur auf Beimischung anderer Farbstoffe beruhen.

#### D. Farbstoffe der Heidelbeere. („Myrtillin“.)

Am Heidelbeerfarbstoff, den *Willstätter* und *Zollinger*<sup>1)</sup> als Galactosid eines Monomethyl-delphinidins, des Myrtillidins, von der Struktur I oder II auffassen



hat die Fraktionierung zusammen mit der milden Alkalihydrolyse zu unerwarteten Ergebnissen geführt.

Die schöne Methode zur Isolierung der Anthocyane mittels der Pikrate, die *Willstätter* auffand, lässt sich vorteilhaft nicht nur zur Rohabscheidung, sondern besonders zur Reinigung und Entmischung von Anthocyanmengen verwenden. Während früher meistens die Chloride der Farbstoffe gereinigt und kristallisiert wurden, finden wir es in vielen Fällen vorteilhafter, die Untersuchung eines Anthocyan mit der häufig wiederholten Fraktionierung der Pikrate zu beginnen. Deren Eigenschaften, speziell die Löslichkeit, verändern sich während eines 10- bis 30-mal wiederholten Umkristallisierens oft sehr erheblich.

Als erstes Beispiel einer solchen Fraktionierung behandeln wir diejenige des Heidelbeerfarbstoffs.

Der Farbstoff wurde aus den ausgepressten Heidelbeerhäutchen in üblicher Weise mit methylalkoholischer Salzsäure ausgezogen und als Pikrat gefällt; dieses schied man durch Umkristallisieren aus Wasser in eine schwerer und eine leichter lösliche Fraktion. Letztere war methoxylfrei und lieferte in der Alkalischmelze neben Phloroglucin Gallussäure; sie besteht somit aus Glucosiden des Delphinidins, das auch durch saure Hydrolyse aus ihr gewonnen werden konnte.

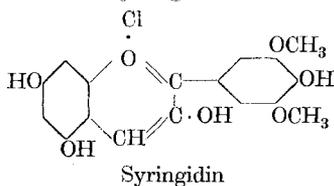
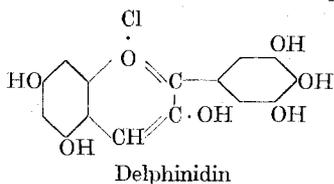
<sup>1)</sup> A. 408, 83 (1915); 412, 195 (1917).

Die schwerer lösliche Pikratfraktion des Heidelbeerfarbstoffs wies, ins Chlorid verwandelt, einen Methoxylgehalt von 3,0 % auf; nach sechsmaligem Umkrystallisieren des Pikrats aus Wasser stieg dieser auf 5,7 %  $\text{OCH}_3$  (immer im Farbstoffchlorid bestimmt), nach 12-maligem Umkrystallisieren auf 7,1 %, nach der 31. Krystallisation war er 7,7 %. Für einen Monomethyläther eines Delphinidinchlorid-mono-glucosids berechnen sich theoretisch 6,8 %  $\text{OCH}_3$ . Die Fraktionierung zeigt somit eindeutig, dass der Heidelbeerfarbstoff nicht einheitlich ist, sondern aus einer Mischung verschiedener Methylierungsstufen besteht.

Mit der fortschreitenden Krystallisation des Pikrats ändern sich dessen Eigenschaften erheblich; seine Wasserlöslichkeit wird viel geringer. Etwa von der 15. bis 20. Krystallisation an bleiben die Mutterlaugen, die anfangs stark dunkel sind, nach dem Auskrystallisieren des Pikrates hellrot, ein Zeichen, dass sie sehr wenig Farbstoff mehr enthalten. Auch die Farbe und die Krystallform der Pikrate verschieben sich; die schwerer löslichen Anteile sehen rot aus und krystallisieren in Nadeln, während die leicht löslichen dunkle Farbe zeigen und häufig eine breitere, z. T. Briefcouvert-artige Krystallform besitzen.

Die Chloride aus der methoxylfreien und der 7,7 %  $\text{OCH}_3$  enthaltenden Heidelbeerfarbstoff-fraktion zeigen deutliche Unterschiede gegen verschiedene Reagenzien (vgl. experimentellen Teil). Hier erwähnen wir bloss die Ferrichloridreaktion, die in Wasser beim methoxylfreien Produkt blauviolett, beim methoxylhaltigen (7,7 %  $\text{OCH}_3$ ) weinrot, ohne blaue Nuance, ausfällt und auf Zusatz von etwas mehr Ferrisalz wieder fast den ursprünglichen Ton annimmt. In Alkohol ruft Ferrichlorid beim methoxylfreien Farbstoff rein blaue, beim methoxylreichen violettrote Färbung hervor; letztere schlägt nach Zugabe von etwas mehr Eisensalz nach weinrot um.

Wie erwähnt, besteht der methoxylfreie Teil des Heidelbeerfarbstoffs aus Glucosiden des Delphinidins. Um über die Konstitution der methoxylhaltigen Komponente Aufschluss zu erhalten, haben wir die betreffenden Fraktionen dem Abbau mit verdünnter Natronlauge und verdünntem Barytwasser unterzogen. Schon aus Fraktionen mit einem Methoxylgehalt von 3,0 % wurde dabei neben Phloroglucin Syringasäure erhalten, aus methoxylreicheren wuchs die Ausbeute an dieser Verbindung. Der Heidelbeerfarbstoff ist daher eine Mischung von Zuckerderivaten des Delphinidins und Syringidins.



Ob auch noch ein Monomethyläther darin vorkommt lässt sich nicht entscheiden, ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich, da wir keiner entsprechenden Oxysäure begegnet sind.

Die Fraktionierung des Heidelbeerfarbstoff-pikrates zeigte, dass zwar wenige Krystallisationen genügen, um den Methoxylgehalt auf einen Wert zu bringen, der ungefähr einem Delphinidin-monomethylätherglucosid entsprechen würde, dass dann aber eine weitere Erhöhung des Methoxylgehaltes nur äusserst langsam, durch sehr häufiges Umkrystallisieren, zu erreichen ist; daher kommt es auch, dass die Präparate von *Willstätter* und *Zollinger* auf einen Monomethyläther stimmende Werte ergaben. Diese Erscheinung bedarf einer Erklärung. Es sieht so aus, wie wenn Syringidin und Delphinidin, bzw. deren Glucoside, in molekularem Verhältnis in eine festere Bindung treten können, vielleicht sich zu Molekelverbindungen vereinigen, jedenfalls aber durch einfaches Krystallisieren sehr schwer entmischbar sind. Ein synthetischer Versuch unterstützt diese Anschauung. Wir liessen Syringidin (aus Oenin) und Delphinidin durch Hydrolyse äquimolekularer Mengen der Anthocyane in derselben Lösung entstehen und erhielten dabei ein in schönen, dünnen, rotbraunen Nadeln scheinbar vollkommen homogen krystallisierendes Produkt, das in Aussehen, Lösungsfarbe, Krystallgestalt, Ferrichloridreaktion und Methoxylgehalt nicht von dem Anthocyanidin zu unterscheiden war, welches bei der sauren Spaltung einer methoxyl-reichen Heidelbeerfarbstoff-fraktion entsteht und von *Willstätter* und *Zollinger* „Myrtilidin“ genannt worden ist. (Die photographische Aufnahme der Krystalle folgt in der zweiten Abhandlung über Pflanzenfarbstoffe).

In derselben Richtung möchten wir die Tatsache deuten, dass der Methoxylgehalt des Weinfarbstoffs für einen Dimethyläther stets etwas zu niedrig ausfällt; *Willstätter* und *Zollinger* fanden für Oenidinchlorid 15,18 % und 13,59 % Methoxyl statt 16,91 %; unsere Werte weichen davon nicht stark ab. Auch der Cyclamenfarbstoff Cyclamin, ein mit Oenin identisches oder isomeres Oenin-glucosid, enthält etwas weniger Methoxyl als der Dimethyläther erfordert. In allen diesen Präparaten dürfte dem Dimethyläther Syringidin noch eine kleine Quantität Delphinidin, eventuell auch Delphinidin-monomethyläther, beigemischt sein.

Dafür sprechen ferner die Ferrichloridreaktionen; sie fallen bekanntlich nur bei solchen Anthocyanen positiv aus, die im Phenylrest zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthalten. Nun verändern wässrige Cyclamin- und Oeninlösungen ihren Ton auf Zusatz von etwas Ferrichlorid allerdings sehr wenig, immerhin tritt eine vorübergehende Farbvertiefung ein; in Alkohol fällt die Reaktion aber schon rotviolett aus. Die Heidelbeerfarbstoff-fraktion mit 7,7 %  $\text{OCH}_3$  nimmt in Wasser nach Zugabe von wenig Ferrichlorid weinrote, in Alkohol violettrote Farbe an; Fraktionen mit 6 %  $\text{OCH}_3$  färben sich violett,

bzw. blauviolett und Delphinidin zeigt rein blaue Nuance. Von methoxylreichsten bis methoxylfreien Farbstoff ist der Übergang der Farbtöne stetig, ohne jeden Sprung.

Der Heidelbeerfarbstoff ermangelt nicht nur in bezug auf die Anthocyanidinkomponente der Einheitlichkeit, auch in den Zuckerresten zeigen sich Unterschiede. Nach *Willstätter* und *Zollinger* wäre das „Myrtillin“ ein Monogalactosid. Und in der Tat findet man bei der Hydrolyse der methoxylfreien und methoxylarmen Heidelbeerfarbstofffraktionen Galactose, allerdings stets daneben auch Traubenzucker, der als Osazon isoliert worden ist. 20- und 30-mal umkristallisierter Heidelbeerfarbstoff enthielt dagegen keine Galactose mehr sondern lieferte die für ein Monoglucosid erforderliche Menge Glucose die durch Titration, Polarisation und Abscheidung des Osazons identifiziert worden ist. Auch in diesem Punkt nähern sich diese Farbstofffraktionen dem Oenin und Cyclamin.

Die Benennung der Heidelbeerfarbstoffe muss künftig den neu gewonnenen Erkenntnissen Rechnung tragen; der Name Myrtillin kann sehr wohl für den Gesamtfarbstoff beibehalten werden, sofern man mit dem Wort nicht eine Verbindung bestimmter Konstitution, sondern das den Heidelbeeren entstammende Farbstoffgemisch versteht. Dagegen ist die Bezeichnung Myrtillidin für die zuckerfreie Farbstoffkomponente nicht mehr am Platz; denn der Heidelbeerfarbstoff ist ein Gemisch von Galactosiden und Glucosiden des Syringidins und Delphinidins, wobei die Möglichkeit offen bleibt, dass auch noch ein Monomethyläther des Delphinidins darin vorkommt.

Die alte strittige Frage, ob Wein- und Heidelbeerfarbstoffe identisch sind oder nicht, die z. B. *Andree*, *R. Kayser* und *Andere*<sup>1)</sup> in bejahendem *H. W. Vogel*<sup>2)</sup>, sowie *Willstätter* und *Zollinger*<sup>3)</sup> in verneinendem Sinn beantwortet haben, endet in einem Kompromiss. Die beiden Farbstoffe zeigen, als Ganzes besehen, unzweifelhafte Differenzen, die aber mehr quantitativer als prinzipieller Art sind. Sie beruhen im wesentlichen auf einem anderen Mischungsverhältnis der Syringidin- und Delphinidin-komponente; dazu kommt ein gewisser Galactosegehalt des Heidelbeerfarbstoffs, der dem Oenin fehlt; ob in der Stellung der Zuckerreste ein Unterschied besteht, bleibt noch zu ermitteln.

#### E. Farbstoffe der schwarzen Malve. („Althaein“.)

*Willstätter* und *Martin*<sup>4)</sup>, welche den Farbstoff der schwarzen Malve untersuchten, erkannten dessen nahe Verwandtschaft mit dem „Myrtillin“. Das zuckerfreie Spaltstück des Althaeins sprachen sie mit demjenigen des Heidelbeerfarbstoffs (Myrtillidin) als identisch an. Diese Auffassung ist zutreffend, aber in dem Sinn, dass auch das

<sup>1)</sup> Vergl. bei *H. W. Vogel*, B. 21, 1746 (1888).

<sup>2)</sup> B. 8, 1246 (1875); 9, 1906 (1876); 21, 1746 (1888).

<sup>3)</sup> A. 408, 97 (1915).

<sup>4)</sup> A. 408, 110 (1915).

Anthocyan der schwarzen Malve aus einer Mischung von Monoglucosiden des Syringidins und Delphinidins besteht.

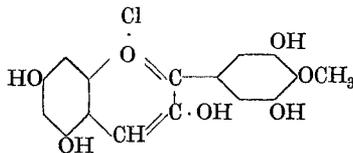
Wie beim Heidelbeerfarbstoff gelingt es auch beim Farbstoff aus *Althaea rosea* sehr leicht, ein Produkt abzutrennen, das den für einen Delphinidin-monomethyläther richtigen Methoxylgehalt aufweist und die von *Willstätter* und *Martin* beschriebenen Eigenschaften besitzt. Diese stöchiometrische Übereinstimmung der Methoxylwerte ist aber zufällig. Bei der gemässigten Alkali-Barythydrolyse erhält man als Spaltstück Syringasäure; es liegt daher eine Mischung (oder Molekelverbindung) von Monoglucosiden des Syringidins und Delphinidins, vielleicht mit solchen eines Delphinidin-monomethyläthers, vor.

Ob sich Heidelbeer- und Schwarze-Malvenfarbstoff durch die Stellung der Zuckergruppen unterscheiden oder auch in diesem Punkt übereinstimmen, bleibt weitem Untersuchungen vorbehalten.

F. *Der Farbstoff des wilden Weins.* (*Ampelopsis quinquefolia* Michx.)

Das Anthocyan der *Ampelopsis*-Beeren haben *Willstätter* und *Zollinger*<sup>1)</sup> untersucht; sie nennen es „Ampelopsin“, den zuckerfreien Farbstoff „Ampelopsidin“. Sie erkannten auch, dass Ampelopsidin, ein Monoglucosid, dem Weinfarbstoff sehr ähnlich ist, aber einen niedrigeren Methoxylgehalt als letzterer besitzt; er ist etwas höher als sich für einen Delphinidin-monomethyläther berechnet. Auch in der Ferrichloridreaktion besteht zwischen Oenidin und „Ampelopsidin“ ein Unterschied, indem die Farbe des Anthocyanidins des wilden Weins durch das Reagens gegen Violett verschoben wird, während Oenidin auf Ferrichloridzusatz bloss eine unbedeutende Farbvertiefung aufweist.

*Willstätter* und *Zollinger* ziehen aus diesen Beobachtungen die Schlussfolgerung: „Ampelopsidin ist hiernach von dem früher beschriebenen Myrtilidin und von dem Petunidin verschieden, deren Eisenchloridreaktion intensiv und rein blau ist. Der Hauptbestandteil des, so wie es bisher vorliegt, noch nicht einheitlichen Präparates, das eigentliche Ampelopsidin, ist ein neues Anthocyanidin, ein isomeres Monomethyl-delphinidin, dem wahrscheinlich die folgende Formel zukommt:



Die Abschwächung der Eisenchloridreaktion deutet auf Besetzung des mittleren Hydroxyls hin.“

Wir haben das Ampelopsin aus den Beeren von *Ampelopsis quinquefolia* als Pikrat isoliert und in dieser Form durch mehrmaliges

<sup>1)</sup> A. 412, 201 u. ff. (1917).

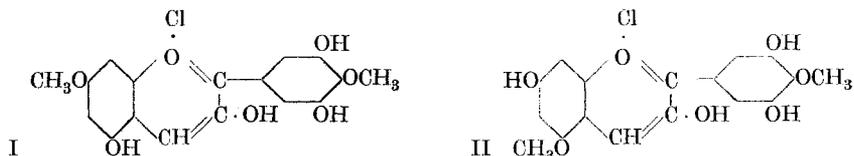
Umkrystallisieren gereinigt. Der Methoxylgehalt seines Chlorids ist ungefähr gleich gross wie derjenige des Oeninchlorids und betrug 10,6 %, während sich für ein Delphinidin-monomethyläther-glucosid 6,2 %, für ein Delphinidin-dimethyläther-glucosid 11,7 %  $\text{OCH}_3$  berechnen. Der Farbstoff unserer Ampelopsis-Beeren ist also nicht unerheblich methoxylreicher als der von *Willstätter* und *Zollinger* untersuchte, was sehr wahrscheinlich mit dem Standort der Pflanze oder anderen äusseren Bedingungen zusammenhängt.

Nicht nur im Methoxylgehalt, sondern auch in der Ferrichloridreaktion, dem Aussehen und der Schwerlöslichkeit des Pikrats in Wasser, im Umschlag der Farbstoffnuance bei Zusatz von Alkalien und in den übrigen Eigenschaften gleicht das Ampelopsin dem Weinfarbstoff der dunkelblauen Traube, dem Oenin. Dass diese grosse Ähnlichkeit keine zufällige ist, lehrte der *Abbau mit verdünnter Natronlauge, der Syringasäure ergab*. Wie der Weintraubenfarbstoff ist daher auch jener des wilden Weins eine Mischung von Syringidin-monoglucosid mit wenig Delphinidin-glucosid, in der möglicherweise kleine Mengen eines Delphinidin-monomethyläthers vorkommen können.

Auch hier werden spätere Untersuchungen zu erweisen haben, ob die Anordnung der Glucosereste in beiden Anthocyanen übereinstimmt oder verschieden ist.

#### G. Der Farbstoff der wilden Malve.

In den Blüten der wilden Malve (*Malva silvestris* L.) haben *Willstätter* und *Mieg*<sup>1)</sup> das Diglucosid eines Anthocyanidins, das sie Malvidin nannten, gefunden. Sie stellten für das Malvidin eine der beiden nachstehenden Formeln, von denen ihnen erstere wahrscheinlicher schien, zur Wahl auf:



Die Versuche, auf welchen diese Strukturformeln basiert sind waren folgende:

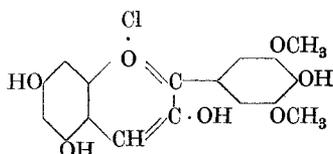
Aus der Alkalischemelze liessen sich wie in anderen analogen Fällen ein phenolischer und ein saurer Anteil, beide ölig und nicht krystallisiert, isolieren. Die phenolische Fraktion enthielt, wenn die Temperatur der Alkalischemelze  $140^\circ$  nicht überstieg, etwas Methoxy (8,3 % gegen 22,2 %, die sich für Phloroglucin-monomethyläther berechnen), woraus der Schluss gezogen wurde, dass Malvidin ein Methoxy im Benzolkern des Benzopyryliums enthält. Alkalischemelzen von  $200^\circ$  und  $250^\circ$  lieferten als phenolisches Spaltstück Phloroglucin.

<sup>1)</sup> A. 408, 122 (1915).

Das ölige, saure Spaltungsprodukt des Malvidins war ebenfalls methoxylhaltig. Obwohl die Substanz nicht krystallisierte, entsprach der Methylgehalt ungefähr der Theorie für den Monomethyläther der Gallussäure, „er schien sogar wider Erwarten noch etwas höher zu sein“ (17,77% gegen 16,86% der Theorie). Und da Malvidin keine Ferrichloridreaktion zeigt, hielten *Willstätter* und *Mieg* es für bewiesen, dass von den Hydroxylen der Pyrogallolgruppe das mittlere methyliert ist.

Wir verarbeiteten Malvenblüten, die wir wie die genannten Forscher von *E. Merck* bezogen. In der Isolierung des Farbstoffs schlossen wir uns im wesentlichen den *Willstätter*'schen Vorschriften an, führten allerdings die Reinigung des Malvins durch häufigeres Umkrystallisieren des Pikrates aus. Wir waren überrascht, nach der Spaltung des Malvins mit 15-proz. Natronlauge oder 15-proz. Barytwasser als saures Spaltstück Syringasäure zu finden. Ein phenolischer Anteil bildet sich unter diesen Zersetzungsbedingungen aus Malvin noch fast gar nicht; der betreffende Ätherextrakt hinterliess nur einen Hauch einer krystallinen Substanz, die nach der Krystallform Phloroglucin sein kann.

Nach den Ergebnissen unserer Spaltungen mit verdünnter Natronlauge oder mit Barytwasser ist es daher kaum zweifelhaft, dass auch im Malvidin die beiden Methoxylgruppen im Pyrogallolrest stehen, und ihm die Struktur



zukommt, also dieselbe wie der Delphinidin-dimethyläther-komponente des Weinfarbstoffs. Dies lässt es auch verständlich erscheinen, warum *Willstätter* und *Mieg* in der aus der Alkalischmelze des Malvidins isolierten sauren Komponente einen höheren Methoxylgehalt fanden als er sich für einen Gallussäure-monomethyläther berechnet.

Dass der phenolische Anteil, welcher sich aus einer bei tiefer Temperatur ausgeführten Alkalischmelze isolieren lässt, etwas methoxylhaltig gefunden wurde, spricht u. E. nicht gegen obige Strukturformel. Denn jenes ölige bzw. halb feste, amorphe Produkt, das als phenolischer Anteil bezeichnet wird, kann noch kleinere Mengen von nicht sauren Zersetzungsprodukten der Pyrogallolkomponente des Poryliums enthalten; die alkalischen Zersetzungen der Anthocyane verlaufen so wenig glatt, dass nur die Isolierung reiner Spaltprodukte einwandfreie Schlüsse auf die Konstitution zulässt.

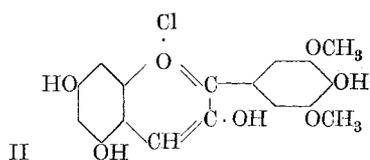
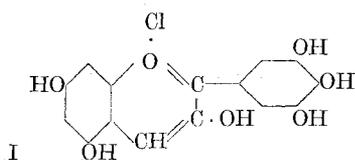
Nun zeigen das Anthocyanidin der blauen Traube („Oenin“) und dasjenige der Waldmalve aber doch unzweifelhafte Unterschiede, die *Willstätter* erkannt und hervorgehoben hat. Die erste Differenz liegt im Methoxylgehalt; während er beim Malvidin genau dem für einen Delphinidin-dimethyläther berechneten entspricht, ist er beim „Oenin“ 1 bis 3 % niedriger; letztere Tatsache haben wir oben durch eine Beimengung von methylnfreiem Delphinidin im Weinfarbstoff erklärt. Malvidin zeigt grössere Einheitlichkeit und scheint vollständig aus dem Delphinidin-dimethyläther obiger Konstitution zu bestehen.

Ein anderer Unterschied zwischen den zuckerfreien Farbstoffen des Weins und der wilden Malve betrifft deren Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, die beim Malvidin geringer ist. So löst sich nach *Willstätter* und *Mieg* Malvidin nur zu 0,0018 % in 7-proz. Schwefelsäure, Oenin dagegen in der gleichen Säure leicht<sup>1)</sup>. Die Löslichkeit unseres Oeninpräparates in 7-proz. Schwefelsäure betrug 0,23 %; sie ist u. E. nicht sehr bedeutend, immerhin doch viel höher als diejenige des Malvidins. Diese Differenzen beruhen aber nach unserem Dafürhalten auf der grösseren Einheitlichkeit des Anthocyanidins der wilden Malve; der inhomogenere Weinfarbstoff wird, wie andere Gemische, relativ leichter von den Lösungsmitteln aufgenommen. Der Beweis dafür lässt sich leicht erbringen. Wir krystallisierten Oenin dreimal aus 7-proz. Schwefelsäure um; die erste Mutterlauge war tief dunkelbraun gefärbt, die zweite viel heller, die dritte hellrot. Die in Schwefelsäure leicht löslichen Oeninbestandteile waren somit durch das Umkrystallisieren weitgehend entfernt worden und die Löslichkeit des gereinigten Oeninsulfats in 7-proz. Schwefelsäure betrug jetzt nach weiterem zweimaligen Ausschütteln mit 7-proz. Schwefelsäure auch nur noch 0,0025 %. Sie war also durch die Reinigung um ca. das 100-fache zurückgegangen und von der gleichen Grössenordnung wie diejenige des „Malvidins“ geworden. Hand in Hand damit war auch der Methoxylgehalt des Oenidins aus der Weintraube gestiegen; statt 13 bis 13,5 %, dem Methoxylgehalt vor der Schwefelsäurereinigung, fanden wir ihn jetzt 15,3 %, während sich für ein reines Delphinidin-dimethylätherchlorid 16,9 % theoretisch berechnen lassen.

Das Anthocyanidin der wilden Malve ist nach allem ein sehr einheitlicher Delphinidin-dimethyläther (Syringidin) von der oben mitgeteilten Konstitution, homogener als alle anderen bisher untersuchten natürlichen Delphinidinäther.

Die zuckerfreien Anthocyanidine der Waldmalve, des Weins, der Cyclamen, von *Ampelopsis*, der Heidelbeeren und der schwarzen Malve unterscheiden sich lediglich durch andere Mischungsverhältnisse des Delphinidins I und Delphinidin-dimethyläthers II (Syringidin).

<sup>1)</sup> A. 408, 101, 133 (1915).

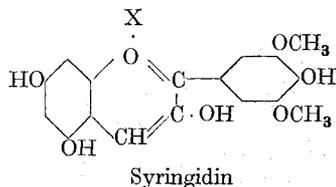
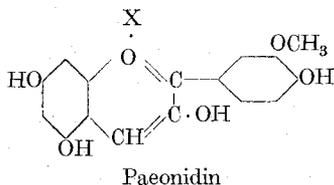


Im Anthocyanidin der wilden Malve liegt reiner Delphinidin-dimethyläther vor. Im Farbstoff der Weintraube, der Ampelopsisbeere und der Cyclamenblüten überwiegt der Delphinidin-dimethyläther noch stark, der hier ca. 80 bis 90 % der ganzen Mischung ausmacht. Im Anthocyanidin der Heidelbeeren und schwarzen Malven ist seine Menge beträchtlich niedriger (ca. 50 % oder etwas weniger). In ihnen tritt das methoxylfreie Delphinidin stärker hervor.

Ein kontinuierlicher Übergang im Mischungsverhältnis dieser beiden Farbstoffkomponenten zieht sich also über zahlreiche Blüten- und Beerenfarbstoffe hin.

#### *Zur Verbreitung methylierter Anthocyanidine.*

Wie die vorausgegangenen Ausführungen zeigten, sind unter den methylierten Anthocyanidinen, welche zahlreichen Blumen- und Beerenfarbstoffen zu Grunde liegen, bisher nur zwei verschiedene Typen, Paeonidin und Syringidin

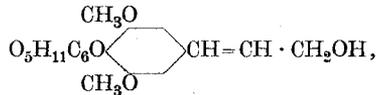


gefunden worden. Der Vereinfachung, die sich damit gegenüber früheren Ansichten ergibt, steht aber auf der anderen Seite eine ausserordentliche Komplizierung der tatsächlichen Verhältnisse gegenüber, indem auf dem Gebiet der Blüten- und Beerenfarbstoffe Gemische verschiedener Farbstoffkomponenten eine viel grössere Rolle spielen als man dies bisher wusste<sup>1)</sup>. Das häufig beobachtete gleichzeitige Auftreten von unmethyliertem und methyliertem Anthocyanidin in derselben Pflanze erinnert an analoge Erscheinungen im Alkaloidreich, wo man längst daran gewöhnt ist, Methylderivat und Norverbindung nebeneinander anzutreffen.

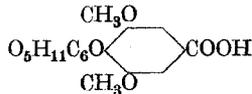
Bemerkenswert ist die grosse Verbreitung des Syringidins unter den Anthocyanen; von ihm leiten sich, soweit man bisher weiss, die Farbstoffe der wilden Malve, des Weins, der Cyclamen, der Heidelbeeren, der schwarzen Malve, des wilden Weins, wahrscheinlich auch

<sup>1)</sup> In der Sommeraster haben schon *Willstätter* und *Burdick* zwei verschiedene Anthocyane entdeckt, A. 412, 149 (1917).

derjenige der Blüten von *Muscari racemosum* ab<sup>1)</sup>. Wir haben die Vermutung, dass auch der Farbstoff der violetten Petunie, das Petunin, dazu gehört<sup>2)</sup>. Syringidin enthält die Atomgruppierung der Syringasäure, die im Pflanzenreich recht häufig zu sein scheint. Schon lange bekannt ist das Syringin,



das Glucosid des Syringinens, das in vielen Oleaceen (*Olea L.*, *Syringa L.*, *Ligustrum L.*, *Fraxinus L.*) vorkommt, aber auch in manchen anderen Pflanzen (z. B. *Robinia*) nicht fehlt. Aus *Robinia*rinde wurde des ferneren Gluco-syringasäure



von *Power* isoliert<sup>3)</sup>. Trotzdem ist es fraglich, ob zwischen diesen Syringasäurederivaten und den Syringidinfarbstoffen genetische Beziehungen bestehen; in den schwarzen Ligusterbeeren fanden wir beispielsweise kein Syringidin-glucosid, obwohl die Pflanze Syringin enthält.

In diesem Zusammenhang sei auch an das Vorkommen des Pyrogallol-dimethyläthers  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^1(\text{OH})^2(\text{OCH}_3)^3$ , sowie methyl- und propyl-homologer Verbindungen im Buchen- und Birkenholztee erinnert.

Schliesslich möchten wir, an die Resultate vorliegender Untersuchung anknüpfend, noch eine Bemerkung allgemeinerer Natur anfügen. Viele Anthocyane und Anthocyanidine sind Beispiele dafür, wie Naturstoffe, trotz hervorragender Krystallisationsfähigkeit und scheinbarer Einheitlichkeit, Mischungen (eventuell Molekelverbindungen) verschiedener Komponenten darstellen. Die Inhomogenität komplizierter gebauter pflanzlicher und tierischer Stoffe ist sehr wahrscheinlich viel allgemeiner, als man dies früher annahm; z. B. auch bei den Gerbstoffen der Tanninklasse hat die systematische Fraktionierung zur Aufdeckung einer sehr beträchtlichen Inhomogenität geführt<sup>4)</sup>. Die Lecithine konnten als Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerin-phosphorsäurederivaten erkannt werden<sup>5)</sup>. Noch viel weniger als bei den relativ einfachen Anthocyanen kann man die Krystallisationsfähigkeit und die scheinbar konstante analytische Zusammensetzung bei Proteinen und ähnlichen Verbindungen

1) Die Untersuchung des Farbstoffs konnte wegen der Schwierigkeiten in der Beschaffung des Blütenmaterials noch nicht beendet werden.

2) Dies soll noch geprüft werden.

3) *Pharm. Journ.* (4) **37**, 117 (1913).

4) *P. Karrer, Harry R. Salomon, J. Payer*, *Helv.* **6**, 3 (1923).

5) *Helv.* **9**, 3 (1926).

als Beweis für deren Einheitlichkeit ausrufen; dies zu betonen scheint gerade heute besonders notwendig, wo aus der analytischen Zusammensetzung derartiger Naturstoffe vielfach Formeln abgeleitet werden, deren ausserordentliche, nach oben kaum begrenzte Grösse die schwersten Bedenken wachruft.

Die vorliegende Untersuchung wurde grösstenteils durch Mittel ermöglicht, welche uns die *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* zur Verfügung stellte. Wir sprechen dieser Stiftung dafür unseren verbindlichsten Dank aus.

### Experimenteller Teil.

#### A. Der Farbstoff der blauen Weintraube.

##### *Isolierung des Farbstoffs.*

Als Ausgangsmaterial dienten uns südfranzösische blaue Trauben. Bei der Isolierung des Farbstoffs folgten wir mit einigen Abweichungen der Vorschrift von *Willstätter* und *Zollinger*. Die Pressrückstände von 40 kg Trauben, die ein Gewicht von 2,7 kg hatten, wurden mit 3,5 Liter 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure drei Stunden zur Extraktion stehen gelassen, hierauf abgenutscht und mit ca. 2,5 Liter 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen. Aus den vereinigten Filtraten fällten wir durch Zusatz des dreifachen Volumens Äther den Farbstoff aus. Zwei Stunden später goss man die überstehende Flüssigkeit von der noch ziemlich dünnflüssigen Farbstoffschicht ab, nahm letztere nochmals in Methylalkohol auf und fällte erneut mit Äther. Der ausfallende harzige Niederschlag enthielt ausser dem Farbstoff viel Beimengungen. Er wurde mit 500 cm<sup>3</sup> 40° warmem Wasser angerührt, wobei sich ein beträchtlicher Teil der Verunreinigungen nicht löste. Das davon befreite Filtrat versetzten wir mit einer heiss konzentrierten Pikrinsäurelösung ( $\frac{1}{5}$  des Gesamtvolumens). Das Oenin-pikrat fällt rasch in roten Flocken aus, ist aber noch sehr unrein. Nach dem Abnutschen und Trocknen wurde es daher in 8-proz. methylalkoholischer Salzsäure aufgenommen, von Ungelöstem filtriert, und im Filtrat das Farbstoffchlorid mit Äther ausgefällt.

Dieses rohe Oenin-chlorid nahmen wir erneut in Wasser auf und fällten das Pikrat durch Pikrinsäurezusatz aus. Es wurde hierauf viermal aus kochendem Wasser umkrystallisiert und dabei in schönen, roten Nadeln erhalten. Ausbeute 4 gr. Es ist nicht nur in kaltem, sondern auch in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Das bei 100° und 12 mm über Phosphorpentoxyd getrocknete Oenin-pikrat ergab gegenüber der Theorie einen etwas zu tiefen Methoxylgehalt, eine Erscheinung, die *Willstätter* und *Zollinger* schon am Oenidin-chlorid beobachtet hatten und die im theoretischen Teil diskutiert worden ist.

0,005610 gr Substanz gaben 0,003365 gr AgJ  
 $C_{29}H_{27}O_{19}N_3$  Ber.  $OCH_3$  8,57% Gef.  $OCH_3$  7,92%.

*Alkalische Spaltung des Oenins.*

1,0 gr Oenin-chlorid wurde in 15 cm<sup>3</sup> 12-proz. Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit im Wasserstoffstrom 2 Stunden lang gekocht. Hierauf liess man erkalten, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrierte und schüttelte mit Äther aus. Den ätherischen Extrakt haben wir mehrere Mal mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und erneut mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen dieses Ätherauszugs bleibt ein Öl zurück, welches beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser krystallin wird. Diesen Krystallbrei nutschte man ab und krystallisiert die Substanz unter Zusatz von etwas Tierkohle aus kochendem Wasser um. Ausbeute 0,11 gr. Die Verbindung bildet weisse Nadelchen, löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser; ihre wässrige Lösung wird durch Ferrichlorid bräunlichgelb gefärbt. Smp. nach vorgängigem Sintern bei 203°, Mischschmelzpunkt mit Syringasäure 203°. Auch die Methoxylbestimmung bewies, dass reine Syringasäure vorliegt (Ber. OCH<sub>3</sub> 31,31, Gef. OCH<sub>3</sub> 31,45).

Die mit Bicarbonat ausgeschüttelte ätherische Lösung hinterliess eine geringe Menge eines bräunlichen Rückstandes (ca. 0,2 gr), auf dessen Untersuchung wir in einer späteren Mitteilung eingehen zu können hoffen.

Statt am zuckerhaltigen Oenin-chlorid kann der Abbau mit verdünntem Alkali auch am Oeninidin vorgenommen werden; er führt in gleicher Weise zu Syringasäure und lässt daneben Phloroglucin entstehen.

B. Farbstoff der Cyclamenblüten. (Cyclamin.)

*Isolierung des Farbstoffs.*

Die von den Kelchen befreiten Blütenblätter von 1700 dunkelroten Cyclamenblüten (*Cyclamen persicum* Mill.), deren Frischgewicht 1250 gr betrug, wurden im Vakuum bei gelinder Wärme (50 bis 60°) getrocknet, wobei das Gewicht auf 130 gr zurückging.

130 gr des getrockneten und gepulverten Materials wurden mit 430 cm<sup>3</sup> 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen und einen Tag lang zur Extraktion stehen gelassen; hierauf nutschte man ab, wäscht den Nutschenrückstand fünfmal mit 80 cm<sup>3</sup> 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure, und fällt im Filtrat durch Zusatz des dreifachen Volumens Äther den Farbstoff aus. Nach einer Stunde wird die überstehende, wenig gefärbte ätherisch-alkoholische Lösung abgegossen, der rohe Farbstoff nochmals mit Äther gewaschen und hierauf mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen. Durch Filtration trennt man die rote Lösung von einem nicht sehr bedeutenden Rückstand und versetzt das Filtrat mit gesättigter Pikrinsäurelösung. Hierbei scheidet sich das Cyclamin-pikrat, das selbst in heissem Wasser recht schwer löslich ist, sofort aus. Ausbeute 2,8 gr.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser bildet das Cyclamin-pikrat rote, lange, feine Nadeln, die sich in allen Eigenschaften dem Oenin-pikrat ähnlich verhalten.

Cyclamin ist, wie Oenin, ein Monoglucosid des Oenidins, mit Oenin vielleicht sogar identisch.

Analyse des Pikrats:

0,008940 gr Subst. gaben 0,015900 gr CO<sub>2</sub> und 0,003485 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 48,18	H 3,77%
(721,2)	Gef. „ 48,52	„ 4,28%

### *Hydrolyse des Cyclamins.*

0,408 gr fein pulverisiertes Cyclamin-pikrat werden mit 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure übergossen und drei Minuten lang gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich das Oenin-chlorid in dunkelbraunen, breiten Nadeln und Prismen aus. Wir haben es nach dem Erkalten abgenutscht und mit wenig 20-proz. Salzsäure ausgewaschen.

Die Substanz verhält sich in allen Punkten wie das Anthocyanidin der blauen Trauben. Sie enthält lufttrocken etwa 1 Mol Wasser (*Willstätter* und *Zollinger* fanden an dem aus Oenin dargestellten Oenin-chlorid 1½ Mol H<sub>2</sub>O), löst sich in Methylalkohol leicht, in verdünnter Salzsäure (3 %) sehr schwer. Ihre wässrige Lösung verändert die Farbe auf Zusatz von etwas Ferrichlorid sehr wenig, immerhin wird sie etwas tiefer; mehr Ferrisalz zerstört den Farbstoff. In alkoholischer Lösung bewirkt Ferrichlorid eine leichte Verschiebung der roten Farbe nach violettrot.

Analyse des lufttrockenen Präparates

0,0402 gr Subst. verloren beim Trocknen (100° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 0,0019 gr

0,009570 gr Subst. gaben 0,018550 gr CO<sub>2</sub> und 0,003690 gr H<sub>2</sub>O

0,00640 gr Subst. gaben 0,00630 gr AgJ (Methoxylbestimmung)

C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> Cl · H <sub>2</sub> O	Ber. C 53,05	H 4,45%	OCH <sub>3</sub> 16,12%	H <sub>2</sub> O 4,7%
	Gef. „ 52,88	„ 4,31%	„ 13,0%	„ 4,7%

Analyse der bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum getrockneten Substanz

C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> Cl	Ber. C 55,66	H 4,12%
	Gef. „ 55,05	„ 4,3 %

Das salzsaure Filtrat, aus welchem das Oenin-chlorid ausgefallen war, erschien hellrot gefärbt. Es wurde mit Wasser verdünnt und mit viel festem Natriumbicarbonat vorsichtig versetzt, dass seine Reaktion nur noch schwach sauer war. Hierauf füllte man die Lösung mit Wasser genau auf 100 cm<sup>3</sup> auf und benützte sie einerseits für die polarimetrische, andererseits für die titrimetrische Zuckerbestimmung.

Polarisation:  $\alpha_D = + 0,09^\circ$  (2 dm). Somit Glucosegehalt der ganzen Flüssigkeit 86,4 mgr Titration: 10 cm<sup>3</sup> Lösung enthielten, nach *Bertrand* bestimmt, 8,8 mgr Glucose.

C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	Ber. Glucose 24,8%
(721,2)	Gef. Glucose 21,2% (polarimetrisch); 21,5% (titrimetrisch)

Die Zuckerbestimmung lässt erkennen, dass der Farbstoff der Cyclamen wie der des Weins ein Monoglucosid ist und die Überein-

stimmung der polarimetrisch und titrimetrisch ermittelten Werte beweist, dass es sich beim Zucker um d-Glucose handelt.

#### *Abbau des Cyclamins mit verdünnter Natronlauge.*

Wir gingen bei der Spaltung des Cyclamenfarbstoffs vom Chlorid aus, das wir aus dem reinen krystallisierten Pikrat durch Lösen in 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther bereiteten. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge mussten wir auf Krystallisation des Chlorids verzichten.

0,65 gr Cyclamin-chlorid wurden mit einer Lösung von 1,3 gr festem Natriumhydroxyd in 8 cm<sup>3</sup> Wasser während 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit säuerten wir sie mit Schwefelsäure an und zogen sie mit Äther aus. Den ätherischen Extrakt schüttelte man wiederholt mit kleinen Mengen einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung durch, stellte hierauf diese Bicarbonatauszüge sauer und schüttelte sie erneut mit Äther aus. Diese letzteren Ätherauszüge hinterliessen nach dem Verdunsten einen Rückstand, der beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser krystallin wurde und sich leicht abnutschen und mit Wasser auswaschen liess. Ausbeute 0,08 gr. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser zeigten die weissen Nadelchen alle Eigenschaften der Syringasäure. Smp. 203° (nach vorgängigem Sintern), Mischschmelzpunkt mit Syringasäure 203°. Die Ausbeute entspricht 30 bis 33 % der theoretisch möglichen.

Die phenolische Komponente des Cyclamins lässt sich reichlicher nach gelinder Alkalischemelze des Farbstoffs (70-proz. Natronlauge, Temperatur 220 bis 250°, Schmelzzeit 8 Minuten) isolieren. Wie beim Weinfarbstoff besteht sie aus Phloroglucin.

#### C. Über den Abbau des Paeonienfarbstoffes. (Paeonin.)

Die Isolierung des Paeonins geschah nach der Vorschrift *Willstätter* und *Nolan*<sup>1)</sup>; nach dem Umkrystallisieren aus 0,5-n. Salzsäure bildete das Paeonin-chlorid schöne, einheitlich aussehende braunrote Nadeln.

Für den Abbau wurden 2,4 gr mit 3,2 gr Natriumhydroxyd und 20 cm<sup>3</sup> Wasser während 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Die hierauf angesäuerte Lösung gab beim Ausäthern reichlich Substanz an diesen ab. Wir verdampften den Äther, nahmen den öligen Rückstand in Wasser auf, fügten 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Barythydratlösung hinzu und kochten die Flüssigkeit eine Stunde im Wasserstoffstrom. Hier auf säuerten wir sie mit Salzsäure an, zogen mit Äther aus, und schüttelten den ätherischen Extrakt mehrmals mit wenigen Kubikzentimeter konzentrierter Natriumbicarbonatlösung durch. Dieser bicarbonatalkalische Auszug gab, nachdem er sauer gemacht worden

<sup>1)</sup> A. 408, 136 (1915).

war, an Äther eine Carbonsäure ab, die nach dem Verdunsten des Äthers und Anreiben des Rückstandes mit sehr wenig Wasser krystallin wurde.

Wir krystallisierten sie aus wenig kochendem Wasser unter Tierkohlezusatz um, und erhielten sie dabei in farblosen Nadeln. Diese schmolzen bei 205°. Der Mischschmelzpunkt mit Vanillinsäure lag ebenfalls bei 205°. (Smp. der Isovanillinsäure 250°.) Eine Methoxylbestimmung führte zu dem für Vanillinsäure richtigen Wert.

0,003260 gr Subst. gaben 0,004620 gr AgJ.

Ber.  $\text{OCH}_3$  18,45%

Gef. „ 18,70%

Statt des Glucosids Paeonin kann auch Paeonidin in derselben Weise mit verdünnter Natronlauge und Barytwasser zu Vanillinsäure (und Phloroglucin) abgebaut werden.

#### D. Farbstoffe der Heidelbeeren.

##### *Isolierung und Fraktionierung.*

Die Trester von 40 kg Heidelbeeren, deren Gewicht 1,8 kg betrug, wurden ohne vorgängiges Trocknen mit 3 Liter 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen und darin 3 Stunden liegen gelassen. Hierauf brachte man die Masse auf die Nutsche, wusch den Nutschenrückstand mit 2 Liter 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure nach und fällte in den vereinigten Filtraten den rohen Farbstoff durch Zusatz des vier- bis fünffachen Volumens Äther aus. Die extrahierten Trester liefern bei einem zweiten Auszug mit methylalkoholischer Säure noch weitere Farbstoffmengen.

Die Rohfällungen lösten wir nochmals in Methylalkohol und schlugen den Farbstoff erneut mit Äther nieder. Hierauf wurde er in 500 cm<sup>3</sup> heissem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und mit 200 cm<sup>3</sup> heiss-konzentrierter Pikrinsäurelösung versetzt. Schon während des Abkühlens der Lösung begann das Farbstoffpikrat auszukrystallisieren. Nachdem die Flüssigkeit Zimmertemperatur angenommen hatte, nutschten wir die Pikratfällung ab (bezeichnet Fraktion 2) und stellten die Mutterlauge in den Eisschrank. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte hatte sich aus ihr eine weitere, leichter lösliche Pikratfraktion ausgeschieden, die wir 3-mal aus heissem Wasser umkrystallisierten (Fraktion 1).

*Untersuchung der Fraktion 1* (leichter lösliches Farbstoffpikrat). Das mehrmals umkrystallisierte Farbstoffpikrat erschien unter dem Mikroskop in häufig zu Drusen verwachsenen Nadeln und Spiessen. Es war in kochendem Wasser leicht, in kaltem noch beträchtlich löslich und erwies sich als völlig methoxylfrei.

Durch Lösen in methylalkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther gewannen wir daraus das Chlorid. Dieses gab nach dem Trocknen im Vakuum (12 mm) bei 95° die folgenden Analysenwerte:

0,008470 gr	Subst. gaben	0,01566 gr	CO <sub>2</sub> und	0,00343 gr	H <sub>2</sub> O
0,007060 gr	Subst. gaben	0,013010 gr	CO <sub>2</sub> und	0,00279 gr	H <sub>2</sub> O
0,015780 gr	Subst. gaben	0,00428 gr	AgCl.		
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>12</sub> Cl (500,6)	Ber. C	50,33	H	4,23	Cl 7,09%
(Delphinidin-mono- glucosid)	Gef. „	50,44; 50,27	„	4,53; 4,42	„ 6,71%

Nach dem Ergebnis dieser Analyse, sowie der Alkalischmelze dieses Produktes, die zu Phloroglucin und Gallussäure führte, liegt ein Delphinidin-monoglucosid oder eine Mischung von solchen isomeren Monoglucosiden vor.

Dass letzteres zutrifft, zeigte die saure Hydrolyse des Produktes. Wir lösten 0,600 gr methoxylfreies Chlorid des Heidelbeerfarbstoffs in 9 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, fügten 24 cm<sup>3</sup> 25-proz. wässrige Salzsäure hinzu und kochten 2½ Minuten. Nach dem Erkalten war eine reichliche Menge Delphinidin-chlorid in krystallinen Aggregaten ausgefallen. Sie wurde abgenutscht, das Filtrat zur Entfernung des in Lösung gehaltenen Farbstoffs mit Amylalkohol, nachher zur Beseitigung des letzteren mit Äther ausgeschüttelt. Es diente nach dem Auffüllen auf 90 cm<sup>3</sup> zur titrimetrischen und polarimetrischen Zuckerbestimmung.

5 cm<sup>3</sup> der Lösung reduzierten nach *Bertrand* 17,35 mgr Cu, enthielten somit 8,5 mgr Glucose oder 9 mgr Galactose. Die Titration zeigte demnach in der gesamten Flüssigkeit 0,153 gr bzw. 0,162 gr Hexose an, während sich aus 0,6 gr eines Delphinidin-monoglucosids im Maximum 0,216 gr Hexose bilden können.

Die Drehung der Zuckerlösung im 1 dm-Rohr befug  $\alpha_D = +0,11^\circ$ , woraus sich 0,1236 gr Galactose oder 0,1902 gr Glucose berechnen. Der titrimetrisch ermittelte Wert liegt also gerade zwischen denjenigen, welche sich aus der Polarisation ergeben, wenn man deren Berechnung einmal die spezifische Drehung der Galactose, das andere mal jene der Glucose zugrunde legt; dies sowohl wie der Umstand, dass die schwerer löslichen Fraktionen des Heidelbeerfarbstoffs ausschliesslich Glucose führen, machen es sehr wahrscheinlich, dass in diesem methoxylfreien Anteil Glucoside und Galactoside des Delphinidins enthalten sind.

Die Galactose schieden wir aus unserer Zuckerlösung direkt als Methyl-phenyl-hydrason ab. Zu diesem Zweck neutralisierten wir 30 cm<sup>3</sup> der Flüssigkeit mit fester Soda und gaben hierauf einige Tropfen Eisessig, sowie 0,5 gr Methyl-phenylhydrazin hinzu. Innerhalb 3 Stunden krystallisierte eine — allerdings geringe Menge — des Galactose-phenylmethylhydrazons in farblosen Nadelchen aus, das nach dem Trocknen bei 182° schmolz, und nach dem Umkrystallisieren den richtigen Smp. von 188° aufwies.

*Untersuchung der Fraktion 2.* Die ca. 30 gr betragende Myrtillin-pikratfraktion 2 besass, im Farbstoffchlorid bestimmt, einen Methoxylgehalt von 3,05 %. Wir krystallisierten sie noch 6-mal aus Wasser

um. Ihr Gewicht war dann auf 25 gr zurückgegangen. Sie bestand aus langen, braunen, vielfach breiten Nadeln und Nadelbüscheln, die einen kupferfarbigen Metallglanz besaßen. Einen kleineren Teil verwandelten wir mittels methyalkoholischer Salzsäure und Fälln mit Äther in das Chlorid. Dieses führte, bei 95 ° und 12 mm über Phosphor-pentoxyd getrocknet, zu folgenden Analysenzahlen:

0,00571 gr Subst. gaben 0,00247 gr AgJ (Methoxylbest.)  
 0,01236 gr Subst. gaben 0,003295 gr AgCl  
 Gef. OCH<sub>3</sub> 5,71% Cl 6,60%

Hierauf wurde das 6-mal umkrystallisierte Farbstoffpikrat weiteren 6 Krystallisationen aus heissem Wasser unterworfen. Um der Dissociation des Salzes entgegenzuwirken, setzten wir der Flüssigkeit, aus welcher das Umlösen geschah, stets etwas Pikrinsäure zu. Das aus dem 12-mal umkrystallisierten Pikrat hergestellte Farbstoffchlorid ergab bei der Methoxylbestimmung:

0,00536 gr Subst. gaben 0,002880 gr AgJ  
 0,009390 gr Subst. gaben 0,005100 gr AgJ  
 Gef. OCH<sub>3</sub> 7,10; 7,17%

Für ein Delphinidin-monomethyläther-monoglucosid berechnen sich 6,3 % OCH<sub>3</sub>.

Das 12-mal umkrystallisierte Myrtillin-pikrat (Gewicht noch 14 gr) wurde jetzt weiteren 19 Krystallisationen aus Pikrinsäure-haltigem Wasser unterworfen. In dem Mass, als es einheitlicher wurde, nahm seine Schwerlöslichkeit zu. Während die Farbe der Mutterlauge bis gegen die 20. Krystallisation jeweilen tief rotbraun blieb, erschien sie nach den weiteren Krystallisationen hell braunrot. Pikrat-Ausbeute nach der 31. Krystallisation noch 4 gr. Auch das Aussehen des 31-mal umgelösten festen Farbstoffpikrates, sowie seine Lösungsfarbe sind röter, weniger nach braunrot spielend, als diejenigen der methoxyl-ärmeren Fraktionen.

Verglichen mit dem Methoxylgehalt des 12-mal umkrystallisierten Produktes war derjenige des 31-mal umgelösten nur sehr wenig erhöht. Am Farbstoffchlorid, das in üblicher Weise aus dem Pikrat gewonnen wurde, fanden wir:

0,007000 gr Subst. gaben 0,004090 gr AgJ (Methoxylbest.)  
 Gef. OCH<sub>3</sub> 7,7%

#### *Saure Verseifung der 31-mal umkrystallisierten Myrtillinfraktion.*

Wir verwandten dazu 0,315 gr des Chlorids, lösten diese in 5 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, fügten 12 cm<sup>3</sup> 25-proz. wässrige Salzsäure hinzu und hielten die Flüssigkeit 2½ Minuten im Sieden. Schon während des Kochens krystallisiert das zuckerfreie Farbstoffchlorid in prachtvollen, langen, einheitlich aussehenden Nadeln aus, die unter dem Mikroskop rotbraun erscheinen. Sie werden nach dem Erkalten abgenutscht und mit etwas verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Ausbeute 0,21 gr exsiccatorrockenes Produkt.

Das schwach hellrot gefärbte Filtrat wird zur Entfernung von Farbstoffresten mit Amylalkohol, hernach mit Äther ausgeschüttelt, neutralisiert und hierauf auf 30 cm<sup>3</sup> eingestellt. Es diente zur polarimetrischen und titrimetrischen Zuckerbestimmung.

$\alpha_D = + 0,15^\circ$  ( $l = 1$  dm), entsprechend 86,7 mgr Glucose

5 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit reduzierten 29,88 mgr Cu (Methode *Bertrand*), 14,85 mgr Glucose entsprechend. Der titrimetrisch ermittelte Zuckergehalt der ganzen Lösung beträgt demnach 89,10 mgr.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> O <sub>12</sub> Cl	Gef.
C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> Cl . . . . .	68,51%	66,66%
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> polarimetrisch . . . . .	34,9 %	27,4 %
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> titrimetrisch . . . . .	34,9 %	28,3 %

Schon die gute Übereinstimmung in den titrimetrischen und polarimetrischen Zuckerwerten, die sich unter Einsatz der Glucosekonstanten in die Berechnungen ergibt, weist darauf hin, dass diese schwerst lösliche Heidelbeerfarbstofffraktion Glucose, keine Galactose enthält. Davon überzeugten wir uns des weiteren dadurch, dass wir die restlichen 25 cm<sup>3</sup> der Zuckerpflanzung mit einigen Tropfen Eisessig und Methylphenylhydrazin versetzten und sie 12 Stunden stehen ließen. Dabei schied sich keine Spur des schwer löslichen Galactosemethylphenylhydrazons aus. Hierauf gab man zur Flüssigkeit salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat und kochte sie 1 Stunde auf dem Wasserbad. Schon während des Erhitzens, besonders nach dem Abkühlen, schied sich ein Osazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol den Smp. 204° besaß, mit Glucosazon gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigte und daher mit diesem zweifellos identisch war.

Der Zucker der methoxyreichsten Myrtillinfraktionen ist also Glucose.

*Abbau des Heidelbeerfarbstoffs mit Natronlauge und Baryt.*

Zur Spaltung diente eine Myrtillinchloridfraktion, die nur 3,5 % Methoxyl enthielt.

2 gr des Farbstoffs wurden mit 5 gr Natronlauge und 30 cm<sup>3</sup> Wasser 2 Stunden lang im Wasserstoffstrom gekocht. Nach dem Abkühlen stellte man die Lösung sauer, ätherte sie wiederholt aus und verdampfte den ätherischen Extrakt. Den Rückstand nahmen wir mit einer Lösung von 4 gr krystallisiertem Bariumhydroxyd in 25 cm<sup>3</sup> Wasser auf, erhitzen die Flüssigkeit ½ Stunde im Wasserstoffstrom zum Sieden und entzogen ihr dann, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden war die Reaktionsprodukte mit Äther. Zur Trennung phenolischer Bestandteile von Carbonsäuren schüttelt man den ätherischen Auszug mit einigen Kubikzentimeter gesättigter Bicarbonatlösung durch. Aus dieser wässrig-alkalischen Lösung werden nach dem Ansäuern die sauren Verbindungen mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des äthe

rischen Extraktes bleibt ein Rückstand, der beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser krystallisiert. Die abgenutzte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Substanz wog 0,07 gr. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schmolz sie nach vorgängigem Sintern bei 203° und wies, mit Syringasäure gemischt, keine Schmelzpunktdifferenz auf. Auch ihr ganzes übriges Verhalten, z. B. die Gelbfärbung ihrer wässerigen Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid, stimmt mit Syringasäure völlig überein.

Die ätherische Lösung, der die sauren Bestandteile mit Natriumbicarbonat entzogen worden waren, hinterliess beim Verdampfen etwas Phloroglucin (erkannt durch Krystallgestalt, Schmelzpunkt und Ferrichloridreaktion).

Die methoxylreicheren Myrtillin-chloridfraktionen liefern, in derselben Art durch verdünnte Natronlauge und Baryt zersetzt, ebenfalls Syringasäure; die Ausbeute daran war etwas grösser als in dem vorbeschriebenen Versuch. Sie sind demnach alle Mischungen von Syringidin-glucosiden mit solchen des Delphinidins, eventuell auch eines Delphinidin-monomethyläthers.

*Vergleich der methoxylfreien und methoxylreichsten Heidelbeerfarbstoff-Fraktionen.*

Verglichen wurden die Farbstoffchloride (Myrtillin-chloride), von denen wir je 5 mgr in 5 cm<sup>3</sup> Wasser bezw. Alkohol lösten.

Reagenz	Methoxylfreie Fraktion in Wasser	Methoxylreiche Fraktion aus 31 Mal umkryst. Pikrat in Wasser
Lösungsfarbe	braunrot beim Erhitzen aufhellend	rot, weniger nach braunrot- spielend, beim Erhitzen auf- hellend
Zusatz eines Tropfens Soda- lösung	Farbenumschlag nach violett- blau, auf mehr Sodazusatz rotstichig blau	Farbenumschlag nach violett- blau, auf mehr Sodazusatz Nuance beständig.
Zusatz eines Tropfens verd. Natronlauge	Farbenumschlag nach blau schnell verblassend	Farbenumschlag nach blau, beständiger
Zusatz von Natriumacetat	Farbenumschlag nach rotviolett	Farbenumschlag nach rot- violett
Ferrichlorid	Farbenumschlag nach violettblau	Farbenumschlag nach wein- rot, auf Zusatz von etwas mehr Ferrichlorid Wiederherstellung der ursprünglichen Farbe

	Methoxylfreie Fraktion in Alkohol	Methoxyreiche Fraktion in Alkohol
Ferrichlorid	rein blau, bei Zusatz von mehr $\text{FeCl}_3$ Farbe nur wenig (nach grünblau) verändert	violettrot, bei Zusatz von mehr $\text{FeCl}_3$ Verschiebung des Farbtones nach weinrot, nach noch mehr $\text{FeCl}_3$ -Zusatz verblassend.

E. Farbstoffe der schwarzen Malvenblüten. (*Althaea rosea*.)

*Isolierung, Beschreibung, Säurespaltung.*

Bei der Rohabscheidung des Anthocyans der schwarzen Malve folgten wir im wesentlichen der Vorschrift von *Willstätter* und *Martin*<sup>1)</sup>. Als Ausgangsmaterial dienten die getrockneten käuflichen Blüten. Sie wurden in üblicher Art mit 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure extrahiert, der Farbstoff aus dem Extrakt mit Äther niedergeschlagen, hierauf in Wasser gelöst und durch Pikrinsäurezusatz als Pikrat gefällt. Zur Abtrennung mitausgefallener anorganischer Pikrate behandelten wir das Rohprodukt mit 3-n. methylalkoholischer Säure, wodurch das Althaein als Chlorid in Lösung ging, während anorganische Beimengungen zurückblieben. Das aus dem Methylalkohol mit Äther wieder niedergeschlagene Farbstoffchlorid wurde jetzt erneut in das Pikrat verwandelt und letzteres 4-mal aus Wasser (mit etwas Pikrinsäurezusatz) umkrystallisiert. In diesem Reinheitsgrad bildete es schöne, rote Nadeln, die unter dem Mikroskop je nach ihrer Dicke rotbraun bis braun erschienen.

Die Verbindung oder das aus dem Pikrat mit methylalkoholischer Salzsäure bereitete Chlorid liefern bei der sauren Hydrolyse das zuckerfreie Anthocyanidin-chlorid direkt in prachtvoll krystallisierter Form. Wir lösten z. B. 1,0 gr getrocknetes Althaein-pikrat in 15 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser, gaben 15 cm<sup>3</sup> 40-proz. Salzsäure zu und kochten die Flüssigkeit während 3 Minuten. Schon in der Hitze, vollständiger beim Erkalten, krystallisiert das Chlorid des zuckerfreien Farbstoffs in ziemlich langen, teilweise zu Drusen verwachsenen Nadeln aus, die im Mikroskop braune Farbe zeigen und in allen Eigenschaften mit dem von *Willstätter* und *Martin* beschriebenen „Althaeidin-chlorid“ übereinstimmen. Ausbeute des abgenutzten, mit verdünnter Salzsäure und Äther ausgewaschenen und getrockneten Präparates 0,377 gr.

Die salzsaure Mutterlauge wurde zur Entfernung der gelösten Pikrinsäure (gefunden 0,22 gr) ausgeäthert, hierauf eine kleine Menge von zurückgebliebenem Farbstoff (0,04 gr) mit Amylalkohol ausgezogen, der gelöste Amylalkohol mit Äther entfernt, und die so ge-

<sup>1)</sup> A. 408, 110 (1915).

reiniigte Zuckerlösung für die Bestimmung des Kohlenhydrates verwendet.

Analyse des im Vakuum bei 90° über Phosphorpentoxyd getrockneten Anthocyanidin-chlorids aus *Althaea rosea* („Althaeidin-chlorid“)

0,01002 gr Subst. gaben 0,02006 gr CO<sub>2</sub> und 0,003680 gr H<sub>2</sub>O  
 0,01585 gr Subst. gaben 0,00575 gr AgCl  
 0,005285 gr Subst. gaben 0,003390 gr AgJ (Methoxylbest.)

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>Cl Ber. C 54,45 H 3,71 Cl 10,0 OCH<sub>3</sub> 8,7%  
 (Delphinidin-chl.-monomethyläther) Gef. „ 54,62 „ 4,11 „ 8,97 „ 8,47%

Wie ersichtlich, hat das Präparat während des Trocknens, wie dies bei solchen Anthocyan-chloriden häufig der Fall ist, etwas Chlor verloren. Es ist daher zweckmässig, die Analysendaten auf chlorfreie Base (Delphinidin-monomethyläther-base) umzurechnen. Dabei findet man

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>Cl Ber. C 60,5 H 4,1 OCH<sub>3</sub> 9,7%  
 Gef. „ 60,0 „ 4,47 „ 9,3%

Die Analysen des zuckerfreien Farbstoffchlorids aus *Althaea rosea* stimmen demnach, wie die s. Z. von *Willstätter* und *Martin* ausgeführten, befriedigend auf einen Monomethyläther des Delphinidin-chlorids. Dass die Substanz trotzdem eine andere Zusammensetzung hat, zeigt der weiter unten beschriebene Abbau mit Alkalien.

Der zuckerhaltige Farbstoff besteht aus Monoglucosiden. 1 gr Pikrat eines Delphinidin-monomethyläther-glucosids muss bei der Spaltung mit Salzsäure theoretisch liefern:

Pikrinsäure . . . . . 0,32 gr  
 Delphinidin-monomethyläther-chlorid . . . 0,49 gr  
 Zucker (Hexose) . . . . . 0,25 gr

In unserer Hydrolyse isolierten, bzw. bestimmten wir:

Pikrinsäure . . . . . 0,22 gr  
 Anthocyanidin-chlorid . . . . . 0,417 gr  
 Zucker titrimetrisch (als Glucose) . . . . 0,178 gr  
 Zucker polarimetrisch (als Glucose) . . . 0,182 gr

Die Übereinstimmung des titrimetrisch und polarimetrisch ermittelten Zuckerwertes bei Zugrundelegung der Glucosekonstanten für die Berechnung, lässt erkennen, dass der Farbstoff der schwarzen Malve Traubenzucker (1 Mol) enthält. Die weitere Bestätigung gab die Isolierung des Osazons, das in allen Eigenschaften mit Glucosazon übereinstimmte (Smp. 204°) und mit diesem gemischt keine Schmelzpunktsdepression aufwies.

*Abbau des Farbstoffs mit Natronlauge und Barytwasser.*

Für den Abbau verwendeten wir in einem Versuch das Chlorid des zuckerhaltigen Farbstoffs („Althaein-chlorid“), in einem zweiten das zuckerfreie Anthocyanidin-chlorid.

Z. B. wurden 1,3 gr der letzteren, schön krystallisierten Verbindung mit 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Natronlauge aufgenommen und im Wasser-

stoffstrom 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten säuerten wir die Flüssigkeit an, ätherten sie aus, verdampften den Äther und erhitzen den Rückstand mit 15 cm<sup>3</sup> 10-proz. Barytlösung weitere 2 Stunden im Wasserstoffstrom zum Sieden. Nachdem diese Flüssigkeit kalt geworden war, wurde sie durch Abnutschen von ausgeschiedenen unlöslichen Niederschlägen getrennt, hierauf mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Dem Äther entzog man mittels konzentrierter Natriumbicarbonatlösung die vorhandenen Carbonsäuren und führte letztere nach dem Ansäuern des Bicarbonatextraktes in Äther über. Dieser Äther hinterliess nach dem Verdunsten einen Rückstand, der beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser sofort krystallin wurde. Ausbeute 0,07 gr (gewaschen und getrocknet). Das Produkt erschien nach dem Umkrystallisieren aus wenig kochendem Wasser (Tierkohle) in schneeweissen Nadeln. Seine wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid bräunlichgelb. Smp. 203°, (von 195° ab Sintern), Mischschmelzpunkt mit Syringasäure (203°), sowie die Methoxylbestimmung liessen keinen Zweifel, dass ein Abbauprodukt des Schwarze-Malven-farbstoffs Syringasäure ist.

0,00449 gr Subst. gaben 0,01063 gr AgJ

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> Ber. OCH<sub>3</sub> 31,31% Gef. OCH<sub>3</sub> 31,28%

Nach den Erfahrungen beim Cyclamenfarbstoff, wo aus 0,65 gr Cyclamin (Delphinidin-dimethyläther-glucosid) 0,08 gr Syringasäure, das heisst ca. 30 % der Theorie, isoliert worden sind, dürfte auch die aus dem Farbstoff der schwarzen Malve nach analog durchgeführter Alkalisplaltung erhaltene Syringasäureausbeute nur ca.  $\frac{3}{10}$  der darin vorgebildeten betragen haben. Wenn, wie es im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde, Althaein aus einem ungefähr äquimolekularen Gemisch bzw. einer Molekelverbindung von Delphinidin-glucosid und Syringidin-glucosid besteht, so würden aus den zum alkalischen Abbau benützten 1,3 gr zuckerfreien Farbstoff maximal 0,35 gr Syringasäure gebildet werden können. Die isolierten 0,07 gr betragen ca. 20 % dieser Menge.

Die ätherische Lösung, welcher mit Bicarbonat die Syringasäure entzogen worden war, hinterliess nach dem Verdunsten einen krystallinen Rückstand, der aus Äther und Ligroin umkrystallisiert wurde. Er war methoxyfrei, und gab die für Phloroglucin charakteristischen Reaktionen. Es liegt daher dieses Phenol vor. — Auch wenn das zuckerhaltige „Althaein“ für die alkalische Spaltung als Ausgangsmaterial diente, wurde neben Syringasäure Phloroglucin erhalten.

#### F. Farbstoff von *Ampelopsis Quinquefolia*.

##### *Isolierung, Beschreibung.*

3,4 kgr Beeren von *Ampelopsis quinquefolia* wurden zwischen Filtrierpapier unter einer Walze zerquetscht und die ziemlich trockenen Häutchen gesammelt. Ihr Gewicht betrug 362 gr. Nachdem sie mit

einem Hackmesser etwas zerkleinert worden waren, legten wir sie in 500 cm<sup>3</sup> 2-proz. methylalkoholische Salzsäure und liessen sie 4 Stunden darin liegen. Hierauf wurde abgenutscht, der Rückstand mit Methylalkohol nachgewaschen und aus dem Filtrat das Farbstoffchlorid mit dem 4- bis 5-fachen Volumen Äther gefällt. Den harzigen Rückstand nahm man in ca. 140 cm<sup>3</sup> heissem Wasser auf und fügte dieser Lösung eine solche von 5 gr Pikrinsäure in kochendem Wasser zu. Das rohe Farbstoffpikrat fällt schnell aus; es ist bereits krystallisiert, aber noch stark verunreinigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, wird es rein, in langen roten Nadelchen erhalten. Ausbeute 3,15 gr.

Durch Auflösen des krystallisierten Pikrates in ca. 9-proz. methylalkoholischer Salzsäure und Fällern mit Äther gewinnt man das Ampelopsin-chlorid. Beim Kochen dieses Chlorids mit 20-proz. Salzsäure fällt schon in der Hitze das Chlorid des zuckerfreien Farbstoffs in Nadeln schön krystallisiert aus.

Methoxylbestimmung im Ampelopsin-chlorid:

0,006840 gr Subst. gaben 0,005500 gr AgJ.

Gef. OCH<sub>3</sub> 10,63%

Methoxylbestimmung im Ampelopsidin-chlorid:

0,008650 gr Subst. gaben 0,008570 gr AgJ

Gef. OCH<sub>3</sub> 13,09% (Berech. für Delphinidin-dimethyläther-chlorid OCH<sub>3</sub> 16,9%).

Die wässrige Lösung unseres Ampelopsin-chlorids verhielt sich gegen Ferrichlorid wie eine solche des Oenins: sie wird vorübergehend etwas tiefer weinrot, auf Zusatz von etwas mehr Eisensalz nimmt die Farbe die ursprüngliche Nuance an. In Alkohol verursacht Ferrichlorid eine Nuancenänderung nach violettrot.

#### *Abbau von Ampelopsin mit verd. Natronlauge.*

1,34 gr Ampelopsin-chlorid werden in einer Lösung von 3 gr Natriumhydroxyd in 16 cm<sup>3</sup> Wasser während 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Nach dem Erkalten säuert man an, äthert aus, extrahiert den Äther mit gesättigter Bicarbonatlösung und entzieht letzterer die in Lösung gegangenen sauren Anteile durch Ansäuern und nachfolgendes Ausschütteln mit Äther. Der letztere Ätherextrakt hinterlässt nach dem Verdampfen einen öligen Rückstand, der beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser krystallin wird. Die Krystalle, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wogen 54 mgr. Sie wurden aus kochendem Wasser mit Tierkohlezusatz umkrystallisiert, wobei die Verbindung in schneeweissen Nadeln herauskam. Sie besitzt alle Eigenschaften der Syringasäure. Smp. 203°. Mischschmelzpunkt mit Syringasäure 203°.

Der mit Bicarbonat ausgezogene Äther hinterliess nach dem Verdampfen einen sehr geringen Rückstand, der nicht näher untersucht werden konnte.

G. Farbstoff der wilden Malve.

*Isolierung, Abbau.*

Die Isolierung des Malvins geschah in der von *Willstätter* und *Mieg* angegebenen Weise mittels des Pikrates. Zur Reinigung lösten wir letzteres in 9-proz. methylalkoholischer Salzsäure, fällten nach der Filtration der Lösung das Chlorid mittels Äther aus, verwandelten letzteres erneut ins Pikrat und krystallisierten dieses mehrmals (5-mal) aus Pikrinsäure-haltigem Wasser um.

Hierauf führten wir das Malvin aus dem Pikrat erneut in Chlorid über; nach dem Trocknen bei 100° und 12 mm besass es folgenden Methoxylgehalt:

0,007650 gr Subst. gaben 0,005380 gr AgJ  
 $C_{29}H_{35}O_{17}Cl$  Ber.  $OCH_3$  8,98% Gef. 9,29%

*Abbau mit Barytwasser.* 1,26 gr Malvin-chlorid wurden mit einer Lösung von 6 gr krystallisiertem Barythydrat in 40 cm<sup>3</sup> Wasser während 3 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Dann säuerte man die Lösung mit Salzsäure an, schüttelte sie mit Äther aus, entzog dem Äther die sauren Bestandteile mittels Bicarbonat und zog diese nach dem Ansäuern der Bicarbonatlösung wieder in Äther. Beim Verdunsten dieser Ätherlösung blieb das saure Spaltprodukt des Malvins direkt krystallisiert zurück. Es wurde mit wenig Wasser angerieben, abgenutscht, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,032 gr, d. i. 9% der theoretisch möglichen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser (Tierkohle!) schmolz die in feinen weissen Nadelchen krystallisierte Säure bei 203° und gab mit Syringasäure keine Schmelzpunktsdepression. Es liegt in ihr somit diese Verbindung vor.

Der mit Bicarbonat extrahierte ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten sehr wenig eines teilweise öligen Produktes, in welchem sich aber nach mehrstündigem Stehen, besonders nach vorherigem Zusatz eines Tropfens Wasser, spiessige und Farnkrautblätterförmige Krystalle bildeten (Beobachtung unter dem Mikroskop). Ihr Habitus entspricht demjenigen von Phloroglucinkrystallen; es ist demnach kaum zu bezweifeln, dass aus Malvin schon unter den angegebenen milden Bedingungen alkalischer Verseifung etwas Phloroglucin entsteht. Dessen Menge ist allerdings noch sehr klein; sie schien uns ein wenig grösser, wenn der Abbau des Malvins statt mit Barytwasser mit 18-proz. Natronlauge vorgenommen wurde. Auch in diesem letzteren Fall trat als saures Spaltstück Syringasäure auf.

*Vergleich von „Oenidin“ und „Malvidin“.*

Da sich Oenidin nach *Willstätter* und *Zollinger* in 7-proz. Schwefelsäure leicht, Malvidin sehr schwer löst (0,0018 %), stellten wir folgende Versuche an:

0,25 gr Oenidin-chlorid (aus blauen Trauben) wurden 3-mal aus je 5 cm<sup>3</sup> 7-proz. Schwefelsäure umkrystallisiert, wobei man die Lösungen zwecks möglichst vollständiger Krystallisation zweckmässig je 12 bis 15 Stunden stehen lässt. Die erste Mutterlauge war dunkel braunrot und enthielt, kolorimetrisch bestimmt, 0,23 % Farbstoff. Die Farbe der zweiten Mutterlauge erschien viel heller, die der dritten hellrot. Das Farbstoffsulfat wurde hierauf noch 2-mal je 2 Stunden mit 25 cm<sup>3</sup> 7-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und hierauf zur Löslichkeitsbestimmung 12 Stunden mit 25 cm<sup>3</sup> 7-proz. Schwefelsäure geschüttelt und digeriert. Es war nachher sehr wenig gefärbt und enthielt nach der kolorimetrischen Bestimmung nur 0,0025 % Oenidin gelöst.

Aus diesen Reinigungs- und Lösungs-Versuchen geht somit hervor, dass Oenidin zwar einen kleinen Anteil leicht an 7-proz. Schwefelsäure abgibt, der so gereinigte Farbstoff aber in der verdünnten Schwefelsäure kaum eine grössere Löslichkeit als Malvidin besitzt.

Methoxylbestimmung des gereinigten, in Schwefelsäure schwer löslichen Chlorids (aus dem oben beschriebenen Sulfat dargestellt).

0,00553 gr Subst. gaben 0,00640 gr AgJ  
Ber. OCH<sub>3</sub> 16,9% Gef. OCH<sub>3</sub> 15,30%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

### Konstitution und Farbe XIII<sup>1)</sup>.

#### Zur Frage nach der Konstitution der Triphenylmethan-farbstoffe

von F. Kehrmann, Henri Goldstein und Anton von Salis<sup>2)</sup>.

(4. XII. 26.)

Vor zwei Jahren<sup>3)</sup> hat der eine von uns die Gründe zusammengefasst, welche zugunsten der Annahme parachinoider Konstitution der Triphenylmethan-Farbbasen und -Salze geltend gemacht werden können.

Wir haben nun, unter Mitwirkung von *A. v. Salis*, festgestellt, dass die optischen Eigenschaften dieser Farbstoffe denjenigen der Indamine und Indophenole durchaus parallel gehen. Dieser Parallelismus grenzt in einigen Fällen analoger Zusammensetzung von Vertretern beider Körperklassen nahe an Identität.

Will man beide Körperklassen vergleichen, so müssen die Farbstoffe der Fuchsin- und Aurin-Gruppe mit je drei Amid- oder Wasser-

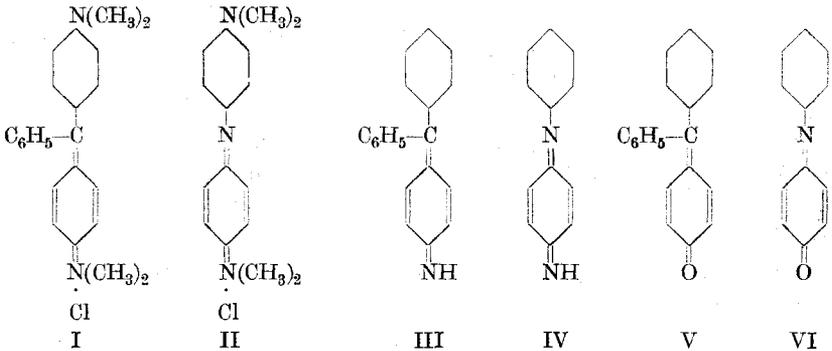
<sup>1)</sup> NB. Die No. XIII entspricht der neuen Numerierung der Artikel „Konstitution und Farbe“ in Band IV meiner ges. Abhandlungen.

<sup>2)</sup> Teilweiser Auszug aus der Dissertation von *A. von Salis*, Lausanne, Oktober 1926.

<sup>3)</sup> Helv. 7, 1057 (1924).

Resten ausscheiden, da es keine analogen Indamine und Indophenole gibt, respektive geben kann.

Hingegen sind, bei Annahme parachinoider Konstitution, die Farbkörper der Malachitgrün-Reihe (*Doebners Violett* bis *Benzaurin*) mit den Indaminen und Indophenolen direkt vergleichbar, wie es folgende Formeln des Malachitgrüns I und des *Bindschedler'schen* Grüns II zeigen.



Die zentrale Gruppe  $\text{=C-C}_6\text{H}_5$  ist im *Bindschedler-Grün* durch den dreiwertigen  $\text{=N}$  ersetzt.

Derselbe Unterschied besteht zwischen *Doebner-Violett* und Indamin, ferner zwischen *Benzaurin* und Indophenol.

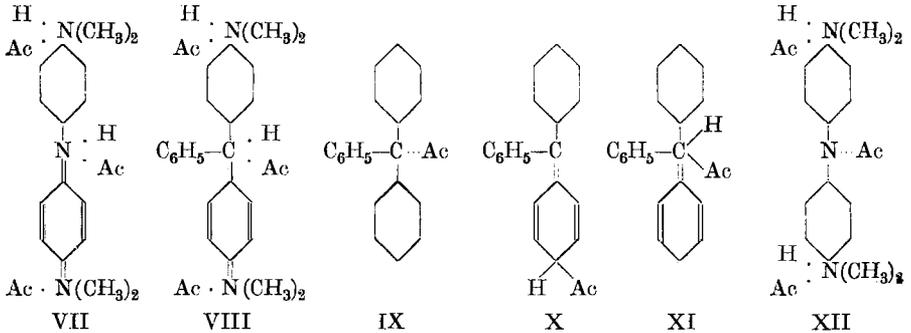
Auch die Körper der Fuchsimonium- und Fuchson-Gruppe (F. III und V) mit nur einem Substituenten können mit den Stammkörpern der Indamine und Indophenole, dem Phenyl-chinon-diimin und Phenyl-chinonimin (F. IV und VI) direkt verglichen werden.

I. *Vergleichung des Malachitgrüns mit dem Bindschedler-Grün.* Beide Farbstoffe geben mit Säuren drei Salzreihen, und zwar je ein grünes einsäuriges, ein orangefarbenes zweisäuriges und ein gelbes dreisäuriges Salz. Die entsprechenden Absorptionsspektren (Tabelle I) zeigen nahe beieinanderliegende Maxima. Die grüne Farbe des einsäurigen und die gelbe Farbe des dreisäurigen *Bindschedler-Grüns* sind im Verhältnis zu den entsprechenden des Malachitgrüns etwas nach dem roten Ende des Spektrums verschoben, hingegen verhalten sich die Farben der zweisäurigen Salze umgekehrt, indem hier das Orange des Malachitgrüns deutlich röter wie dasjenige des *Bindschedler-Grüns* ist. Die optische Ähnlichkeit beider Farbstoffe ist ungefähr von der gleichen Grössenordnung, wie diejenige zweier Homologen derselben Farbstoffklasse, ein Umstand, der eindringlich auf ähnliche Konstitution beider Körper hinweist. Während es nun aber leicht ist, bei Annahme parachinoider Konstitution die ein- und zweisäurigen Salze analog zu formulieren (vergleiche die betreffenden Formeln in der Tabelle) stösst die übereinstimmende Formulierung der dreisäurigen Salze auf sehr grosse

Tabelle I.

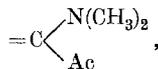
<p>Bindschedlers Grün einsäuriges Salz</p>		<p>Lösung des Perchlorats in Alkohol + 3 Tropfen konz. HCl blau-grün</p>
<p>Malachitgrün einsäuriges Salz</p>		<p>Lösung des Perchlorats in Alkohol + 3 Tropfen konz. HCl grün-blau</p>
<p>Bindschedlers Grün zweisäuriges Salz</p>		<p>Lösung des Perchlorats in konz. HCl orange</p>
<p>Malachitgrün zweisäuriges Salz</p>		<p>Lösung des Perchlorats in konz. HCl orange-rot</p>
<p>Bindschedlers Grün dreisäuriges Salz</p>		<p>Lösung des Perchlorats in rauch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dicke Schicht: orange dünne Schicht: gelb</p>
<p>Malachitgrün dreisäuriges Salz</p>		<p>Lösung des Perchlorats in rauch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dicke Schicht: gelb-orange dünne Schicht: grün-gelb</p>

Schwierigkeiten. Die Existenz des dreisäurigen *Bindschedler*-Grüns lässt sich zwar ohne weiteres durch die Hypothese der Salzbildung aller drei Stickstoffatome erklären (F. VII). Will man nun aber eine analoge Formel für das dreisäurige Malachitgrün aufstellen, so erhält man ein ungesättigtes sechswertiges Zentral-Kohlenstoffatom an derselben Stelle, wo im *Bindschedler*-Grün ein ungesättigtes fünfwertiges Stickstoffatom erscheint (F. VIII).



Nun entspricht aber, wie früher<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist, das dreisäurige Salz des Malachitgrüns optisch vollkommen dem ein-säurigen Carboniumsalz des Triphenyl-carbinols, für welches nach *v. Baeyer* die Formel IX, nach *Kehrmann* und nach *Gomberg* die Formel X in Betracht zu ziehen ist. Will man letzteres Salz analog F. VIII konstruieren, so erhält man F. XI, d. h. eine Formel mit einem sechswertigen und einem zweiwertigen ungesättigten Kohlenstoffatom. Um daher den Boden nicht unter den Füßen zu verlieren, wird es vielleicht besser sein, wenn man daran festhält, dass das Malachitgrün beim Übergang vom zweisäurigen zum dreisäurigen Salz aus dem Imonium- in den Carbonium-Zustand übergeht<sup>2)</sup>. Nimmt man nun aber beim *Bindschedler*-Grün eine entsprechende Konstitutionsänderung beim Übergang vom zweisäurigen ins dreisäurige Salz an, so erhält man die wieder sehr merkwürdige Formel XII, entsprechend der *v. Baeyer*'schen Carboniumformel der Triphenylmethylsalze.

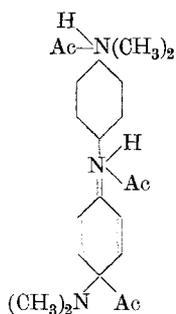
Als letzter Ausweg bliebe noch eine Formulierung des dreisäurigen *Bindschedler*-Grüns (F. XII a) entsprechend der von den einen von uns früher diskutierten chinoiden Carboniumformel des Malachitgrüns (XII b), allein diese Formeln enthalten beide die sehr unwahrscheinliche getrennte Bindung eines Säurerestes und einer Dimethylamidogruppe an den Kohlenstoff



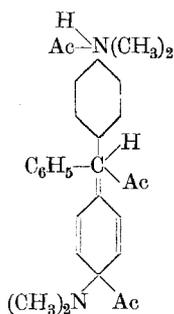
<sup>1)</sup> B. 51, 915 (1918).

<sup>2)</sup> Helv. 7, 1057 (1924).

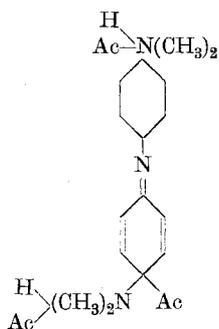
ganz abgesehen davon, dass wir hier beim Malachitgrün wieder nicht um den sechswertigen ungesättigten Kohlenstoff, entsprechend dem zentralen Imonium-Stickstoff im *Bindschedler*-Grün, herunkommen, wenn wir nicht für beide Farbstoffe die ebenfalls nicht gerade wahrscheinlichen Formeln XIIc und XII d in Betracht ziehen wollen.



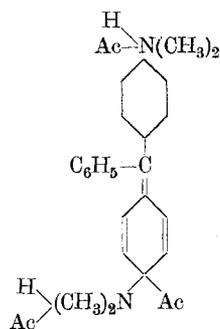
XIIa



XIIb



XIIc



XII d

Man wird demnach vorläufig wohl noch auf den Versuch verzichten müssen, die dreisäurigen Salze des *Bindschedler*'schen Grüns und des Malachitgrüns valenzchemisch analog zu formulieren und für sie einstweilen jeweils die chinoide Formel VII für dreisäuriges *Bindschedler*-Grün und eine der Carboniumformeln für dreisäuriges Malachitgrün zu Recht bestehen lassen, und zwar so lange, bis es auf Grund neuer Erkenntnis besser möglich sein wird, tatsächlich bestehende Analogien auch durch analoge Formeln zum Ausdruck zu bringen.

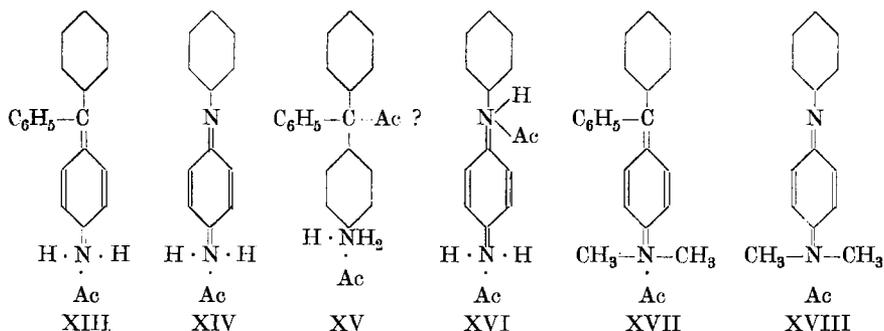
II. *Vergleich des Doebner'schen Violetts mit dem Indamin.* Leider konnten hier nur die einsäurigen Salze miteinander verglichen werden, da die mehrsäurigen des Indamins wegen sehr geringer Beständigkeit bisher nicht in den Lösungen festgehalten werden konnten.

Die subjektiven Farben beider einsäurigen Salze zeigen ähnliche Beziehungen, wie diejenigen der Tetramethylderivate, insofern das Violett des *Doebner*-Violetts infolge Ersetzung von  $\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  durch  $\equiv\text{N}$  in Blau übergeht, also nach dem roten Ende des Spektrums verschoben wird. Die Schwierigkeit, einigermaßen beständige Lösungen, auch des einsäurigen Indaminsalzes herzustellen, hat jedoch bisher keine genügend genauen Beobachtungen am Spektroskop gestattet, so dass wir zunächst noch auf die Wiedergabe der Messungsergebnisse verzichten möchten.

III. *Vergleichung des Fuchsimonium mit dem Phenyl-chinoniminimonium (F. XIII, XIV, XV, XVI) und des Dimethyl-fuchsimoniums mit dem Phenyl-chinonimin-dimethylimonium (F. XVII und XVIII).* Beide erstgenannten Farbstoffe geben ein- und zweisäurige Salze,

Tabelle II.

<p>Phenyl-chinon- diimin einsäuriges Salz</p>	<p style="text-align: center;">Na</p>	<p>Lösung der Base in 94 Vol. Alkohol + 6 Vol. Eisessig rot (rasche Zersetzung!)</p>
<p>Fuchsinin einsäuriges Salz</p>	<p style="text-align: center;">Na</p>	<p>Lösung des Perchlorats in 94 Vol. Alkohol + 6 Vol. Eisessig goldgelb</p>
<p>Phenyl-chinon- diimin zweisäuriges Salz</p>	<p style="text-align: center;">Na</p>	<p>Lösung der Base in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot</p>
<p>Fuchsimin zweisäuriges Salz</p>	<p style="text-align: center;">Na</p>	<p>Lösung des Perchlorats in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb</p>
<p>Phenyl- chinonimin- dimethyl- imonium einsäuriges Salz</p>	<p style="text-align: center;">Na</p>	<p>Lösung des Dimethylamino- diphenylamins in Eisessig, mit CrO<sub>3</sub> oxydiert rot (rasche Zersetzung)</p>
<p>Dimethyl- fuchsimonium einsäuriges Salz</p>	<p style="text-align: center;">Na</p>	<p>Lösung des Perchlorats in Eisessig rot-orange</p>



und zwar sind die beiden Salze des Phenyl-chinon-diimoniums, F. XIV und XVI, von denen das einsäurige fast bordeaux-rot, das zweisäurige gelblich-blutrot ist, deutlich farbtiefer, wie die entsprechenden Salze F. XIII und XV des Fuchsimoniums, welche bezw. goldgelb und rein gelb sind. Die Form und Lage der Absorptionen stimmen hiermit überein. Beiden Körpern ist auch das gemeinsam, dass die einsäurigen Salze farbtiefer sind, wie die zweisäurigen. Natürlich besteht auch hier die gleiche Schwierigkeit analoger Formulierung der zweisäurigen Salze, welche wir weiter vorn bei der Besprechung von Malachitgrün und *Bindschedler*-Grün bereits hervorgehoben haben.

Von den beiden Dimethyl-derivaten des Fuchsimoniums und des Phenyl-chinonimin-imoniums konnten wegen der bisherigen Unmöglichkeit, das zweisäurige Salz des letzteren in reiner Form zu untersuchen, nur die einsäurigen Salze verglichen werden. Die Verhältnisse sind hier normal, insofern dem rotorangefarbenen Salz des Triphenylmethanderivats F. XVII ein violettrotes Salz des Chinonimidfarbstoffs F. XVIII entspricht.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche beweisen den Parallelismus des optischen Verhaltens beider miteinander verglichenen Farbstoffklassen. Die durchweg etwas grössere Farbtiefe der Chinonimidfarbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden Derivaten des Triphenylmethans kommt offenbar auf Rechnung des Ersatzes von C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>-C= durch N≡

Wir bemerken zum Schlusse, dass wir auch Benzaurin und Fuchson mit den entsprechenden Chinonimid-derivaten verglichen haben. Über die Resultate werden wir später berichten.

Lausanne, 14. Nov. 1926, Organisches Universitätslaboratorium.

## Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen IV<sup>1)</sup>. o-Xylol

von Fr. Fichter und Max Rinderspacher.

(6. XII. 26.)

### 1. Oxydation des o-Xylols in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

o-Xylol ist zum erstenmal von H. D. Law und F. M. Perkin<sup>2)</sup> der Oxydation in Aceton-Schwefelsäure an Platinanoden unterworfen worden, und lieferte durch Angriff der Seitenkette o-Toluylaldehyd mit 30—35 % Ausbeute.

Wenn man den Kohlenwasserstoff einfach in verdünnter Schwefelsäure emulgiert und bei Zimmertemperatur an Bleidioxydanoden elektro-oxydiert, so wird er infolge seiner Schwerlöslichkeit nur wenig angegriffen; besser gelingt der Versuch in der Wärme, doch sind auch dann die Stromausbeuten gering, indem viel Sauerstoff unausgenutzt entweicht; aber die Produkte erweisen sich als viel mannigfaltiger, als die ältern Angaben vermuten lassen.

Da wir beobachteten, dass unter den Kernoxydationsprodukten auch Abkömmlinge des m-Xylols vorkommen, haben wir das käufliche o-Xylol stets durch Überführung in die Sulfosäure<sup>3)</sup> und Umkrystallisieren ihres Natriumsalzes gereinigt, worauf durch Erhitzen mit konz. Salzsäure der Kohlenwasserstoff regeneriert wurde.

Der Elektrolyt bestand aus 53 gr o-Xylol (0,5 Mol) in 300 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure und wurde im verschliessbaren, mit Rückflusskühler versehenen voroxydierten Bleigefäss mit 0,008 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte oxydiert, während die Bleikathode mit ihrer kleinen Tonzelle voll 5-n. Schwefelsäure zusammen als Rührer wirkte und das Ganze durch ein Wasserbad mit elektrischer Heizung auf 90° erhalten wurde.

Die aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte Mischung von Stoffen wird nach Entfernung des Äthers mit wenig Wasser versetzt, mit Schwefeldioxyd gesättigt und im Druckfläschchen im Wasserbad erhitzt. Hierauf wird mit Wasserdampf destilliert, und aus dem Destillat nach Extraktion mit Äther durch konz. Natriumbisulfittlösung der o-Toluylaldehyd (Formel II) herausgeholt, der durch seinen Sdp. von 200° und durch den Smp. 49° seines Oxims<sup>4)</sup> charakterisiert wurde.

Die vom Aldehyd befreite ätherische Lösung enthält das unangegriffene o-Xylol; sie wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um ihr saure Stoffe zu entziehen. Aus der gewonnenen alkalischen Lösung fällt Kohlendioxyd Tröpfchen von o-Xylenol = 1,2-Dimethyl-4-phenol (IV), dessen Tribromderivat, etwas gelbliche Nadelchen

<sup>1)</sup> I, Helv. **8**, 74 (1925); II, **8**, 285 (1925); III, **9**, 1097 (1926).

<sup>2)</sup> Ch. N. **92**, 66 (1905); Soc. **91**, 258 (1907).

<sup>3)</sup> O. Jacobsen, B. **10**, 1009 (1877); Jic. Lewinstein, B. **17**, 444 (1884).

<sup>4)</sup> Dollfuss, B. **25**, 1921 (1892).

aus Alkohol, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Jacobsen*<sup>1)</sup> und von *Auwers* und *Rapp*<sup>2)</sup> bei 169° schmolz. Nach Entfernung des o-Xylenols mit Äther wurde die Bicarbonatlösung mit Salzsäure angesäuert und so o-Toluylsäure (III) vom Smp. 104°<sup>3)</sup> gewonnen.

Nach dem Destillieren mit Wasserdampf bleibt im Kolben eine wässrige Lösung mit einer spröden, harzartigen Masse, die auf dem Filter gesammelt, in Äther gelöst und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert wird. Unter 12 mm geht von 180—240° eine bräunliche, zähe, wie Kolophonium erstarrende Masse über, die sich in Natronlauge restlos auflöst; wir betrachten sie deshalb als Di-o-xylenol (IX), das aber mit Isomeren oder mit höhermolekularen ähnlichen Körpern vermischt und mit deren während der Destillation entstandenen Zersetzungsprodukten verunreinigt ist; wir konnten es bis jetzt nicht krystallisiert gewinnen.

Das Filtrat von Di-o-xylenol enthält zwei Hydrochinone; sie werden durch Zusatz von Ferrichlorid und verdünnter Schwefelsäure in die Chinone verwandelt und mit Wasserdampf übergetrieben. Eine direkte Trennung der Chinone ist uns nicht geglückt; aber nach der Behandlung mit Brom liessen sich, wenigstens bei Versuchen mit langer Elektrolysendauer, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, zwei bromierte Chinone trennen.

Das schwerer lösliche, reichlicher vorhandene bildet goldgelbe Blättchen vom Smp. 234° und ist identisch mit Tribrom-toluchinon<sup>4)</sup> (VIa).

0,1724 gr Subst. gaben 0,2694 gr AgBr

$C_7H_3O_2Br_3$  Ber. Br 66,82%

Gef. „ 66,50%

Der leichter lösliche Stoff besteht ebenfalls aus goldgelben Blättchen, schmilzt bei 174° und ist identisch mit dem Dibrom-m-xylochinon (VIIIa) von *O. Jacobsen*<sup>5)</sup>, dessen Smp. zu 176° (korr.) angegeben wird.

0,1588 gr Subst. gaben 0,2024 gr AgBr

$C_8H_6O_2Br_2$  Ber. Br 54,38%

Gef. „ 54,24%

Die Oxydation des o-Xylols hat demnach nebeneinander Tolu-chinon (VI) und m-Xylochinon (VIII) ergeben. Es sei hier nochmals betont, dass unser o-Xylol sorgfältig gereinigt und von Isomeren befreit war. Ein allfälliger Gehalt an m-Xylol könnte übrigens die Entstehung von m-Xylochinon nicht erklären, weil m-Xylol bei der anodischen Oxydation neben Toluchinon nur p-Xylochinon liefert<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> B. **11**, 28 (1878).

<sup>2)</sup> A. **302**, 160 (1898).

<sup>3)</sup> *R. Fittig* und *O. Bieber*, A. **156**, 242 (1871).

<sup>4)</sup> *F. Canzoneri*, *G. Spica*, G. **12**, 469 (1882); Smp. 235°.

<sup>5)</sup> A. **195**, 273 (1879).

<sup>6)</sup> *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*, Helv. **8**, 74 (1925).

Wir geben in Tabelle 1 eine Übersicht der Stoffausbeuten bei verschiedenen Strommengen. Versuche mit Acetonzusatz geben etwas mehr Aldehyd, aber weniger Chinone.

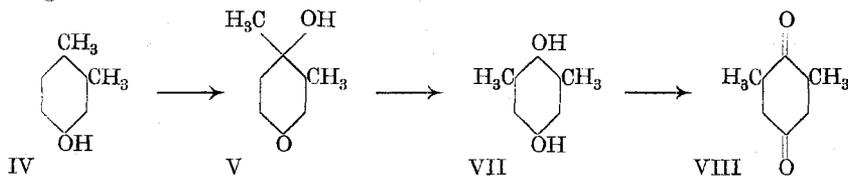
**Tabelle 1.**

Strom- menge Amp.-Std.	o-Xylol- verbr.		o-Toluy- aldehyd		o-Toluy- säure		o-Xylenol		Di-xyle- nole		Tolu- chinon		m-Xylo- chinon	
	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
10	2	0,4	17,7	0,2	7,7	Spur		1	44,2	0,3	12,2	—	1)	
20	4	1,0	22,0	0,5	9,7	Spur		1,5	33,1	0,6	13,2	—	1)	
30	9	2,4	23,5	1,0	8,6	0,2	1,9	4,0	39,2	0,9	8,8	—	1)	
40	12	3,0	22,0	1,3	8,4	0,8	5,8	6,0	44,1	1,0	7,3	0,2	1,3	

### 2. Oxydation von o-Xylenol an Bleidioxydanoden.

Um die Entstehung des m-Xylochinons aus o-Xylol aufzuklären, wählten wir als neuen Ausgangspunkt das o-Xylenol = 1,2-Dimethyl-4-phenol<sup>2)</sup>, denn bei den homologen Phenolen tritt ausschliesslich Kernoxydation ohne Seitenkettenoxydation ein, so dass die uns interessierende Chinonbildung nun reichlicher erfolgen konnte. Um das in der wässrigen Schwefelsäure fast unlösliche und erst bei 61° schmelzende o-Xylenol der Oxydation leichter zugänglich zu machen, wurde es durch Zusatz der dreifachen Menge o-Xylol verflüssigt. Das o-Xylol als Lösungsmittel bietet den Vorteil, dass es nur schwer angegriffen wird und dass es bei allfälliger Oxydation keine wesensfremden Stoffe einschleppt.

Die Bildung von m-Xylochinon aus o-Xylol lässt sich am einfachsten verstehen auf Grund der Annahme, es bilde sich in erster Linie das 3,4-Dimethyl-chinol<sup>3)</sup> (V), das beim Erwärmen mit Säuren, also im Verlauf der Elektrolyse oder der Aufarbeitung, wie alle Chinole sich umlagert zum isomeren m-Xylohydrochinon (VII), welches seinerseits mit Ferrisalzen m-Xylochinon (VIII) liefern muss; so gelangen wir anstandslos aus der o-Reihe in die m-Reihe:



Diese Hypothese bietet nun eine Methode zur Trennung von Tolu-  
chinon und von m-Xylochinon, die bedeutend mehr leistet, als die  
Krystallisation der Bromchinone.

<sup>1)</sup> Trennung vom Tolu-  
chinon unmöglich.

<sup>2)</sup> Wir stellten das Präparat durch Kalischmelze aus dem Natriumsalz der o-Xylol-  
sulfosäure nach O. Jacobsen her.

<sup>3)</sup> E. Bamberger und L. Blangey, B. **36**, 1626 (1903); A. **384**, 284, 317 (1911).

6,1 gr o-Xylenol, gelöst in 20 gr o-Xylol, wurden in 300 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure emulgiert und bei 20° im Bleigefäss mit der anodischen Stromdichte 0,0066 Amp./cm<sup>2</sup> oxydiert. Man zieht nun viermal mit wenig Äther aus, wodurch das unveränderte o-Xylenol, das o-Xylol, die Di-xylenele und das Toluchinon extrahiert werden, während das 3,4-Dimethylchinol, das wie alle Chinole in Äther schwer löslich ist, zurückbleibt. Die Ätherschicht wird mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Wasserdampf destilliert; in die Vorlage gehen o-Xylol und o-Xylenol, zurück bleiben Toluhydrochinon (gelöst) und die Di-xylenele (als Harz am Boden).

Die wässrige Lösung mit dem 3,4-Dimethylchinol wird hierauf ihrerseits ebenfalls mit Wasserdampf destilliert, wobei die Umlagerung des Chinols eintritt, und ausserdem die letzten Reste von o-Xylol, o-Xylenol und Toluchinon verflüchtigt werden. Dann gibt man Ferrichlorid zu und setzt die Destillation mit Wasserdampf fort, wodurch m-Xylohydrochinon zu m-Xylochinon oxydiert und dieses übergetrieben wird. Aus dem Destillat mit Äther extrahiert, bildet es gelbe Krystalle<sup>1)</sup> vom Smp. 72—73° und gibt mit Brom das oben beschriebene Dibrom-m-xylochinon vom Smp. 174°.

Tabelle 2.

Strommenge Amp.-Min.	o-Xylenol verbraucht gr	Di-xylenol		Toluchinon		m-Xylochinon	
		gr	%	gr	%	gr	%
200	4	2,7	67,5	0,8	17,6	0,23	5,1
300	5,5	3,6	65,4	1,2	19,2	0,27	4,4

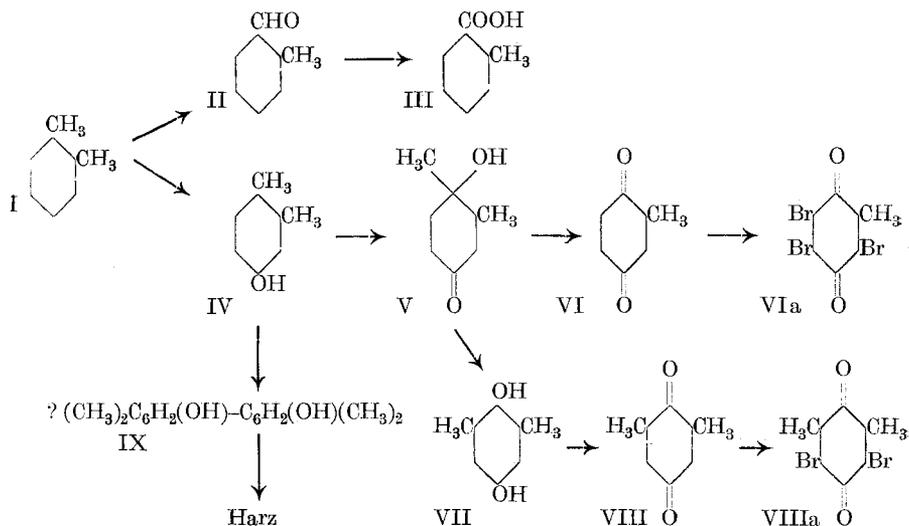
Die Ausbeute an m-Xylochinon bezw. an 3,4-Dimethylchinol ist klein, sie wird mit abnehmender Stromdichte etwas besser:

Tabelle 3.

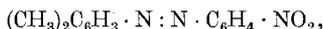
Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	Strommenge Amp.-Min.	o-Xylenol verbraucht gr	Di-xylenol		Toluchinon		m-Xylochinon	
			gr	%	gr	%	gr	%
0,35	200	5,0	3,8	76,0	0,8	16,0	Spur	
0,035	200	4,0	2,8	70,0	1,2	30,0	0,1	2,2
0,0035	200	3,5	2,5	71,4	0,8	22,8	0,25	6,4

Man bekommt deutlich den Eindruck, dass bei intensiver Oxydationswirkung (höherer Stromdichte) sich das Toluchinon auf Kosten des m-Xylochinons vermehrt, indem offenbar das 3,4-Dimethylchinol durch Oxydation eine Methylgruppe verliert. Demgemäss bedingt auch der Ersatz der Bleidioxydanode durch eine Platinanode eine Verminderung der Ausbeute an m-Xylochinon. Im folgenden Schema über den Verlauf der anodischen Oxydation des o-Xylols haben wir die Formeln des Chinols und des Toluchinons in entsprechendem Sinne verknüpft:

<sup>1)</sup> F. Noelting und Th. Baumann, B. 18, 1151 (1885).



Wir versuchten zum Schluss noch einen direkten Beweis für die intermediäre Bildung des 3,4-Dimethyl-chinols zu erbringen. Das 3,4-Dimethyl-chinol ist von seinen Entdeckern *E. Bamberger* und *L. Blangey*<sup>1)</sup> aus Toluchinon synthetisch mit Methylmagnesiumjodid dargestellt worden; sie erhielten es in Form eines dunkeln Öls, das nicht krystallisierte, das aber mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid die Chinolreaktion (Reduktion zum entsprechenden Phenol) und mit p-Nitro-phenyl-hydrazin einen Azokörper der Formel



hell orange-rote Nadelchen vom Smp. 135,5°, ergab. Die Umlagerung des Chinols beim Kochen mit verdünnter Säure haben *Bamberger* und *Blangey* nicht durchgeführt.

Wir wiederholten nun den letzten Versuch der Tabelle 2 mit der Abänderung, dass nach Entfernung der in Äther leicht löslichen Stoffe (o-Xylol, o-Xylenol, Di-xylenol, Toluchinon) das Chinol durch erneutes, zwanzigmals gründliches Extrahieren mit Äther als dickflüssiges dunkles Öl isoliert wurde. Es gab dann sowohl die Chinolreaktion mit Zinkstaub als den Azokörper vom Smp. 135°.

In einem weitem Versuch wurde das Chinol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure umgelagert und das entstandene m-Xylohydrochinon<sup>2)</sup> vom Smp. 150°, nach dem Umkrystallisieren aus Toluol, analysiert.

0,1630 gr Subst. gaben 0,4175 gr CO<sub>2</sub> und 0,1095 gr H<sub>2</sub>O

C8H10O2 Ber. C 69,53 H 7,30%  
 Gef. „ 69,85 „ 7,52%

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> B. 18, 1151, 2679 (1885).

Endlich haben wir noch das Bromierungsprodukt aus elektrochemisch gewonnenem m-Xylochinon verglichen mit einem Präparat von Dibrom-m-xylochinon, zu dessen Darstellung eine nach *E. Noeltin* und *Th. Baumann*<sup>1)</sup> aus Mesidin bereitete Probe von m-Xylochinoriente, und beide völlig identisch befunden.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fond Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Basel, Anstalt für Anorg. Chemie, Oktober 1926.

## Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen V<sup>2)</sup>.

### Äthylbenzol

von **Kashichi Ono.**

(6. XII. 26.)

*H. D. Law* und *F. M. Perkin*<sup>3)</sup> erhielten bei der elektrochemischen Oxydation von Äthylbenzol in Aceton-Schwefelsäure an Platinanode Benzaldehyd, Methyl-phenyl-carbinol  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , und ein nicht näher untersuchtes Produkt, in dem der primäre Phenyl-äthylalkohol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$  vermutet wurde. Bei einer Nachprüfung und Ergänzung jener Arbeit<sup>4)</sup> studierte ich zuerst den Verlauf der elektrochemischen Oxydation ohne Anwendung eines organischen Lösungsmittels.

#### 1. Elektrochemische Oxydation einer Emulsion von Äthylbenzol in verdünnter Schwefelsäure.

43 gr Äthylbenzol<sup>5)</sup> (Formel I, siehe Formel-Schema am Schluss) wurden durch einen Zinnrührer, der gleichzeitig als Kathode diente, in 450 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure fein suspendiert und (ohne Diaphragma) in einem elektrolytisch voroxydierten, als Anode wirkenden Bleitopf, mit 0,00686 Amp./cm<sup>2</sup> Stromdichte und einer Strommenge von 4 Farad/Mol. bei 70° (Thermostat mit elektrischer Heizung) oxydiert.

Nach Beendigung des Versuchs wird der gelb bis braun gefärbte Elektrolyt zur Aufarbeitung vom überstehenden Äthylbenzol getrennt. Durch Schütteln mit gesättigter Natriumbisulfidlösung wurden aus der Äthylbenzolschicht zunächst Benzaldehyd (IV) und Acetophenon (III) isoliert. Das vom Aldehyd und Keton befreite Äthyl

<sup>1)</sup> B. **18**, 1151, 2679 (1885.)

<sup>2)</sup> III, Helv. **9**, 1097 (1926); IV, siehe vorstehend.

<sup>3)</sup> Ch. N. **92**, 66 (1905).

<sup>4)</sup> Für die Anregung zu diesen Versuchen und für die vielen Ratschläge während der Bearbeitung danke ich Hrn. Prof. Dr. *Fr. Fichter* aufs beste.

<sup>5)</sup> Das von der Firma *Poulenc frères* in Paris bezogene Präparat wurde fraktioniert destilliert und nur die von 135–136° (752 mm) siedende Fraktion verwendet.

benzol gab hierauf an verdünnte Natronlauge eine Spur eines phenolartigen Stoffes, vermutlich p-Äthyl-phenol (VI) ab. Nach der Entfernung dieses Phenols enthielt das Äthylbenzol nur noch eine geringe Menge Acetophenon-pinakon (V). Die wässrige Lösung lieferte nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd bei der Extraktion mit Äther Äthyl-hydrochinon (IX) und Essigsäure.

### Identifizierungen.

a) Benzaldehyd wurde identifiziert durch Oxydation am Luftsauerstoff, wobei Benzoessäure entstand; aus Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 121°.

0,1263 gr Subst. gaben 0,3196 gr CO<sub>2</sub> und 0,0563 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 68,85 H 4,91%  
Gef. „ 69,01 „ 4,99%

b) Acetophenon wurde mit Phenylhydrazin übergeführt in Acetophenon-phenylhydrazon<sup>1)</sup>, Smp. 105°.

0,1234 gr Subst. gaben 15,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 748 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 13,33%  
Gef. „ 13,34%

c) Das in der Äthylbenzolschicht gefundene Phenol zeigte eine Blaufärbung mit alkoholischer Ferrichloridlösung; dies deutet auf p-Äthyl-phenol(?)

d) Acetophenon-pinakon. Beim Abdestillieren des Äthylbenzols blieb ein geringer Rückstand, der bald erstarrte. Das so erhaltene Acetophenon-pinakon<sup>2)</sup> wurde auf Ton abgepresst, aus Petroläther umkrystallisiert, und schmolz dann bei 120–121°. Es ist bei der Elektrolyse offenbar sekundär durch Reduktion an der Kathode entstanden.

9,920 mgr Subst. gaben 28,930 mgr CO<sub>2</sub> und 6,790 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 79,33 H 7,43%  
Gef. „ 79,55 „ 7,66%

e) Äthyl-chinon (X) wurde identifiziert durch Umwandlung (mit Schwefeldioxyd) in das Äthyl-hydrochinon<sup>3)</sup>, Smp. 112°.

f) Essigsäure wurde durch ihre qualitativen Reaktionen nachgewiesen.

Die Ausbeuten gestalten sich beim Verarbeiten von fünf Einzelversuchen folgendermassen: von den 215 gr Äthylbenzol wurden zurückgewonnen 114,5 gr, verbraucht somit 100,5 gr; es entstanden

Benzaldehyd . . . . .	0,991 gr	0,986%
Acetophenon . . . . .	0,44 gr	0,386%
Acetophenon-pinakon . . . . .	Spuren	—
Äthyl-hydrochinon . . . . .	Spuren	—

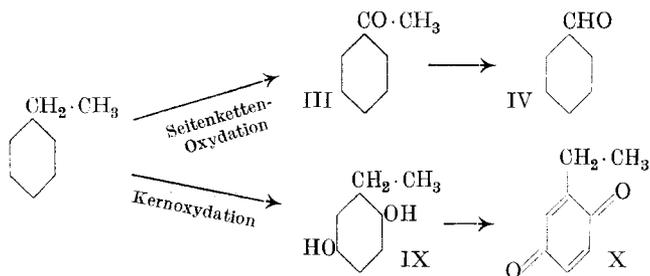
Der Verlauf der Oxydation des Äthylbenzols in verdünnter schwefelsaurer Emulsion führt also zu folgendem Schema<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> H. Reisenegger, B. 16, 663 (1883).

<sup>2)</sup> Acetophenon-pinakon stellten Elbs und Brand, Z. Bl. Ch. 8, 784 (1902), aus Acetophenon durch elektrochemische Reduktion dar.

<sup>3)</sup> Bayrac, Bl. [3] 11, 1130 (1894); E. Clemmensen, B. 47, 55 (1914).

<sup>4)</sup> Mit derselben Numerierung wie im vervollständigten Schema am Schluss dieser Abhandlung.



Es ist hervorzuheben, dass, wie zu erwarten war, nicht nur die Seitenkette, sondern auch der Kern angegriffen worden ist. Ferner fällt auf, dass das von *Law* und *Perkin* beobachtete Zwischenglied Methyl-phenyl-carbinol zwischen Äthylbenzol und Acetophenon fehlt. Da indes die Ausbeuten sehr schlecht sind, offenbar weil der grösste Teil des Äthylbenzols bis zu Kohlendioxyd und Wasser aufoxydiert wird, so mögen einzelne in geringerer Menge vorhandene Oxydationsprodukte sich dem Nachweis entzogen haben.

## 2. Elektrochemische Oxydation von Äthylbenzol in einer Mischung von Aceton und verdünnter Schwefelsäure.

53 gr Äthylbenzol, 250 cm<sup>3</sup> Aceton und 250 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure wurden in einem voroxydierten Bleitopf als Anode mit einer Stromdichte von 0,009 Amp./cm<sup>2</sup> und mit einer Strommenge von 4 Farad/Mol oxydiert, wobei durch eine rotierende Zinnkathode kräftig gerührt und durch ein Aussengefäss mit fliessendem Wasser die Temperatur niedrig gehalten wurde.

Nach vorsichtigem Abdestillieren des Acetons (gesondert aus der Acetonschicht und aus der wässrigen Schicht) wird mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, nämlich dem unangegriffenen Äthylbenzol samt dem Benzaldehyd (IV), dem Acetophenon (III), dem p-Äthyl-phenol (VI) und dem Methyl-phenyl-carbinol (II), und der wässrigen Lösung. Der Benzaldehyd und das Acetophenon wurden durch Natriumbisulfit aus dem Äthylbenzol herausgeholt. Nach ihrer Entfernung gab das Äthylbenzol an verdünnte Natronlauge p-Äthyl-phenol ab. Bei der Destillation des Äthylbenzols wurde eine höher siedende Fraktion gewonnen, welche das Methyl-phenyl-carbinol enthielt. Es wurde als Phenyl-urethan gekennzeichnet.

Die wässrige, vom Äthylbenzol getrennte Schicht wurde mit Schwefeldioxyd behandelt; aus der erhaltenen Lösung extrahiert Äther etwas p-Äthyl-phenol, sowie Hydrochinon.

Im Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf finden sich unlösliche, harzartige Produkte; ein Teil davon ist im Vakuum destillierbar und besteht aus Di-äthyl-phenol (XI). Nach Reduktion mit Schwefeldioxyd lieferte die vom Harz abgegossene wässrige Lösung beim Extrahieren mit Äther Hydrochinon und Äthylhydrochinon (IX).

Identifizierungen:

(durchgeführt mit dem Material aus fünf Einzelversuchen)

a) Benzaldehyd wurde identifiziert als Benzoesäure wie im Abschnitt 1.

b) Acetophenon. Nach der Überführung des Benzaldehyds in Benzoesäure wurde das Acetophenon nochmals mit Hilfe von gesättigter Natriumbisulfatlösung getrennt, wieder frei gemacht, und endlich destilliert. Sdp. 201—202° (745 mm).

0,1402 gr Subst. gaben 0,4124 gr CO<sub>2</sub> und 0,0815 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O Ber. C 79,99 H 6,66%

Gef. „ 80,22 „ 6,51%

Acetophenon-phenylhydrazon, weisse Nadelchen aus heissem Alkohol, röten sich leicht an Luft und Licht. Smp. 105°.

7,25 mgr Subst. gaben 0,87 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 743 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 13,33%

Gef. „ 13,48%

c) p-Äthyl-phenol. Beim Abkühlen im Kältegemisch erstarrte das p-Äthylphenol leicht. Smp. 45—46°<sup>1)</sup>. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichloridlösung eine Blaufärbung.

0,1346 gr Subst. gaben 0,3869 gr CO<sub>2</sub> und 0,0983 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O Ber. C 78,68 H 8,19%

Gef. „ 78,39 „ 8,17%

d) Methyl-phenyl-carbinol (Sdp. 202—204°, 756 mm) wurde aus den höher siedenden Anteilen des zurückgewonnenen Äthylbenzols isoliert und als Phenyl-urethan identifiziert. Smp. 94°<sup>2)</sup>.

0,1748 gr Subst. gaben 9,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 746 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 5,80%

Gef. „ 6,07%

e) Benzochinon wurde teilweise aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil gewonnen, teilweise entzogen wie es der vom Harz abgegossenen wässrigen Lösung nach Reduktion zu Hydrochinon mit Äther, aus welchem es mit Natronlauge herausgeholt wurde. Die gelbe wässrige Schicht des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates wird mit Schwefeldioxyd reduziert und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wird ein gelbes, in Natronlauge lösliches Öl isoliert. Dieses wurde bei 18 mm Druck fraktioniert; die erste Fraktion, Sdp. 111—116°, bestand aus etwas p-Äthyl-phenol, die zweite, das Hauptprodukt, siedete zwischen 116 und 185°, erstarrte schon im Rohr des Destillationskolbens und verwandelte sich beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser in feine Nadeln von Hydrochinon, vom Smp. 168—169°; die dritte Fraktion endlich ging zwischen 185 und 220° über und bestand aus einem gelblichen, dickflüssigen Öl.

Die bei der ursprünglichen Destillation mit Wasserdampf erhaltene Lösung nicht-flüchtiger Stoffe wurde vom Harz abgegossen, mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde

<sup>1)</sup> L. Sempotowski, B. 22, 2665 (1889); Beilstein und Kuhlberg, A. 156, 211 (1870); Fittig und Kiesow, A. 156, 251 (1870).

<sup>2)</sup> A. Klages und P. Allendorff, B. 31, 1003 (1898).

mit 2-n. Natriumcarbonatlösung behandelt, wobei er sich teilweise auflöste. Zur Abscheidung des Hydrochinons wurde die Lösung mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert; das erhaltene gelbe Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte, wurde auf Ton getrocknet und dann aus kochendem Wasser in feinen Nadelchen umkrystallisiert. Smp. 168—169°.

0,2101 gr Subst. gaben 0,5033 gr CO<sub>2</sub> und 0,1032 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_6H_6O_2$  Ber. C 65,45 H 5,45%  
 Gef. „ 65,33 „ 5,49%

f) Äthyl-chinon (X) wurde identifiziert als Äthyl-hydrochinon. Aus dem durch Natriumcarbonat vom Hydrochinon befreiten Ätherextrakt wurde das Äthyl-hydrochinon isoliert, auf Ton getrocknet, zweimal aus siedendem Chloroform umkrystallisiert, und dann durch Sublimation in langen schneeweissen Nadeln vom Smp. 112° erhalten.

0,1711 gr Subst. gaben 0,4346 gr CO<sub>2</sub> und 0,1092 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_8H_{10}O_2$  Ber. C 69,56 H 7,24%  
 Gef. „ 69,30 „ 7,14%

g) Di-äthyl-phenol. Die harzartige Masse, die bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgeblieben war, wurde unter vermindertem Druck destilliert, wobei ein gelbliches, dickes Öl erhalten wurde, das zwischen 190 und 230° (10 mm) siedete. Beim wiederholten Destillieren unter 10 mm wurde schliesslich eine erstarrende Fraktion zwischen 205 und 220° isoliert, die auf Ton getrocknet und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, feine weisse Nadelchen vom Smp. 131° bildete. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid olivgrün.

10,320 mgr Subst. gaben 30,035 mgr CO<sub>2</sub> und 7,190 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,0208 gr Subst., 0,3779 gr Campher (*K. Rast*)<sup>1)</sup> Schmelzpunktniedrigung 9,3°  
 $C_{16}H_{18}O_2$  Ber. C 79,30 H 7,49% Mol.-Gew. 242,14  
 Gef. „ 79,37 „ 7,80% „ 236,73

Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung liegt ein Di-äthyl-phenol (XI) vor, entstanden aus p-Äthyl-phenol durch Kernverknüpfung, wobei der Ort der Verknüpfung (vermutlich die o-Stellung zur OH-Gruppe) einstweilen nicht experimentell bestimmt wurde.

Ausbeuten: Von 215 gr angewandten Äthylbenzols wurden 111 gr verbraucht; sie lieferten:

Benzaldehyd . . . . .	Spuren	—
Acetophenon . . . . .	3,04 gr	2,42%
p-Äthyl-phenol . . . . .	2,27 gr	1,78%
Methyl-phenyl-carbinol . . . . .	0,12 gr als	0,04%
	Phenylurethan	
Hydrochinon . . . . .	0,85 gr	0,74%
Äthyl-hydrochinon . . . . .	4,87 gr	3,37%
Di-äthyl-phenol . . . . .	4,68 gr	3,59%
		<hr/> 12,04%

<sup>1)</sup> B. 55, 1051 (1922).

Nicht berücksichtigt sind hiebei die harzartigen Stoffe, von denen 55 gr (roh gewogen) entstanden; daraus wurde (s. o.) bei der Destillation etwas Äthyl-hydrochinon, Di-äthyl-phenol und ein zähes, braunes Harz isoliert, der Rest verkohlte.

Diese offenbar hochmolekularen, teilweise phenolartigen Harze sind das Hauptprodukt der Oxydation; ob bei ihrer Bildung das Aceton beteiligt ist, haben wir nicht geprüft.

Zur völligen Aufklärung des Verlaufs der Reaktion wurden nun noch p-Äthylphenol- und o-Äthyl-phenol der anodischen Oxydation unterworfen.

### 3. p-Äthyl-phenol oxydiert in schwefelsaurer Lösung.

Das p-Äthyl-phenol, dargestellt nach den Angaben von *L. Sempotowski*<sup>1)</sup> und *Th. Zincke*<sup>2)</sup>, bildet weisse Krystalle vom Smp. 45—46°.

30,5 gr p-Äthyl-phenol wurden in 450 cm<sup>3</sup> n-Schwefelsäure emulgiert und bei einer Stromdichte von 0,00612 Amp./cm<sup>2</sup> mit einer Strommenge von 2 Farad/Mol bei 20—30° an einer Bleisuperoxydanode oxydiert. Die öligen Produkte wurden durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet, und ergaben dabei neben ziemlich viel harzartigen, teilweise überhaupt nicht destillierbaren Substanzen eine krystallinisch erstarrende Fraktion, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, 4,3 gr feiner weisser Nadelchen vom Smp. 131° lieferte, welche mit dem im Abschnitt 2 beschriebenen Di-äthyl-phenol völlig identisch sind.

8,920 mgr Subst. gaben 26,030 mgr CO<sub>2</sub> und 6,110 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 79,30 H 7,49%  
Gef. „ 79,59 „ 7,67%

Die wässrige Lösung wird mit Hilfe von Schwefeldioxyd reduziert und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und im Destillat Essigsäure nachgewiesen. Die bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Lösung wurde nun unter Zusatz von Ferrichlorid von neuem mit Wasserdampf destilliert, wobei Benzo-chinon überging, das aus Petroläther in gelben Nadeln vom Smp. 116° auskrystallisierte (Ausbeute: Spuren).

9,195 mgr Subst. gaben 22,490 mgr CO<sub>2</sub> und 2,845 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 66,66 H 3,70%  
Gef. „ 66,71 „ 3,46%

### 4. o-Äthyl-phenol oxydiert in schwefelsaurer Lösung.

6,1 gr o-Äthyl-phenol<sup>3)</sup>, gelöst und emulgiert in 300 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure, wurden im voroxydierten Bleitopf mit einer Stromdichte von 0,006 Amp./cm<sup>2</sup> und mit einer Strommenge von 2,5 Farad/Mol bei 20—30° oxydiert. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Inhalt

<sup>1)</sup> B. 22, 2665 (1889).

<sup>2)</sup> A. 322, 187 (1902).

<sup>3)</sup> *L. Sempotowski*, B. 22, 2672 (1889).

des Bleitopfs mit Benzol extrahiert, und dann der Benzolextrakt mit Schwefeldioxyd behandelt. Nach dem Verjagen des Benzols wurde der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; das Destillat enthielt das unveränderte o-Äthyl-phenol (0,73 gr). Die rückständige Lösung wurde unter Zusatz von Ferrichlorid nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei 0,62 gr Äthyl-chinon übergangen und etwas harzartige Stoffe zurückblieben<sup>1)</sup>. Das Äthyl-chinon wurde durch Schwefeldioxyd übergeführt in Äthyl-hydrochinon, Smp. 112°.

10,490 mgr Subst. gaben 26,770 mgr CO<sub>2</sub> und 6,645 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 69,56 H 7,24%

Gef. „ 69,63 „ 7,09%

Äthyl-hydrochinon-diacetat, dargestellt durch Erwärmen des Äthyl-hydrochinons mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat im Wasserbad, krystallisiert aus wässrigem Alkohol und schmilzt bei 71°. Es ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

7,290 mgr Subst. gaben 17,325 mgr CO<sub>2</sub> und 3,790 mgr H<sub>2</sub>O

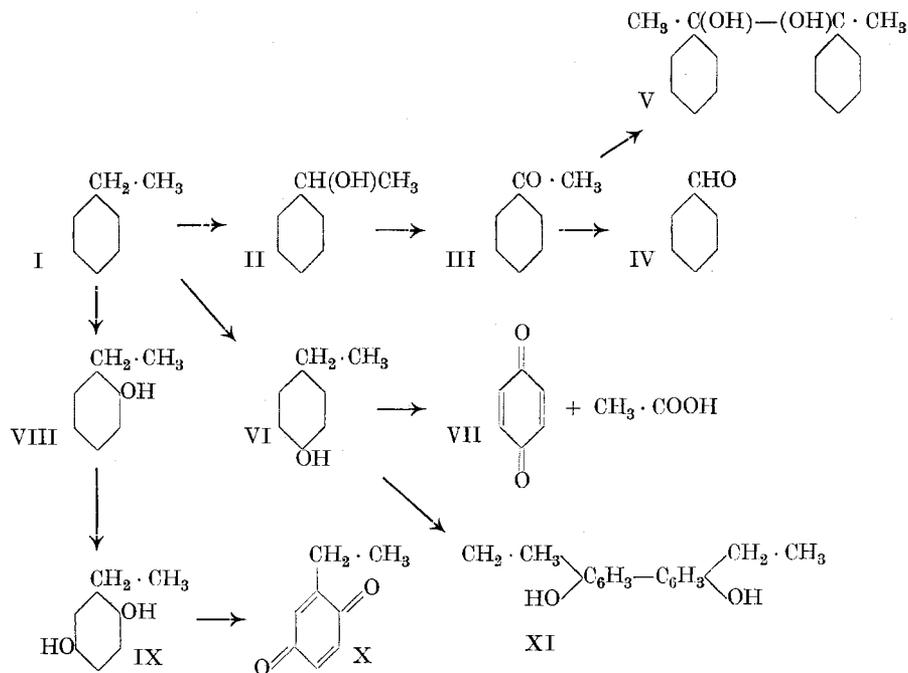
11,375 mgr Subst. gaben 27,020 mgr CO<sub>2</sub> und 6,960 mgr H<sub>2</sub>O

18,9 mgr Subst., 484,6 mgr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 7,4°

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 64,86 H 6,30% Mol.-Gew. 222,11

Gef. „ 64,81; 64,78 „ 5,82; 6,85% „ 210,82

Das Ergebnis sämtlicher elektrochemischer Oxydationsversuche mit Äthylbenzol und mit den beiden Äthyl-phenolen lässt sich zusammenfassen in dem Schema:

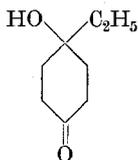


<sup>1)</sup> Diese Harze habe ich nicht untersucht.

Im Gegensatz zu *H. D. Law* und *F. M. Perkin* habe ich demnach festgestellt, dass ein erheblicher Teil der Oxydationswirkung den Kern angreift; auch wenn man von den harzartigen, bis jetzt nicht näher charakterisierten, im wesentlichen aus dem p-Äthyl-phenol entstandenen, die Hauptmenge bildenden Oxydationsprodukten<sup>1)</sup> absieht und sich nur auf die krystallisierten Stoffe beschränkt, so überwiegen p-Äthyl-phenol, Di-äthyl-phenol, Äthyl-hydrochinon und Hydrochinon weit gegenüber dem Acetophenon. Ob der von *Law* und *Perkin* als primärer Phenyl-äthyl-alkohol angesehene Körper in Wirklichkeit das isomere p-Äthyl-phenol war, lässt sich heute nicht mehr entscheiden.

Das Methyl-phenyl-carbinol kann als Oxydationsprodukt aufgefasst werden; in diesem Sinne wurde es in das Schema eingereiht. Es ist aber sehr wohl möglich, dass dieser Alkohol erst sekundär aus Acetophenon an der Kathode entsteht, denn er ist nur in kleiner Menge vorhanden, und das konstante Auftreten seiner Vorstufe, des Pinakons, macht eine derartige Reduktion wahrscheinlich.

Die Kernoxydation verläuft in den üblichen Bahnen. Zuerst tritt ein Hydroxyl in o- oder p-Stellung zum Äthyl ein. Das o-Äthyl-phenol mit der freien p-Stellung zum Hydroxyl erleidet Weiteroxydation hauptsächlich unter Bildung von Äthyl-hydrochinon und Äthyl-chinon. Beim p-Äthyl-phenol aber stehen zwei Möglichkeiten offen: Bildung von Di-äthyl-phenol und hochmolekularen, di-phenolartigen Kondensationsprodukten, oder Bildung von Benzochinon unter Herausdrängung des Äthyls. Ob diese letztgenannte Oxydation, wie ich es hier angenommen habe, in einem Sprung verläuft, oder ob sich vielleicht als vergängliches, schwer zu fassendes Zwischenprodukt das Äthyl-chinol



einschiebt, habe ich einstweilen nicht prüfen können.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, November 1926.

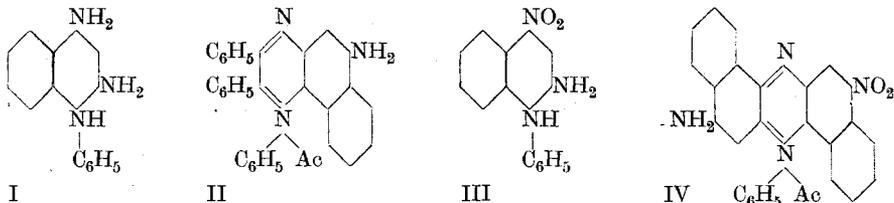
<sup>1)</sup> Sie entstehen hier ebenso reichlich wie bei den Xylolen und Xylenolen, vgl. *Helv.* **9**, 1097 sowie die vorstehende und eine spätere Abhandlung von *Fr. Fichter* und *M. Rinderspacher*.

## Sur quelques nouvelles matières colorantes aziniques dérivées de la naphthaline

par F. Kehrman et Bernard Perrot<sup>1)</sup>.

(8. XII. 26.)

Il ne semble pas que la phényl-triamino-naphtaline de la formule I, décrite par *Ullmann* et *Bruck*<sup>2)</sup>

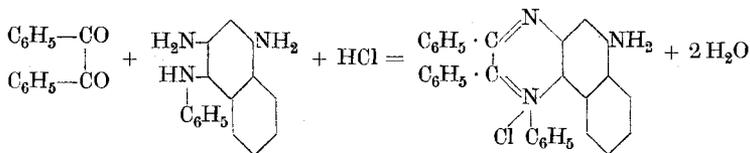


ait été employée jusqu'à présent pour effectuer des synthèses dans la série des azoniums. Ce fut cette constatation qui nous a engagés à entreprendre des essais dans ce domaine; mais, disons-le tout de suite, c'est avec le benzile seulement que la condensation a pu être réalisée. Elle aboutit à la formation de la matière colorante rouge de la formule II. Toutes nos autres tentatives ont échoué, les orthoquinones employées agissant toujours comme oxydants, au lieu de se condenser normalement avec la triamine. En revanche la nitro-diamine (III), que nous avons obtenue par réduction partielle de la dinitro-phénylnaphtylamine de *Ullmann* et *Bruck*<sup>2)</sup>, se condense avec la plupart des orthoquinones en fournissant des sels azonium nitrés, p. ex. le sel de la formule IV, qui, à la réduction, donnent les matières colorantes cherchées.

Ici c'est seulement le benzile qui ne réagit pas; mais puisqu'il se condense avec la triamine, la série des matières colorantes devient complète quand-même. Nous les décrirons dans la partie expérimentale qui va suivre.

### Partie expérimentale.

CONDENSATION DU BENZILE AVEC LA BASE DE *ULLMANN* ET *BRUCK*<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de doctorat de M. Bernard Perrot, Lausanne 1926.

<sup>2)</sup> B. 41, 3936 (1908).

<sup>3)</sup> l. c.

*Sels de 2-amino-phényl-stilbo-naphtazonium.*

Des quantités équimoléculaires de benzile et de base sont délayées dans une quantité suffisante d'alcool pour dissoudre le tout à la température d'ébullition et additionnées d'acide chlorhydrique afin de transformer la base en chlorhydrate. L'on chauffe ensuite au bain-marie, jusqu'à ce que la couleur rouge, qui apparaît bientôt, ne fonce plus.

A la fin de la réaction, quand la solution est devenue d'un *rouge-violacé* intense, on dilue avec de l'eau froide jusqu'à précipitation complète du chlorure, puis on extrait le tout à l'éther jusqu'à ce que l'extrait reste incolore.

Le chlorure est ensuite filtré à la trompe, dissout dans de l'eau bouillante, additionné d'une trace d'acide chlorhydrique, pour éviter la dissociation du sel, et la solution filtrée est précipitée par un peu de sel de cuisine solide.

On l'obtient ainsi sous forme de petits cristaux *violet*s, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec hydrolyse partielle et une couleur *rouge-ponceau*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *violet rougeâtre* intense (trisel) et devient par dilution progressive avec l'eau d'abord *vert-bleuâtre* (disel) et finalement rouge-ponceau (monosel). L'acide perchlorique précipite complètement la solution aqueuse chaude du chlorure. Le *perchlorate* se sépare sous forme d'une poudre cristalline *rouge-foncé*, insoluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*, également insoluble, séché à 110°, a donné à l'analyse :

$(C_{30}H_{22}N_3Cl)_2 + PtCl_4$	Calculé Pt 15,52%
	Trouvé „ 15,73%

*Dérivé acétylé.* Si l'on chauffe le chlorure avec dix fois son poids d'anhydride acétique pendant quelque temps au bain-marie, la solution passe du *rouge-foncé* au *jaune*. En présence d'un peu de chlorure de zinc, la transformation est plus rapide et se fait déjà à la température ordinaire.

Lorsque la coloration ne change plus, on ajoute de l'eau à la solution pour détruire l'excès de l'anhydride acétique. Dans ces conditions le *chlorure* du 2-acétamino-phényl-stilbo-naphtazonium se sépare partiellement sous forme d'une poudre cristalline *jaune*, séparation rendue complète par addition de chlorure de sodium. Le précipité est filtré et recristallisé dans l'eau chaude en présence d'une trace d'acide chlorhydrique. Les solutions aqueuse et alcoolique sont *jaune-citron*. L'acide sulfurique concentré donne un disel *rouge-violet*, qui se transforme en monosel *jaune* par dilution avec l'eau.

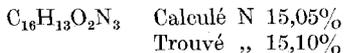
Le *perchlorate*, cristaux microscopiques *jaune-d'or*, insoluble dans l'eau, séché à 110°, a donné à l'analyse

$C_{32}H_{24}O_5N_3Cl$	Calculé N 7,43%
	Trouvé „ 7,72%

1-NITRO-3-AMINO-4-ANILINO-NAPHTHALINE (f. III).

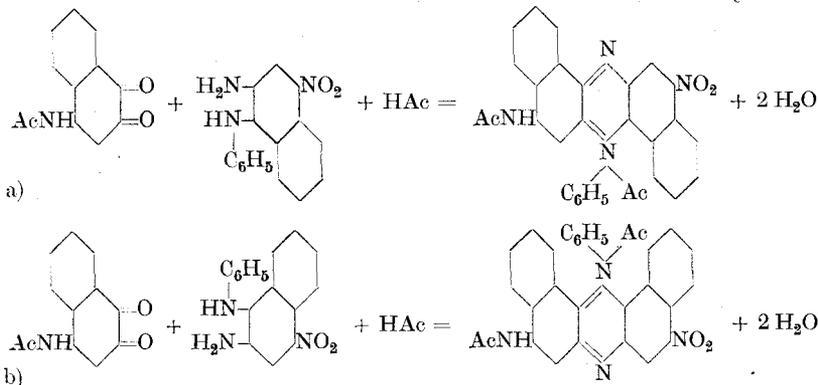
Dans une suspension de 10 gr. de dinitro-naphtyl-phénylamine dans environ 100 cm<sup>3</sup> d'alcool, saturé d'ammoniac gazeux, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le corps se dissout peu à peu en se transformant en nitro-amino-naphtyl-phénylamine, qui colore la solution en *rouge-orange*. Lorsque tout est dissous, l'on ajoute de l'eau par petites quantités pour précipiter le produit de réaction. Ce dernier, qui apparaît sous forme d'une poudre cristalline *rouge-brun*, est ensuite recristallisé dans l'alcool. Si l'on a soin de refroidir la solution, qui s'échauffe au cours de la réduction par le sulfure d'ammonium, et de la maintenir à une température de 30° environ, le rendement atteint facilement 60 à 70% de la théorie.

Aiguilles brillantes *rouge-orange*, qui fondent à 160—161°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique en *orangé rougeâtre*. Avec les acides minéraux pas trop dilués, la base se combine en formant des sels cristallisables *jaune d'or*, qui sont hydrolysés par l'eau.



*Condensation avec la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone.*

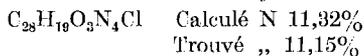
Tandis que la théorie prévoit la possibilité de la formation de deux isomères



nous n'avons obtenu qu'un seul produit, dont les propriétés correspondent à celles d'un sel formé d'après l'équation a).

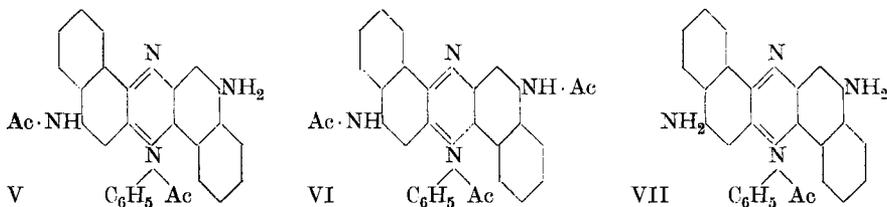
Des quantités équimoléculaires de nitro-diamine et de quinone sont délayées dans dix fois leur poids d'acide acétique glacial, puis chauffées au bain-marie. La solution, d'abord *rouge-orangé*, passe bientôt au *rouge-violacé*. Lorsque cette dernière nuance ne se modifie plus, l'on ajoute de l'acide nitrique dilué (10%) et de l'eau, ce qui détermine la précipitation du *nitrate* en cristaux microscopiques *rouge-foncé*, presque insolubles dans l'eau. Afin de le transformer en *chlorure*,

on le filtre à la trompe, lave avec de l'eau froide, dissout à chaud dans de l'alcool à 50% et ajoute de l'acide chlorhydrique dilué. Le chlorure précipité est finalement recristallisé dans l'alcool. Petits cristaux *rouge-foncé* très peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, avec une couleur *rouge* tirant sur le violet et une forte fluorescence *rouge-feu*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *bleu-foncé* et passe au *rouge* par dilution avec de la glace. Couleur et fluorescence prouvent qu'il s'agit d'une *rosinduline* et que l'attribution de la formule IV est ainsi justifiée. Pour l'analyse le sel a été séché à 110°.



Si l'on porte à sec au bain-marie une solution alcoolique du chlorure acidulé par l'acide chlorhydrique concentré, le groupe acétamino est saponifié. Le résidu se dissout dans l'eau chaude en *rouge violacé* et cette solution, additionnée d'un peu de chlorure de sodium, abandonne de petits cristaux *rouges* à reflets métalliques *verdâtres*. La solution de ces cristaux dans l'acide sulfurique concentré est *vert-bleuâtre* et passe par dilution progressive avec de l'eau d'abord au *brun*, puis au *rouge fuchsine*. Ces réactions confirment l'hypothèse qu'il s'agit ici d'une *rosinduline* véritable de la formule IV.

*Sels du diamino-phényl-dinaphthazonium et ses dérivés acétylés.*  
(f. V, VI et VII).



Lorsqu'on opère la réduction du groupe nitro dans le dérivé monacétylé précédemment décrit, en se gardant bien de chauffer trop fortement et en évitant un excès d'acide minéral, l'on obtient le sel monacétylé de la formule V, coloré en *bleu*, qui, traité par l'anhydride acétique, donne le dérivé diacétylé VI de couleur *violet-rougeâtre*.

Lorsqu'en revanche on enlève le groupe acétyle par saponification, le sel de la formule VII, qui en résulte, est coloré en *bleu très verdâtre*.

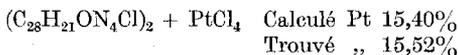
*Préparation du chlorure V, monacétylé.*

La solution alcoolique du chlorure correspondant à la formule de l'équation a est additionnée d'une solution de chlorure d'étain dans de l'acide chlorhydrique à 10% en quantité suffisante, pour effectuer non seulement la réduction du groupe nitro, mais aussi la transformation du colorant réduit en leucodérivé.

On chauffe au bain-marie jusqu'à passage de la coloration de la solution, *rouge* d'abord, ensuite *violette* et *bleue*, à un *brun* de peu d'intensité, et oxyde ensuite, en ajoutant une solution concentrée aqueuse de chlorure ferrique en léger excès. La précipitation du colorant, petits cristaux *noir-bleuâtre*, est complétée par addition d'un peu de chlorure de sodium. On filtre et lave d'abord avec une solution aqueuse diluée de chlorure de sodium, puis avec de l'eau pure.

Cristaux microscopiques *noir-bleuâtre* presque insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude avec une couleur d'*encre noire* et dans l'alcool en *bleu-verdâtre très terne*. L'acide sulfurique concentré dissout en *bleu-foncé*, nuance qui passe, en y ajoutant progressivement de la glace, d'abord au *vert-olive*, puis successivement au *rouge vif*, *rouge-bordeaux*, et le sulfate finit par précipiter en flocons *bleu-foncé*.

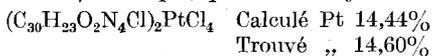
Le *chloroplatinate* s'obtient en précipitant la solution du chlorure dans l'eau chaude par l'acide chloroplatinique. Ce sel, tout d'abord de consistance gélatineuse, devient vite cristallin et forme de petits cristaux à éclat métallique verdâtre qui, après avoir été filtrés et lavés à l'eau, ont été séchés à 110°.



#### *Préparation du chlorure VI, diacétylé.*

Le chlorure de la formule V, à l'état de poudre fine, est chauffé au bain-marie avec dix fois son poids d'anhydride acétique, jusqu'à ce que la couleur de la solution, qui passe du *bleu* au *violet-rougêâtre*, ne subisse plus de changement. Une fois la réaction terminée, on dilue avec de l'eau et on chauffe de nouveau pour détruire l'excès de l'anhydride. En saturant ensuite peu à peu la solution obtenue avec du chlorure de sodium solide, le nouveau chlorure se dépose sous forme de petits cristaux *violet-noir*, qui sont filtrés et lavés à l'eau froide. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une nuance *bordeaux-violacé*. L'acide sulfurique donne une solution *bleu-foncé*, qui devient *rouge-violacé* par dilution avec de la glace.

Le *chloroplatinate* précipite de la solution aqueuse du chlorure en petits cristaux *violet-foncé* qui, pour l'analyse, ont été séchés à 110°.



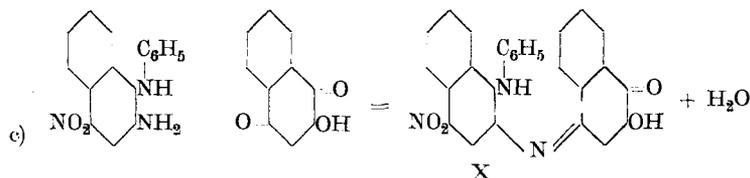
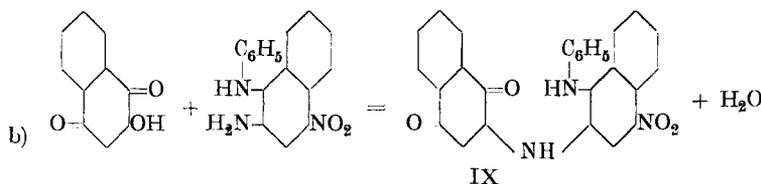
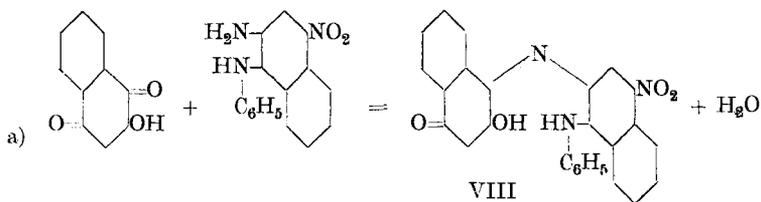
#### *Préparation du chlorure de la formule VII.*

Le chlorure de la formule V est chauffé au bain-marie avec vingt fois son poids d'acide sulfurique, contenant deux parties d'acide sur une partie d'eau. La couleur passe du *vert-olive* au *vert-franc*. Lorsque la nuance ne change plus, on dilue avec beaucoup d'eau et obtient un précipité du monosulfate *bleu*, que l'on dissout dans l'eau bouillante.

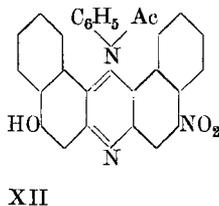
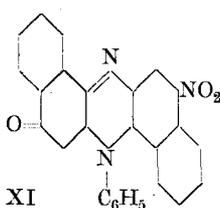
En saturant cette solution avec du chlorure de sodium solide, le *chlorure* se dépose sous forme de petits cristaux *noir-violeté* à faible éclat métallique de cuivre, qui sont très peu solubles dans l'eau froide. La solution dans l'eau bouillante est *bleu-foncé* tirant sur le *violet*, la solution alcoolique *bleu-verdâtre*. Avec un peu d'acide minéral il se forme un disel *rouge-violeté*. L'acide sulfurique concentré donne une solution *vert-bleuâtre* qui devient, par dilution progressive avec de l'eau, tout d'abord *vert-franc*, puis *rouge-fuchsine*, et vire au bleu seulement après neutralisation.

*Condensation avec l'oxy-naphto-quinone.*

La théorie prévoit ici *trois* produits de condensation *primaires*, si l'on admet que le groupe amino de la nitro-phényl-o-naphtylène-diamine puisse entrer en réaction avec chaque groupe oxygéné de la quinone selon les équations



en donnant lieu ainsi à la formation de trois anilides (f. VIII à X). Les anilides VIII et IX pourraient ensuite perdre chacune une nouvelle molécule d'eau, en se transformant, en fermant la chaîne, en dérivés „azonium“, formules XI et XII.



Or nous avons constaté en réalité la formation de *trois* substances différentes, dont *deux* présentent les caractères des quinone-anilides et la troisième est certainement la nitro-naphtindone de la formule XI.

En outre, l'une des deux anilides, certainement celle de la formule IX, est transformée par l'acide sulfurique concentré en sel azonium, qui doit correspondre à la formule XII, mais l'étude de ce dernier n'a pas été entreprise jusqu'ici.

L'autre anilide, de la formule X, se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans modification, ce que sa formule de constitution permet de prévoir.

Des quantités équimoléculaires des composants sont délayées dans 20 à 25 fois leur poids total d'alcool et additionnées d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour transformer la base en chlorhydrate. Après avoir porté un instant à l'ébullition, on laisse la réaction se poursuivre à une température de 25 à 30° pendant quelques jours. On observe que les particules de la quinone et de la base entrent peu à peu en solution, tandis que la cristallisation des produits de condensation commence bientôt et augmente à mesure que la réaction progresse. On discerne aisément deux sortes de cristaux, les uns *rouges*, les autres *jaunes-bruns*; la solution est colorée en *rouge intense*. On considère la réaction comme terminée dès que le dépôt cristallin n'augmente plus.

Celui-ci est filtré à la trompe, lavé avec un peu d'alcool, séché et extrait plusieurs fois avec du benzène bouillant, jusqu'à ce que ce solvant reste à peu près incolore. De trois extraits benzéniques ainsi obtenus, le dernier a abandonné après concentration convenable des aiguilles *rouge-brun* à faible éclat métallique *violacé* qui, après une recristallisation dans le même solvant, étaient complètement homogènes. Séchées à 110°, elles ont donné à l'analyse :

$C_{26}H_{17}O_4N_3$	Calculé C 71,72	H 3,91	N 9,66%
	Trouvé „ 71,86	„ 4,10	„ 9,70%

Insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool avec une couleur *orange-brunâtre* qui, après addition d'un peu de soude caustique, vire au *brun-foncé*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est au premier moment *rouge*, mais devient presque instantanément *bleue*. Par dilution avec de l'eau, la nuance passe au *rouge-franc*. Cette solution n'abandonne rien à l'éther et contient un *sulfate* qui cristallise parfois. Après neutralisation par l'ammoniaque, elle devient *jaune*, et traitée par l'éther, elle abandonne à celui-ci une substance, le colorant en *orange*. Ces réactions prouvent que sous l'influence de l'acide sulfurique l'anilide a subi une condensation et formé un sel azonium. Celui-ci est d'autre part entièrement différent du sulfate de la nitro-naphtindone, décrit ultérieurement, ce qui permet de lui assigner la formule XII, et à l'anilide rouge la formule IX.

Les deux premiers extraits benzeniques réunis ont abandonné, outre les cristaux *rouges* plus difficilement solubles, une certaine quantité de cristaux *jaunes* plus facilement solubles dans ce solvant. Purifiés par cristallisation fractionnée, ces derniers, séchés à 110°, ont donné à l'analyse

$C_{26}H_{17}O_4N_3$     Calculé N 9,66%  
 Trouvé „ 9,37%

Il s'agit ici d'une deuxième anilide, isomère de la première. Elle est insoluble dans l'eau, très difficilement dans l'alcool en *jaune-clair*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *violet-bleuâtre* et devient par dilution avec peu d'eau d'un beau *rouge-fuchsine*, avec beaucoup d'eau elle se décolore totalement et dépose l'anilide sous forme de flocons *jaunes*, qui entrent dans l'éther avec la même nuance. L'indifférence de cette anilide vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré permet de lui assigner la formule X.

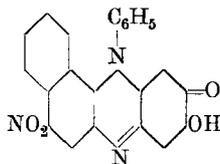
Il a été mentionné plus haut que les eaux-mères alcooliques provenant de la préparation des deux anilides sont intensément colorées en *rouge*. Cette couleur provient de la présence d'un troisième corps qui a pu être isolé grâce à son indifférence vis-à-vis de la soude alcoolique diluée, qui ne l'attaque pas, tandis que les deux anilides y sont solubles. Les eaux-mères rouges ont été évaporées à sec, puis extraites plusieurs fois avec un mélange d'alcool, de soude caustique et d'eau, qui dissout les anilides, tandis que le nouveau corps reste insoluble sous forme d'une poudre *rouge-foncé*, et a pu être recristallisé dans un mélange d'alcool et de benzène, dans lequel il se dissout avec une couleur *rouge-foncé*. Séché pour l'analyse à 110°.

$C_{26}H_{15}O_3N_3$  · Calculé N 10,07%  
 Trouvé „ 10,03%

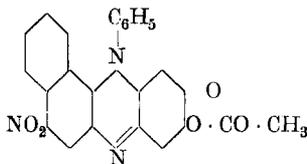
Insoluble dans l'eau et les alcalis, difficilement soluble dans l'alcool. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *vert-bleuâtre* et passe au rouge par dilution avec l'eau. La réduction avec le chlorure d'étain fournit un aminodérivé d'un beau *violet*. Ces propriétés concordent bien avec la formule XI d'une nitro-naphtindone.

*Condensation avec la dioxy-quinone symétrique.*

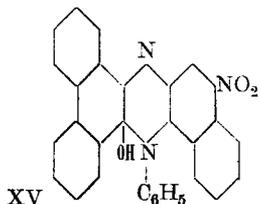
On n'a obtenu que l'unique dérivé prévu par la théorie, correspondant à la formule suivante (XIII).



XIII



XIV



XV

En chauffant au bain-marie des quantités équimoléculaires de quinone et de base avec 25 fois leur poids d'alcool et la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à la transformation de la base en sel, le nouveau corps ne tarde pas à se déposer sous forme de petits cristaux *rouge-foncé* à fort éclat métallique *verdâtre*. Quand la quantité du dépôt n'augmente plus, on filtre, lave à l'alcool chaud et sèche. Le rendement est à peu près quantitatif. L'analyse de ces cristaux, séchés à 110°, a donné :

$C_{22}H_{13}O_4N_3$	Calculé N 10,96%
Trouvé ..	10,45%

Insoluble dans l'eau, très difficilement soluble dans l'alcool chaud avec une couleur *rouge-jaunâtre*, soluble dans la soude caustique diluée à chaud en *orangé-rougâtre*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *violette*, très *rougâtre*, et passe à l'*orangé* par dilution avec de l'eau.

Le *dérivé acétylé* s'obtient en traitant le corps précédent avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium anhydre. La couleur de la solution passe au *rouge*, la substance entre bientôt en solution et le dérivé acétylé se dépose en petits cristaux *violet*s à fort éclat métallique *laiton*. Après filtration et recristallisation dans le benzène, on l'obtient tout à fait pur.

$C_{24}H_{15}O_5N_3$	Calculé N 9,88%
Trouvé ..	10,00%

Insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, plus soluble dans le benzène avec une belle nuance *rouge-fuchsine*. La solution dans l'acide sulfurique est *rouge-bordeaux* et devient orange par dilution avec l'eau. Ce dérivé acétylé correspond à la formule XIV.

#### *La condensation avec la phénanthrène-quinone*

a donné après plusieurs jours une substance qui présente les caractères requis par une pseudobase de la formule XV; mais jusqu'ici il n'a pas été possible de terminer les recherches la concernant.

Lausanne, 5 décembre 1926, Lab. organique de l'Université.

## Synthèse de la phénazine et de quelques-uns de ses dérivés

par F. Kehrman et Camille Mermod <sup>1)</sup>.

(8. XII. 26.)

*Hinsberg*<sup>2)</sup> a trouvé le procédé de synthèse, qui porte son nom et qui consiste à préparer les azines en condensant les  $\alpha$ -dicétones et les o-quinones avec les o-diamines, mais ce sont justement les azines les plus simples, comme la phénazine et ses homologues alcoylés, qui n'ont pu être obtenus jusqu'ici au moyen de cette méthode.

En considérant le fait que les orthoquinones les plus simples sont peu stables et ne supportent l'action ni des acides et alcalis, ni parfois même celle de l'eau, nous avons pensé qu'en excluant l'action nocive de ces facteurs, on pourrait espérer combler cette lacune.

Nous y avons en effet réussi en effectuant les condensations dans les conditions mêmes où sont préparées ces quinones, c'est-à-dire en milieu d'éther sec. Les azines, que nous avons pu préparer de la sorte, sont «la phénazine, la  $\beta$ -méthyl-phénazine, l' $\alpha, \beta$ -naphto-phénazine et un certain nombre de dérivés aminés et hydroxylés».

### Partie expérimentale.

#### PHÉNAZINE (F. I).

Nous avons fait un premier essai en dissolvant une molécule d'o-phénylène-diamine dans une quantité d'acide acétique glacial juste suffisante pour la tenir en solution, et en l'ajoutant à une solution étherée d'une molécule d'o-benzoquinone fraîchement préparée selon les indications de *Willstätter*.

Le mélange a pris une teinte rouge, qui a passé peu à peu au rouge-brun.

Après 24 heures de repos, la solution a été lavée successivement à la soude caustique très diluée, à l'acide sulfurique dilué et finalement à l'eau. Les produits accessoires de caractère phénolique et basique sont ainsi complètement éliminés et l'éther reste très faiblement coloré en jaune-clair. En le secouant ensuite avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, il se décolore complètement, tandis que l'acide sulfurique prend une teinte orangée en s'emparant de la phénazine. Il ne reste qu'à décanter l'éther et neutraliser l'acide sulfurique par de l'ammoniaque pour obtenir l'azine à l'état solide et cristallisé. Son point de fusion fut trouvé à 170°, mais le rendement fut tellement minime que nous avons repris l'expérience en modifiant le

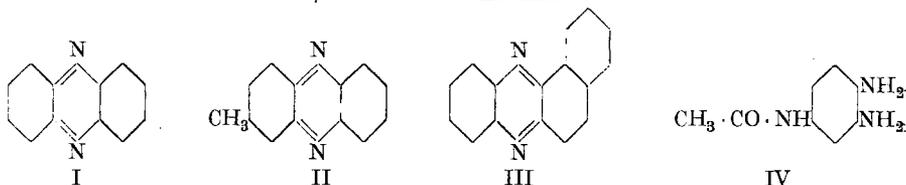
<sup>1)</sup> Extrait de la Thèse de M. Camille Mermod, Lausanne, juillet 1926.

<sup>2)</sup> B. 16, 1531 (1883).

mode opératoire. Pensant que la présence de l'acide acétique avait été la cause de ce succès insuffisant, nous avons mélangé directement les solutions des deux composants dans l'éther séché au sodium métallique. L'opération fut conduite comme dans le cas précédant, mais le rendement en azine atteignit cette fois-ci 27% de la théorie.

Dans un troisième essai nous avons encore amélioré le rendement en le portant à 35% de la théorie, en additionnant le mélange des deux solutions éthérées d'une certaine quantité de sulfate de soude calciné. Nous tenions ainsi compte du fait que la formation de l'azine à partir de ses deux composants est accompagné de la formation simultanée de deux molécules d'eau, qui pourraient nuire au rendement.

$\beta$ -MÉTHYL-PHÉNAZINE.



La méthyl-phénazine fut préparée pour la première fois par *Merz et Ris*<sup>1)</sup> qui l'obtinrent en chauffant pendant 50 heures un mélange équimoléculaire d'o-toluylène-diamine et de pyrocatechine entre 200 et 220°.

Nous avons réussi à faire sa synthèse en condensant la méthyl-o-quinone avec l'o-phénylène-diamine. Il est probable que ce corps se formerait aussi en prenant à la place de la méthyl-o-quinone l'o-quinone et à la place de l'o-phénylène-diamine son homologue méthylé, ce que nous n'avons pas encore essayé.

Un essai de condensation en milieu acétique glacial ne nous ayant pas donné de résultat satisfaisant, le rendement obtenu n'ayant été que de  $\frac{1}{20}$  %, nous avons ensuite procédé comme dans le cas de la phénazine.

La quinone et la base furent dissoutes séparément dans l'éther purifié au sodium, puis les solutions furent mélangées en présence de sulfate de soude calciné. Le liquide s'est coloré en *rouge*, puis la teinte a passé rapidement au *bleu-verdâtre*. Après deux jours de repos et lavage à la soude, à l'acide sulfurique dilué et à l'eau, l'éther a laissé cristalliser déjà une certaine quantité d'azine en longues aiguilles *jaunes*. Après avoir extrait le reste de la façon indiquée plus haut pour la purification de la phénazine, nous avons obtenu un rendement total de 50% de la théorie. Le corps s'est présenté sous forme d'aiguilles d'un *jaune pur* fondant à 117°; elles se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une intense coloration *rouge-sang*, qui passe au *jaune* par dilution avec de l'eau. Si l'on dilue beaucoup, la presque totalité de la substance précipite.

<sup>1)</sup> B. 19, 726 (1886).

NAPHTO-PHÉNAZINE (f. III).

La synthèse de ce corps avait déjà été faite par *O. N. Witt*<sup>1)</sup> par condensation de la  $\beta$ -naphtho-quinone avec l'o-phénylène-diamine en solution acétique à 50%, mais le rendement fut relativement faible.

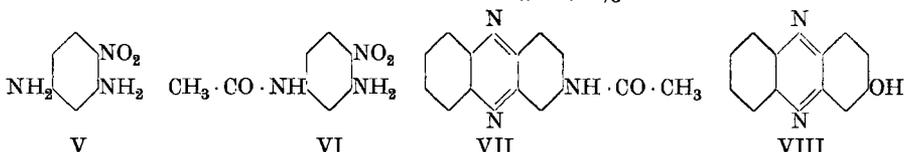
Nous avons repris cet essai en opérant en solution d'éther absolu et en présence de sulfate de soude calciné. Le mélange, d'abord rouge, passe lentement au rouge-brun. Après purification<sup>2)</sup> nous avons ainsi obtenu un rendement de 88% de la théorie.

Aiguilles *jaune-clair*, p. f. 142°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *rouge-brun* et devient par dilution avec peu d'eau d'abord *jaune-d'or*. En la diluant davantage, l'azine se dépose à l'état cristallisé à la suite d'hydrolyse complète du monosel.

4-Acétamino-1,2-phénylène-diamine (f. IV).

Ayant besoin de cette base pour nos synthèses, nous l'avons préparée en chauffant pendant 2 heures à l'ébullition la 4-nitro-m-phénylène-diamine (f. V) avec environ dix fois son poids d'acide acétique glacial, puis nous avons ajouté une molécule d'anhydride acétique pour une molécule de nitro-dérivé et continué à chauffer encore une heure environ. Dans ces conditions c'est uniquement le groupe amino se trouvant en *para* par rapport au groupe nitro qui est acétylé, tandis que l'autre reste intact. Le dérivé monacétylé (f. VI) ainsi obtenu est précipité par l'eau, filtré, lavé, séché et extrait au benzène bouillant, qui le dépose par refroidissement sous forme de petits grains *oranges*, presque insolubles dans le benzène à froid, davantage à l'ébullition, et qui fondent à 178°. Ils ont été séchés pour l'analyse à 110°.

$C_8H_9O_3N_3$       Calculé N 21,53%  
 Trouvé „ 21,96%



Pour réduire le groupe nitro on emploie la méthode de *Béchamp* en ajoutant peu à peu la substance à un mélange d'eau et de fer en poudre, auquel on a ajouté quelques gouttes d'acide acétique. L'on chauffe jusqu'à la disparition du nitro-dérivé, précipite le fer par un très petit excès de carbonate de sodium, filtre, ajoute au besoin un peu d'acide acétique pour neutraliser le carbonate en excès et concentre la solution par évaporation au bain-marie. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir la base à l'état solide et cristallisé, mais nous avons très bien réussi quelques condensations avec les ortho-quinones en employant les solutions aqueuses brutes.

<sup>1)</sup> B. 20, 575 (1887).

<sup>2)</sup> Voir plus haut.

*β*-Acétamino-phénazine (f. VII).

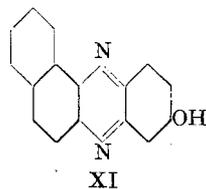
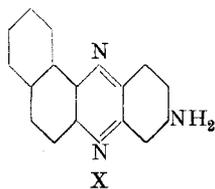
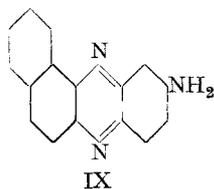
On avait pu songer à faire la synthèse de ce corps, en condensant l'o-benzoquinone avec l'acétamino-o-phénylène-diamine précédemment décrite, mais en considérant la sensibilité de cette quinone vis-à-vis de l'eau, nous avons dû y renoncer et procéder d'une façon inverse, c'est-à-dire en condensant l'acétamino-o-benzoquinone<sup>1)</sup> avec l'o-phénylène-diamine. 0,35 gr. d'o-phénylène-diamine furent dissous dans la quantité suffisante d'éther sec et 0,5 gr. d'acétamino-o-quinone dans un peu d'acide acétique glacial à la température ordinaire. Les deux solutions mélangées en présence de sulfate de soude calciné prennent bientôt une intense coloration *jaune*. Après 18 heures, on dilue avec une quantité suffisante d'eau pour dissoudre le sulfate de soude et pour précipiter l'azine, que l'on filtre, lave à l'eau et sèche. Nous avons obtenu ainsi un rendement de 68% de la théorie. Le produit fut identifié par comparaison directe avec le dérivé acétylé de l'aminophénazine décrite antérieurement par O. Fischer et E. Hepp<sup>2)</sup>, qui l'ont obtenu en distillant la 2,3-diamino-phénazine avec la poudre de zinc.

*β*-Oxy-phénazine (f. VIII).

Afin de préparer ce dérivé, nous avons tout d'abord tenté de diazoter l'aminophénazine en solution sulfurique, mais, chose curieuse, en chauffant ensuite à l'ébullition, nous n'avons pas trouvé trace de dérivé hydroxylé dans le produit de réaction<sup>3)</sup>.

En suivant une autre voie, nous avons alors chauffé l'aminophénazine pendant quelques heures en tube scellé à 180° en présence de vingt fois son poids d'acide chlorhydrique à 15%. Après neutralisation par l'ammoniaque, un précipité a été obtenu, qui abandonnait à la soude caustique diluée une substance de caractère phénolique, la colorant en *rouge-orangé*, tandis que d'autres produits sont restés insolubles. La solution filtrée, puis acidulée par l'acide acétique dilué, a formé un précipité cristallisé, qui a pu être identifié avec l'oxyphénazine décrite antérieurement et obtenu par l'un de nous et *Cherpillod*<sup>4)</sup>, en condensant l'oxy-benzoquinone avec l'o-phénylène-diamine.

3-Amino-naphto-phénazine (f. X).



La condensation de la *β*-naphto-quinone avec le triamino-benzène pourrait donner lieu à la formation des *deux* isomères IX et X. Nous

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 218 (1925).

<sup>2)</sup> B. **22**, 357 (1889).

<sup>3)</sup> A comparer B. **22**, 358 (1889).

<sup>4)</sup> Helv. **7**, 973 (1924).

n'avons obtenu que *l'un* des deux, identique avec l' amino-naphto-phénazine (f. X) de *Nietzki* et *Otto*<sup>1)</sup>, préparée par ces chimistes en faisant réagir la quinone-dichlorimine sur la  $\beta$ -naphtyl-amine.

Des quantités équimoléculaires de  $\beta$ -naphtoquinone et de chlorhydrate de triamino-benzène-1,2,4 ont été chauffées en présence d'une quantité suffisante d'acide acétique au bain-marie. La solution se colore en *rouge*. Lorsque la nuance ne change plus, on dilue avec beaucoup d'eau, neutralise partiellement par l'ammoniaque, filtre le précipité, lave à l'eau et sèche. L'azine ainsi obtenue est encore très impure. On la pulvérise et l'extrait par l'acide chlorhydrique à 7%, filtre et précipite à nouveau par l'ammoniaque. Le précipité est filtré, séché et recristallisé quelques fois dans le benzène. Petits cristaux *orange*, p. f. 267°. Ils ont été identifiés avec un échantillon de 3-amino-naphto-phénazine de *Nietzki* et *Otto*. Le rendement n'a guère dépassé quelques pourcents. L'acide sulfurique concentré donne un trisel *rouge-violacé* terne, qui par dilution progressive avec l'eau se transforme en disel *vert-olive* et finalement en monosel *rouge-fuchsine*.

L'addition d'un alcali en excès provoque la précipitation de la base sous forme de flocons *jaune-d'or*, qui se dissolvent dans l'éther et le benzène avec une teinte *jaune* et une intense fluorescence *verte*, tandis que sa solution dans l'alcool est *jaune-orange* et possède une forte fluorescence *jaune-clair*.

### 3-Oxy-naphto-phénazine (f. XI).

$\frac{1}{2}$  gr. de 3-amino-naphto-phénazine furent chauffés pendant 10 heures en tube scellé avec vingt fois leur poids d'acide chlorhydrique à 25% HCl.

Après refroidissement la solution est remplie de petites aiguilles *brun-rouge* qui sont filtrées, lavées et recristallisées dans l'alcool.

Petites aiguilles *jaune-brun*, solubles dans la soude caustique en *orange*, fondant en se décomposant à 290° environ. Séchées pour l'analyse à 110°.

$C_{10}H_{16}ON_2$	Calculé N 11,38%
	Trouvé „ 11,00%

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther en *jaune-clair* peu intense. La solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un beau *violet-rougeâtre* (disel) qui, par dilution avec l'eau, passe d'abord au *jaune-citron* (monosel) et se décolore finalement en déposant l'azine libre.

Lausanne, 7 décembre 1926, Lab. organique de l'Université.

<sup>1)</sup> B. 21, 1599 (1888).

## Über das Oxymethyl-furfurol

von J. J. Blanksma.

(16. XII. 26.)

In einer soeben erschienenen Notiz über das 5-Oxymethyl-furfurol von *Tadeus Reichstein*<sup>1)</sup> wird erwähnt, dass die Eigenschaften dieser Verbindung nicht unbedeutend von den Literaturangaben abweichen. Das ist nicht ganz richtig.

Im Jahre 1917 hat einer meiner Schüler, *J. A. Middendorp*<sup>2)</sup>, das Oxymethyl-furfurol einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Die Arbeit *Middendorp's* ist infolge der anormalen Verhältnisse während und nach dem Kriege, abgesehen von einem kurzen Referat im Chemischen Zentralblatt<sup>3)</sup>, unbeachtet geblieben. Wegen der besonderen Wichtigkeit des Oxymethyl-furfurols hat die Redaktion der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie *Middendorp's* Abhandlung in ihrem vollen Umfang, von *E. Troje* ins Deutsche übersetzt, in die Vereins-Zeitschrift aufgenommen<sup>4)</sup>.

Ich habe das Oxymethyl-furfurol seit 1917 mehrmals von verschiedenen Studenten als Übungspräparat darstellen lassen, wo bei der Destillation zur Erreichung des Vakuums flüssige Luft benutzt wurde. Steht keine flüssige Luft zur Verfügung, so kann man mit einer Quecksilber-Vakuumpumpe ohne besondere Apparatur zum Ziel gelangen, wie neulich auch von *E. Troje*<sup>5)</sup> angegeben wurde. Die Angaben *Reichstein's* stimmen gut mit *Middendorp's* und unsren Beobachtungen überein.

Leiden, Org. Chem. Lab. der Universität, 13. Dezember 1926.

## Über Pflanzenfarbstoffe II<sup>6)</sup>

von P. Karrer und Rose Widmer.

(29. XII. 26.)

### 1. Über das Anthocyan der Goldmelissen.

Die Blüten von *Monarda didyma*, der Goldmelisse, die früher officinell waren und auch heute noch bisweilen im Handel erhältlich sind, führen ein Anthocyan, das in die Reihe des Pelargonidins gehört. Wir nennen es *Monardaein*. Seine Isolierung und Reinigung erfolgt am besten über das Pikrat, das zwar bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte, sich aber aus heissem Wasser gut umlösen und dadurch von Begleitstoffen trennen lässt. Auch das *Monardaein-chlorid*, eine in kaltem Wasser ebenfalls schwer lösliche Verbindung, hat bisher allen Krystallisationsversuchen getrotzt.

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 1066 (1926).

<sup>2)</sup> Doktor-Diss., Universität Leiden 1917, Over het Oxymethylfurfurol; R. **38**, 1—71 (1919).

<sup>3)</sup> C. **1919**. I. 844; General-Register (1917—1921) 1889.

<sup>4)</sup> Z. Ver. Deut. Zucker-Ind. **74**, 338—453 (1924).

<sup>5)</sup> Z. Ver. Deut. Zucker-Ind. **1925**, 635; C. **1926**, II. 1891.

<sup>6)</sup> I. Mitteilung vgl. Helv. **10**, 5 (1927).

Monardaein wird durch kalte, doppelt normale Natronlauge glatt in annähernd 1 Mol. p-Oxy-zimtsäure und 1 Mol. eines Pelargonidin-diglucosids gespalten, welch letzteres nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit direkt vollkommen rein auskristallisiert. (Vgl. photographisches Bild.) Es soll die Bezeichnung Monardin bekommen. Der hohe Reinheitsgrad, mit dem es nach der Verseifung des Monardaeins herauskommt, zeigt, dass auch das Monardaein trotz seines Mangels an Krystallisationsfähigkeit einen hohen Grad von Reinheit besitzen muss.

Monardin ist identisch oder isomer mit Pelargonin. Es hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse, die gleiche Lösungsfarbe und Zusammensetzung, sowie denselben Schmelzpunkt (180°) wie das Anthocyan der Scharlach-pelargonie, einzig seine spezifische Drehung fanden wir etwas tiefer als sie für Pelargonin angegeben ist:

$$[\alpha]_D = - 244^\circ; [\alpha]_{614} = - 133^\circ \text{ gegen } [\alpha]_D = - 291^\circ \text{ und } [\alpha]_{614} = - 180^\circ$$

für Pelargonin<sup>1)</sup>. Bevor man nicht die Stellung der Zuckergruppe in den beiden Anthocyanen einwandfrei ermittelt hat, muss die Frage nach Identität bzw. Isomerie des Monardins und Pelargonins noch offen bleiben.

Die saure Spaltung des Monardins lässt zwei Mol. Glucose und 1 Mol. Pelargonidin entstehen. Letzteres wird dabei in den charakteristischen schwalbenschwanzförmigen Krystallen erhalten, die alle für dieses Anthocyanidin beschriebenen Eigenschaften besitzen.

Monardaein, der Farbstoff der Goldmelissen, ist somit ein Oxy-cinnamoyl-pelargonidin-diglucosid, und ruft wegen seines Gehaltes an p-Oxy-zimtsäure besonderes Interesse wach. An welcher Stelle der Molekel sich der Oxy-zimtsäurerest befindet, lässt sich vorderhand nicht sagen; am wahrscheinlichsten erscheint seine Fixierung am Zucker, in ähnlicher Art wie die Benzoylgruppe im Populin.

Es ist bereits ein Fall einer Vereinigung eines Anthocyanins mit einer aromatischen Oxysäure bekannt. *Willstätter* und *Mieg*<sup>2)</sup> fanden im Anthocyan des Rittersporns (Delphinin) eine Verbindung, die sich aus 2 Mol. p-Oxy-benzoesäure und 1 Mol. Delphinidin-di-glucosid zusammensetzt. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, dass auch der Farbstoff des blauen Enzians p-Oxy-zimtsäure enthält. Diese gehäuften Beobachtungen bringen die Kupplungsprodukte aus aromatischen Oxysäuren und Anthocyanen zu einer allgemeinen Bedeutung und schlagen eine neue Brücke von den Anthocyanen zu den Depsiden und Gerbstoffen.

Der p-Oxy-zimtsäure ist man im Pflanzenreich schon wiederholt begegnet; erinnert sei an ihr Vorkommen im Überwallungsharz der

<sup>1)</sup> *Willstätter* und *Bolton* A. 408, 49 (1914).

<sup>2)</sup> A. 408, 61 (1915).

Fichte<sup>1)</sup>, im Harz von *Xanthorea hastile*<sup>2)</sup> und anderen Harzen, in Aloearten<sup>3)</sup>, in den Blüten von *Trifolium pratense*<sup>4)</sup> und den Blättern von *Davissia latifolia*<sup>5)</sup>.

Durch die Spaltung des Monardaeins in p-Oxy-zimtsäure und Monardin ist die Zusammensetzung der Verbindung indessen noch nicht restlos erfasst. Wenn man das Monardaein, so wie wir es tun, mit methylalkoholischer Salzsäure den Blüten entzieht, so ist es, auch nach dem Umlösen des Pikrats und Fällen des Chlorids aus methylalkoholischer Salzsäure, stets methoxylhaltig. Der Methoxylwert unterliegt Schwankungen. Im Chlorid bestimmt betrug er einmal 4,5%, in einem anderen Präparat 6,1%. Worauf dieser Methoxylgehalt zurückgeht, konnte bisher nicht sicher abgeklärt werden. Da die aus der alkalischen Verseifung des Monardaeins bei gewöhnlicher Temperatur hervorgehenden Spaltstücke p-Oxy-zimtsäure und Monardin (Pelargonidin-diglucosid) beide methoxylfrei sind, halten wir es für möglich, dass Monardaein hartnäckig Methylalkohol zurückhält und sein Methoxylgehalt darin eine Erklärung findet. Der Methylalkohol müsste allerdings so fest gebunden sein, dass er sich selbst im Vakuum bei 100° nicht völlig vertreiben lässt. Eine analoge Annahme muss bekanntlich für verschiedene andere Anthocyane auch gemacht werden, deren Analysen nur dann stimmen, wenn man ihnen einen bestimmten Wassergehalt zuschreibt, der auch nach dem Vakuumtrocknen erhalten bleibt.

Die endgültige Abklärung dieses Verhaltens müssen neue Untersuchungen bringen. Es scheint aber ausgeschlossen, dass Monardaein ausser p-Oxy-zimtsäure und Monardin noch eine andere Komponente in grösserer Menge enthält, denn schon der Chlorgehalt des Farbstoffchlorids ist mit einer wesentlich grösseren Molekel unvereinbar.

Wenn man Flores monardae zur Verfügung hat, sind diese das denkbar günstigste Material für die Herstellung des Pelargonidins sowie des Pelargonidin-diglucosids (Monardin, wahrscheinlich mit Pelargonin identisch). Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, innerhalb einiger Tage die Farbstoffe zehngrammweise aus den Blüten in reinstem Zustand krystallisiert abzuscheiden.

## Experimenteller Teil.

### *Monardaein.*

850 gr trockene und pulverisierte Blüten von *Monarda didyma*, die wir von der Chemischen Fabrik *Siegfried* in Zofingen bezogen, wurden mit 3 l. 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen. Die Masse blieb über Nacht stehen; hierauf nutschten wir ab und fällten

<sup>1)</sup> *M. Bamberger*, M. **12**, 441 (1891); **15**, 505 (1894); **18**, 493 (1897).

<sup>2)</sup> *M. Bamberger*, M. **14**, 333 (1893).

<sup>3)</sup> *Tschirch*, Harze S. 250, 282—286.

<sup>4)</sup> *Power und Salway*, Soc. **97**, 321 (1910).

<sup>5)</sup> Dieselben, Soc. **105**, 767 (1914).

aus dem tief orangegefärbten Filtrat den Farbstoff in rohem Zustand durch Zusatz des dreifachen Volumens Äther aus. Diesen Niederschlag löst man in 600 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, filtriert in der Hitze und bringt im Filtrat durch Zusatz von 250 cm<sup>3</sup> heiss gesättigter Pikrinsäurelösung das Monardaein-pikrat zur Ausfällung. Dieses scheidet sich beim Erkalten der Lösung ölig ab. Um es von beigemengten anorganischen Pikraten zu trennen, lösten wir es nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure, filtrierten von einem geringen unlöslichen Rückstand und fällten im Filtrat das Farbstoffchlorid erneut durch Äther.

Hierauf wird das Chlorid nach dem Auflösen in heissem Wasser durch Pikrinsäure wieder ins Pikrat verwandelt und letzteres zweimal aus heissem Wasser umgelöst. Es wird durch dieses in der Hitze reichlich aufgenommen, scheidet sich jedoch beim Erkalten fast vollständig in ölicher Form aus. Nach diesen Reinigungen verwandelt man es ins Chlorid zurück, indem man das möglichst von Wasser befreite Pikrat in 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure aufnimmt und mit Äther (3 bis 4 Volumen) Monardaein-chlorid fällt. Dieses scheidet sich in Flocken ab, die getrocknet ein Gewicht von 13 gr haben.

Monardaein-chlorid bildet ein rotes, in Wasser mit scharlachroter Farbe beträchtlich lösliches Pulver. Die in der Kälte beständige rote Farbe der Lösung verblasst beim Erhitzen.

Das Farbstoffchlorid löst sich in sehr verdünnter Salzsäure in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer; es scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in runden, homogen aussehenden Tröpfchen aus, die in der Kälte allmählich fest werden. Auch Monardaein-pikrat wird nur von heissem Wasser reichlich aufgenommen und setzt sich beim Erkalten der Lösung in roten Tropfen ab, die sich bei tieferen Temperaturen verfestigen. Das Sulfat ist ebenfalls schwer löslich, konnte aber ebenso wenig krystallin beobachtet werden. Dasselbe trifft für das Pikrolonat zu.

Die Farbe einer wässrigen Monardaein-chlorid-Lösung schlägt nach Zusatz eines Tropfens Sodalösung in Violett, nach Zugabe überschüssiger Natronlauge unter starker Aufhellung gegen Braun um. Natriumacetat bewirkt Verfärbung nach Rotviolett.

Ferrichlorid erzeugt in der scharlachroten wässrigen Monardaein-chloridlösung Vertiefung und Verschiebung der Farbe gegen Braunrot.

*Fehling'sche* Lösung wird beim Kochen durch das Anthocyan der Goldmelissen etwas reduziert.

In Methylalkohol löst sich Monardaein-chlorid leicht mit gelbroter Farbe und ohne Fluorescenz. In letzterem Punkte unterscheidet es sich vom fluorescierenden Monardin und Pelargonin.

Analysen des Monardaein-chlorids (getrocknet bei 90° und 12 mm).

0,01035 gr Subst. gaben 0,020750 gr CO<sub>2</sub> und 0,004995 gr H<sub>2</sub>O

0,01120 gr Subst. gaben 0,022440 gr CO<sub>2</sub> und 0,00540 gr H<sub>2</sub>O

Gefunden: C 54,67; 54,64    H 5,39; 5,39%.

Für ein p-Oxy-cinnamoyl-pelargonidin-diglucosid-chlorid würden sich berechnen: C 55,61%, H 4,8%. Da unser Präparat aber noch Methoxyl enthält (Methylalkohol?), kann zwischen den durch jene Formel verlangten und den von uns gefundenen Analysenwerten keine genaue Übereinstimmung erwartet werden.

Methoxylbestimmungen:

I. Präparat: 0,00690 gr Subst. gaben 0,00250 AgJ.

II. Präparat: 0,00470 gr Subst. gaben 0,00217 gr AgJ

Gefunden: OCH<sub>3</sub> 4,77%, 6,10%.

Polarisation des Monardaeins in 0,1-proz. wässriger Salzsäure. (Das Präparat war bei 105° im Vakuum getrocknet.)

$$[\alpha]_D = \frac{-0,175^\circ \times 14,363}{1 \times 1 \times 0,006710} = -374,5^\circ$$

### Zerlegung des Monardaeins durch kalte Natronlauge.

3 gr Monardaein-chlorid werden in 35 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natronlauge gelöst und diese Flüssigkeit 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf macht man mit konz. Salzsäure schwach kongosauer und zieht die Lösung mit Äther, der die abgespaltene p-Oxy-zimtsäure aufnimmt, mehrmals aus. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten 0,4 gr krystallisierte p-Oxy-zimtsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser alle für diese Substanz charakteristischen Eigenschaften zeigt:

Smp. nach vorgängigem Sintern 206°. Mischschmelzpunkt mit p-Oxy-zimtsäure 206°. Die wässrige Lösung wird auf Ferrichloridzusatz braungelb gefärbt.

0,00660 gr Subst. gaben 0,01586 gr CO<sub>2</sub> und 0,00300 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 65,83 H 4,90%

Gef. „ 65,54 „ 5,08%

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird — entgegen den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> — bei längerem Kochen durch p-Oxy-zimtsäure reduziert. Ein synthetisch hergestelltes Präparat verhielt sich ebenso.

Die durch Ätherextraktion von p-Oxy-zimtsäure befreite wässrige Farbstofflösung wird jetzt durch Zusatz konz. Salzsäure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 5% gebracht, worauf nach wenigen Minuten die Krystallisation des Monardins (Delphinidin-diglucosids) beginnt, die schon nach ungefähr einer halben Stunde beendigt ist.

### Monardin.

Zur weiteren Reinigung wird das Monardin in wenig heissem Wasser, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt ist, gelöst, die Lösung filtriert und mit so viel konz. Salzsäure vermischt, dass der Chlorwasserstoffgehalt 3—5% beträgt. Monardin-chlorid krystallisiert dabei in feinen, roten Nadeln, die teils zu Drusen verwachsen sind, aus.

Es wird von kaltem Wasser merklich, mit oranger Farbe, die bedeutend weniger rotstichig als diejenige des Monardaeins ist, gelöst,

<sup>1)</sup> H. Hlasiwetz, A. 136, 31 (1865).

infolge partieller Zersetzung des Monardins zur Farbbase nimmt die Flüssigkeit bald einen violetten Ton an; beim Erwärmen, langsamer bei Zimmertemperatur, verblasst die Lösung rasch.

Von Methylalkohol wird Monardin-chlorid in der Wärme leicht, in der Kälte weniger aufgenommen; die goldgelbe Lösung besitzt schwach grüngelbe Fluoreszenz. Ähnlich verhält sich Pelargonin. In verdünnter Salzsäure ist Monardin schwer löslich; aus Wasser fällt der Farbstoff nach Zusatz von 3—5% Salzsäure fast vollständig aus.

Smp. des Monardin-chlorids 180° unter Aufschäumen. *Fehling*-sche Lösung wird durch die Verbindung in der Hitze etwas reduziert.

Die Farbe einer wässrigen Monardinlösung schlägt auf Zusatz von wenig Soda nach Violett um, überschüssige Natronlauge bewirkt starke Entfärbung, wobei die Nuance hellbraun wird. Eisenchlorid verdunkelt die orangerote Monardinlösung etwas; der Umschlag ist wenig charakteristisch.

Analyse des im Hochvakuum bei 105° getrockneten Monardin-chlorids:

0,00961 gr Subst. gaben 0,01803 gr CO<sub>2</sub> und 0,004405 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>O<sub>15</sub>Cl Ber. C 51,38 H 4,95%

Gef. „ 51,15 „ 5,13%

Lufttrockenes Monardin-chlorid verlor beim Trocknen im Vakuum (12 mm) bei 100° 11% seines Gewichtes, was etwa 4 Mol. Krystallwasser entspricht. Auch Pelargonin hat ungefähr den gleichen Krystallwassergehalt (ca. 10%).

Polarisation:

0,00520 gr gelöst in 11,5200 gr 0,1-proz. Salzsäure;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D = -0,11^\circ$

$\alpha_{614} = -0,06^\circ$ .

Somit  $[\alpha]_D = -244^\circ$ ;  $[\alpha]_{614} = -133^\circ$ .

Monardin stimmt mit Pelargonin in allen Eigenschaften, ausgenommen der Drehung, die hier etwas niedriger ist, überein. Von dem isomeren Salvinin<sup>1)</sup> unterscheidet es sich in der geringeren Fluoreszenz und im Schmelzpunkt.

#### *Hydrolyse des Monardins zu Pelargonidin.*

0,2 gr Monardin-chlorid (C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>O<sub>15</sub>Cl + 12% H<sub>2</sub>O) werden mit 30 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure 3 Minuten gekocht. Schon in der Hitze fällt der zuckerfreie Farbstoff in einheitlich ausschenden schwalbenschwanzähnlichen Krystallzwillingen von gelber Farbe vollständig aus. Er wird abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Äther gewaschen. Das salzsaure Filtrat diente zur polarimetrischen und titrimetrischen Zuckerbestimmung.

Ausbeute an zuckerfreiem Farbstoffchlorid 0,0690 gr.

Polarisation (50 cm<sup>3</sup> Zuckerlösung)  $\alpha_D$  im 1 dm-Rohr + 0,08°.

Nach *Bertrand* titrimetrisch ermittelte Zuckermenge 0,079 gr.

<sup>1)</sup> *Willstätter* und *Bolton*, A. 412, 133 (1917).

	Gefunden	Berechnet	Gefunden % der Theorie
Pelargonidin . . .	0,069 gr	0,086 gr	ca. 80%
Glucose polarim. .	0,077 gr	0,100 gr	ca. 77%
Glucose titrim. . .	0,079 gr	0,100 gr	ca. 79%

Das bei der sauren Hydrolyse gewonnene Anthocyanidin zeigte die für Pelargonidin charakteristischen Eigenschaften. Es löst sich in Methylalkohol, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, mit oranger Farbe; auch von Wasser wird es, besonders bei schwacher Erwärmung, leicht aufgenommen, aber z. T. zur Pseudobase isomerisiert. Ferrichlorid ruft eine schwache Vertiefung des Farbtons und leichte Verschiebung gegen rotbraun hervor.

Analyse der bei 100° im Vakuum getrockneten Substanz:

0,00842 gr gaben 0,017150 gr CO<sub>2</sub> und 0,00310 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl · 1 H<sub>2</sub>O Ber. C 55,47 H 4,03%

Gef. „ 55,54 „ 4,12%

## 2. Über ein Anthocyan des gemeinen blauen Enzians. (*Gentiana vulgaris* = *Gentiana acaulis*.)

Die Blüten des gemeinen blauen Enzians sind trotz ihrer leuchtenden Farbe arm an Farbstoff. Wir verarbeiteten 10000 Stück, die im Engadin gesammelt worden waren. Sie gaben so wenig Anthocyan (ca. 0,3—0,4 gr in gereinigtem Zustand), dass die Untersuchung nicht nach allen Richtungen in wünschenswertem Mass ausgebaut werden konnte und durch spätere Arbeiten zu ergänzen sein wird. Immerhin liess sich die Zusammensetzung des Anthocyans, das wir Gentianin nennen, weitgehend klären.

Die Extraktion des Farbstoffs aus dem getrockneten Blütenmehl erfolgte mittels methylalkoholischer Salzsäure. Diese zieht aber gleichzeitig so viel Begleitstoffe mit aus, dass das Anthocyan für eine Fällung als Pikrat viel zu unrein ist. Hier hat eine Vorreinigung, die wir später in verschiedenen analogen Fällen mit Erfolg anwandten, gute Dienste geleistet. Sie besteht darin, dass man die wässrige Farbstofflösung fraktioniert mit Bleiacetat fällt<sup>1)</sup>. Das Gentianin ist in den ersten Niederschlägen enthalten und wird diesen durch Schütteln mittels methylalkoholischer Salzsäure als Chlorid wieder entzogen und schliesslich mit Äther gefällt.

In diesem Reinheitsgrad liefert es ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Pikrat, das aber bisher nicht krystallisiert beobachtet wurde. Es scheidet sich in zähflüssigen Tröpfchen ab, die in der Kälte allmählich fest werden. In heissem Wasser löst es sich auf und fällt beim

<sup>1)</sup> Bleisalz-fällungen von Anthocyanen haben früher schon verschiedene andere Autoren ausgeführt.

Erkalten erneut aus. Durch solches mehrmaliges Umlösen lässt es sich bequem reinigen. Schliesslich haben wir das Gentianin-pikrat mit methylalkoholischer Salzsäure wieder ins Chlorid verwandelt und letzteres mit Äther gefällt. Es stellt ein blaurotes Pulver dar, das sich in Wasser mit blautichig-roter Farbe löst. Auf Krystallisationsversuche mussten wir, der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen, verzichten. Wir sind daher nicht gewiss, ob das isolierte Anthocyan ganz rein ist; ebensowenig vermögen wir zu sagen, ob es das einzige Anthocyan des gemeinen Enzians darstellt, oder ob sich in den Blüten noch andere Farbstoffe finden, worauf man immer gefasst sein muss, seitdem wir an vielen Beispielen gezeigt haben, dass Anthocyan gemische in Blüten und Beeren ausserordentlich verbreitet sind.

Gentianin ist ein Monoglucosid des Delphinidins, welches wie das vorbeschriebene Monardaein mit p-Oxy-zimtsäure verbunden ist; deren Menge beträgt jedenfalls nicht mehr als 1 Mol. pro Farbstoffmolekel; sie hielt sich bei einem quantitativen Verseifungsversuch darunter, vielleicht weil durch die verschiedenen Reinigungsoperationen die esterartig gebundene p-Oxy-zimtsäure schon teilweise verseift worden war. Der Zucker des Gentianins ist Glucose, das zuckerfreie Spaltstück Delphinidin.

### Experimentelles.

#### 1. Extraktion und Reinigung des Gentianins.

Die Enzianblüten wurden von den Kelchen und den farblosen innersten Partien der Blütenkrone befreit und im Trockenschrank bei ca. 60° getrocknet. Ihre Farbe verändert sich dabei kaum.

Wir übergossen hierauf 450 gr des trockenen Blütenmehls mit 2,5 l 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure, liessen diese 4 Stunden einwirken und nutschten dann die Flüssigkeit von dem extrahierten Pflanzenmaterial ab. Aus dem verhältnismässig wenig gefärbten Filtrat wurde der rohe Farbstoff durch Zusatz des dreifachen Volumens Äther niedergeschlagen.

Die Fällung löste man in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und liess dazu unter Rühren mit der Turbine eine Lösung von 4 gr Bleiacetat in 8 cm<sup>3</sup> Wasser tropfenweise zufließen. Nach kurzer Zeit fiel ein dunkelblauer, pulveriger Niederschlag aus, den man absaugt. Im stark aufgehellten Filtrat erzeugt ein neuer Zusatz von Bleiacetat nur noch eine sehr geringe Ausscheidung, die man vernachlässigen kann. Den Bleiniederschlag kochten wir zur Extraktion von Beimengungen mit Methylalkohol aus, wuschen mit Äther nach und schüttelten ihn hierauf einige Minuten mit 7-proz. methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur. Dadurch geht Gentianin als Chlorid in Lösung und Bleichlorid scheidet sich aus. Nach der Abtrennung des letzteren wird der Farbstoff aus der methylalkoholischen Lösung mit Äther gefällt.

In diesem Zustand ist er konzentriert genug, um über das schwer lösliche Pikrat weiter gereinigt werden zu können. Zu diesem Zwecke nimmt man ihn in ca. 5 cm<sup>3</sup> warmem Wasser auf, fügt 25 cm<sup>3</sup> kalt gesättigte Pikrinsäurelösung hinzu, kocht kurz auf und lässt erkalten. Während des Abkühlens scheidet sich das Pikrat ölig aus. Es wird dreimal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Pikrinsäure umgelöst und schliesslich im Exsiccator getrocknet.

Zwecks Rückverwandlung ins Gentianin-chlorid haben wir das trockene Pikrat in 7-proz. methylalkoholischer Salzsäure aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 5 Volumina Äther versetzt. Gentianin-chlorid fällt dabei in blauroten Flocken aus, die, exsiccator-trocken gewogen, ein Gewicht von ca. 0,4 gr besaßen.

0,01040 gr Subst. gaben 0,001975 gr AgCl

C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>14</sub>Cl (646,7) Ber. Cl 5,48 Gef. Cl 4,88%

Für die Analyse musste ein lufttrockenes Präparat Verwendung finden, denn Gentianin-chlorid gibt schon im Exsiccator über Kalk, noch viel stärker beim Trocknen im Vakuum, einen grossen Teil seines Chlors ab. In einer bei 100° im Vakuum gehaltenen Probe war der Chlorgehalt auf 1,6% zurückgegangen.

#### *Beschreibung und Spaltung des Gentianins.*

In Methylalkohol, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt ist, löst sich Gentianin-chlorid leicht mit bläulich-rotter Farbe, die etwas stärker als Delphinidin nach Blau tingiert. — Soda und Natronlauge bewirken Umschlag nach Blau; bei Vermeidung eines grossen Alkaliüberschusses ist die blaue Nuance ziemlich lang beständig, wie dies bei Delphinidinderivaten meistens beobachtet wird.

Auf Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid schlägt die Farbe einer methylalkoholischen Gentianinlösung nach Violettblau, diejenige einer wässerigen nach Blau um.

Alkalische Spaltung. 0,24 gr Gentianin-chlorid wurden in 6 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 3 Stunden stengelassen, hierauf mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 0,03 gr krystallisierte p-Oxy-zimtsäure zurück. Aus Wasser umkrystallisiert schmolz die Verbindungen bei 205°; sie gab mit p-Oxy-zimtsäure gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung; Ferrichlorid färbte die wässerige Lösung braungelb, ammoniakalische Silbernitratlösung wurde beim Kochen etwas reduziert. Synthetisch hergestellte p-Cumarsäure verhielt sich in allen Punkten analog.

Saure Spaltung. Für die saure Hydrolyse lösten wir 0,16 gr Gentianin-chlorid in 6 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure, kochten die Flüssigkeit 3½ Minuten lang und stellten sie nachher in Eiswasser. Der grösste Teil des abgespaltenen Delphinidins fiel dabei aus und wurde abgenutscht. Sein Gewicht betrug in trockenem Zustand 0,056 gr. Es

besass die charakteristische Lösungsfarbe, das Spektrum und die übrigen Eigenschaften dieses Anthocyanidins.

Die saure wässrige Lösung war noch stark dunkel gefärbt. Wir schüttelten sie zur Entfernung von p-Oxy-zimtsäureresten — die Hauptmenge dieser Verbindung fällt, wie bekannt, beim Erhitzen mit Salzsäure der Zersetzung und Verharzung anheim — mit Äther aus, und entzogen ihr nachher das noch gelöste Delphinidin mit Amylalkohol. Aus den amyalkoholischen Auszügen hinterblieb nach dem Verdampfen im Vakuum ein Farbstoffrest, dessen Menge nach Auflösen in Methylalkohol, Fällern mit Äther und Trocknen 0,014 gr betrug.

Die wässrige saure Flüssigkeit (6,34 cm<sup>3</sup> = 6,97 gr), welche den abgespaltenen Zucker enthält, diente zur polarimetrischen und titrimetrischen Bestimmung desselben.

(Gefunden:  $\alpha_D = + 0,135^\circ \pm 0,005^\circ$  (½ dm-Rohr)  
5 cm<sup>3</sup> gaben nach *Bertrand* 31 mgr Glucose.

Unter der Voraussetzung, dass der Zucker Glucose ist, berechnet sich dessen Menge aus der

polarimetrischen Bestimmung zu 0,032 gr  $\left( x = \frac{0,135 \times 6,97}{0,5 \times 1,1 \times 52} \right)$   
titrimetrischen Bestimmung zu 0,039 gr.

Diese Übereinstimmung ist so weitgehend, dass der Zucker des Gentianins ganz oder in überwiegendem Mass Glucose sein muss.

Schliesslich stellen wir noch die Mengen der Spaltprodukte, die wir bei der sauren bzw. alkalischen Zersetzung des Gentianin-chlorids isolieren konnten, mit denen zusammen, die ein p-Oxy-cinnamoyl-delphinidinchlorid-monoglucosid theoretisch liefern könnte.

Aus 0,16 gr des Farbstoffs

	sind zu erwarten	gefunden
Delphinidin-chlorid	0,083 gr	0,070 gr
Glucose . . . . .	0,044 gr	0,039 gr
p-Oxy-zimtsäure .	0,040 gr	0,020 gr

Hierzu ist noch zu bemerken, dass für die Hydrolyse lufttrockenes Gentianin-chlorid benützt wurde, das nach dem Ergebnis der Chlorbestimmung ca. 10% Wasser zu enthalten scheint. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kommen sich die experimentell gefundenen und die von der Theorie geforderten Gewichte der Spaltstücke des Farbstoffs entsprechend näher.

### 3. Über ein Anthocyan der Blüten des Granatbaumes.

Die getrockneten Blüten des Granatbaumes (*Punica granatum*), die im Handel erhältlich sind und die für vorliegende Untersuchung von der Chemischen Fabrik *Siegfried* in Zofingen bezogen wurden, führen ein Pelargonidinderivat als Farbstoff, welches die leuchtende Farbe der Granatblüten bedingt. Mit dem Pelargonin, dem Anthocyan

der Scharlach-pelargonie, und dem Monardin der Goldmelissen (vgl. S. 67) ist der Granatblütenfarbstoff so nahe verwandt, dass wir keine Bedenken hätten, ihn besonders als mit Monardin identisch anzusprechen, wenn er nicht einen um 10 bis 15<sup>o</sup> höheren Schmelzpunkt als die beiden erstgenannten Farbstoffe besässe. Diese Differenz liess sich an zahlreichen Präparaten verschiedener Herstellung immer wieder konstatieren. Wir halten es daher für zweckmässig, im gegenwärtigen Stadium der Untersuchung die Frage noch offen zu lassen, ob Monardin und das Granatblütenanthocyan, das wir vorläufig Punicin nennen wollen, identisch oder verschieden sind. Wenn der erstere Fall zutreffen sollte, müssten die Schmelzpunktdifferenzen mit verschiedenem Reinheitsgrad der Präparate in Verbindung gebracht werden.

Die Hydrolyse des Punicins führt wie jene von Pelargonin und Monardin zu Glucose und 1 Mol. Pelargonidin. Während die Pelargonidinausbeute ziemlich genau der aus einem Pelargonidin-diglycosid zu erwartenden entspricht, hielten sich die in der sauren Hydrolysenflüssigkeit ermittelten Zuckerwerte nicht unerheblich unter den für ein Diglycosid berechneten. Vermutlich fiel ein grösserer Teil des Kohlenhydrats der Zerstörung anheim. In der Löslichkeit, der Lösungsfarbe und den verschiedenen Farbenreaktionen besteht zwischen den drei Anthocyanen keine merkliche Differenz. Als spez. Drehung des Punicins fanden wir  $[\alpha]_D = -232^{\circ}$  bis  $-246^{\circ}$ . (Monardin  $[\alpha]_D = -244^{\circ}$ , vgl. S. 72; für Pelargonin ist höheres Drehungsvermögen angegeben,  $[\alpha]_D = -291^{\circ}$ <sup>1)</sup>).

Das Material getrockneter Granatenblüten, das uns zur Verfügung stand, erwies sich als verhältnismässig wenig farbstoffreich. Die Isolierung des Punicins bereitet daher Schwierigkeiten, die dadurch noch grösser werden, dass viele Verunreinigungen bei der Extraktion mit methylalkoholischer Salzsäure in diese mit hineingehen. Der einfachste Weg, das Anthocyan krystallisiert zu gewinnen, scheint uns in der Abscheidung desselben als Ferrichlorid-Doppelsalz zu bestehen. Diese Verbindung ist schwer löslich und krystallisiert, wenn auch verunreinigt mit kleineren Mengen amorpher Begleitstoffe, in langen, feinen Nadeln aus. Sie lässt sich nachher durch verdünnte Natronlauge in Ferrihydroxyd und Punicin zerlegen und aus der Lösung des letzteren krystallisiert nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure Punicinchlorid in fast reiner Form. Durch Umkrystallisieren wird es völlig gereinigt.

Die Ausbeute an reinem Farbstoff ist allerdings sehr klein, nur ca. 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> des angewandten Ausgangsmaterials. Es ist möglich, dass sie sich durch Vorreinigungsprozesse des rohen Farbstoffchlorids erhöhen liesse; sicher würde sie bei Verwendung frischer Blüten grösser sein.

<sup>1)</sup> A. 408, 49 (1914).

### Experimentelles.

500 gr trockene, von den Kelchen grossenteils befreite und gepulverte Granatenblüten werden mit 2 l 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen, 4 Stunden darin liegen gelassen und hierauf von dem Extrakt durch Abnutschen getrennt. Aus dem Filtrat fällt man durch Zusatz von 2 Vol. Äther den Farbstoff in rohem Zustand als Chlorid aus. Es ist nicht vorteilhaft, mehr Äther anzuwenden, da hierdurch noch mehr Begleitstoffe, die sich schwer entfernen lassen, mitgerissen würden.

Die rohe Farbstoff-Fällung lösen wir in 250 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, filtrieren und lassen das Filtrat über Nacht stehen. Während dieser Zeit scheiden sich grössere Mengen schmieriger Verunreinigungen ab, von denen man noch einmal filtriert. Jetzt wird die klare Farbstofflösung mit einer solchen von 100 gr Ferrichlorid in 100 cm<sup>3</sup> Wasser vermenget. In den ersten zwei Stunden fallen aus der Flüssigkeit geringe Mengen amorpher Stoffe aus, die durch Filtration entfernt werden. Dann beginnt, meist erst 3 Stunden nach der Zugabe des Ferrichlorids, die Krystallisation des Punicin-chlorid-Ferrichlorid-Doppelsalzes. Unter dem Mikroskop beobachtet man lange, feine, dunkle Nadeln, denen noch amorphe Partikelchen beigemenget sind. Es ist zweckmässig, nach Eintritt der ersten Krystallisation (also nach 3 bis 5 Stunden) diese abzunutschen und die Flüssigkeit nachher zu weiterer Krystallisation noch ca. 10 Stunden stehen zu lassen. Diese späteren Auscheidungen des Eisensalzes sind viel reiner, meist ganz frei von amorphen Begleitstoffen, und geben bessere Farbstoffpräparate.

Das abgesaugte Punicin-chlorid-Ferrichlorid-Doppelsalz sieht schwarz, metallglänzend, aus. Es wird in noch feuchtem Zustand mit so viel 10-proz. Kalilauge angerieben, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Nach der Filtration von ausgefallenem Ferrihydroxyd verdünnt man das Filtrat auf 50 cm<sup>3</sup> und vermischt es mit 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure. Darauf beginnt nach kurzem Stehen die Krystallisation des Punicin-chlorids, die gewöhnlich in längstens einer Stunde beendet ist. Die Verbindung bildet hübsche, orangegefärbte Nadelchen, die aber häufig noch Spuren amorpher Begleitstoffe enthalten. Um sie von letzteren zu trennen, wird der Farbstoff in Wasser (30 bis 40 cm<sup>3</sup>) gelöst, und durch Zugabe von so viel konz. Salzsäure, dass die Chlorwasserstoffkonzentration etwa 8% beträgt, zu erneuter Krystallisation gebracht.

Ausbeute an krystallisiertem Farbstoffchlorid ca. 0,5 gr.

Punicin-chlorid löst sich, wie Pelargonin und Monardin, in Methylalkohol leicht mit oranger Farbe und grünlich-gelber Fluoreszenz. Auch von Wasser wird es gut aufgenommen, erleidet aber darin teilweise Hydrolyse zur Farbbase, wodurch die Farbe nach Violett umschlägt. Auch in trockenem Zustand gibt es sein Chlor sehr leicht ab.

Während ein im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknetes Präparat 5,26% Cl enthielt (ber. 5,6%), wies ein anderes, das über Stangenkali gestanden hatte, nur noch 3,64% Chlor, und ein drittes, das bei 100° bei 12 mm getrocknet worden war, nur noch 1,68% Chlor auf.

Bei 280° fängt Punicin-chlorid an zu sintern, schmilzt aber unter Aufschäumen erst bei 293° (Monardin 280°). Der Mischschmelzpunkt mit Monardin lag bei 280°.

Eine wässrige Punicin-chloridlösung zeigt auf Zusatz eines Tropfens Sodalösung Farbumschlag nach bläulich Rot; nach Zugabe eines Tropfens Kalilauge sieht die Lösung im durchfallenden Licht violett, im auffallenden blau aus. Mehr Lauge bewirkt Entfärbung. In Methylalkohol bringt wenig Alkali eine violettrote, mehr Alkali eine blaue Nuance hervor; ein Überschuss löst auch hier Entfärbung aus.

Analyse eines exsiccatorgetrockneten Präparates:

0,009075 gr Subst. gaben 0,016350 gr CO<sub>2</sub> und 0,004190 gr H<sub>2</sub>O  
 0,011200 gr Subst. gaben 0,002380 gr AgCl.

C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>15</sub> Cl	Ber. C 51,3	H 4,9	Cl 5,62%
C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>15</sub> Cl · 1 H <sub>2</sub> O	Ber. „ 49,8	„ 5,1	„ 5,47%
	Gef. „ 49,13	„ 5,1	„ 5,20%

Polarisationen verschiedener Präparate in 0,1% HCl.

$$[\alpha]_D = \frac{-0,095 \times 12,13}{1 \times 1 \times 0,00497} = -232^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,11 \times 11,86}{1 \times 1 \times 0,00529} = -246^\circ.$$

*Hydrolyse des Punicin-chlorids zu Pelargonidin.* 0,129 gr exsiccatorgetrocknetes Punicin-chlorid wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure 3 Minuten gekocht. Der zuckerfreie Farbstoff schied sich grösstenteils schon beim Erhitzen in den für Pelargonidin charakteristischen Krystallformen aus. Er wird abgenutscht, mit etwas Salzsäure nachgewaschen, hierauf getrocknet. Ausbeute 0,0590 gr. Die Verbindung zeigte in allen Punkten das Verhalten des Pelargonidins.

Das salzsaure Filtrat diente zur polarimetrischen und titrimetrischen Zuckerbestimmung. Hierbei wurden gefunden:

polarimetrisch 0,0046 gr Zucker (als Glucose berechnet)  
 titrimetrisch 0,0049 gr Zucker (nach *Bertrand* bestimmt)

Somit ergeben sich folgende Ausbeuten an Spaltprodukten:

	Ber. C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>15</sub> Cl	Gef.
Pelargonidin-chlorid	48,4%	45,7%
Glucose polarimetrisch	57,1%	35,7%
Glucose titrimetrisch	57,1%	37,9%

#### 4. Über Anthocyane der Holunderbeeren (*Sambucus nigra*).

Die reifen Beeren des gewöhnlichen Holunders enthalten Glucoside des Cyanidins. Ein grosser Teil des Farbstoffs lässt sich als verhältnismässig schwer lösliches Pikrat abscheiden. Dabei bleiben aber noch erhebliche Farbstoffmengen in der Mutterlauge gelöst, über deren Natur wir zur Zeit nichts aussagen können.

Die Trester von 15 kgr Holunderbeeren lieferten 15 gr Anthocyan in Form des schön krystallisierten Pikrats. Wir geben diesem Farbstoff den Namen Sambucin. Nach den Ergebnissen der sauren Hydrolyse scheint er trotz hervorragendem Krystallisationsvermögen nicht einheitlich zu sein, sondern aus Di- und geringeren Mengen Monoglucosiden des Cyanidins zu bestehen, wobei ein Teil der Glucose durch Rhamnose ersetzt ist. Für eine Mischung von Monoglucosiden und Monorhamnosiden ist nämlich die isolierte Cyanidinmenge zu klein; für eine Diglucosidmischung liegt der Zuckergehalt zu niedrig, der Anthocyanidinwert etwas hoch. Auch bezüglich der Verteilungszahl zwischen Wasser und Amylalkohol hält sich Sambucin zwischen Anthocyanidin-mono- und -diglucosiden (Amylalkohol nimmt ca. 7% des Farbstoffs auf). — Der Farbstoff der Holunderbeeren dürfte somit, wie viele andere Anthocyane, eine Mischung nahe verwandter Stoffe darstellen, deren Trennung bisher nicht ausgeführt ist.

Sambucin enthält keine Methoxylgruppen; auch aromatische Oxycarbonsäuren nehmen an seinem Aufbau nicht teil. Die einzigen Spaltstücke, die sich nachweisen liessen, waren Cyanidin, Glucose und Rhamnose.

Seiner Zusammensetzung und chemischen Natur nach steht er dem Kirschen- und dem Schlehenfarbstoff nahe, die *Willstätter* und *Zollinger*<sup>1)</sup> mit der Bezeichnung Keracyanin und Prunicyanin belegten, und als Gluco-rhamnoside des Cyanidins auffassen. Einen direkten Vergleich des Sambucins mit jenen beiden Anthocyanen durchzuführen, ist uns noch nicht möglich gewesen; wir können daher auch nicht beurteilen, wie weit ihre Verwandtschaft reicht und ob sie sich durch konstitutionelle Momente unterscheiden.

#### Experimentelles.

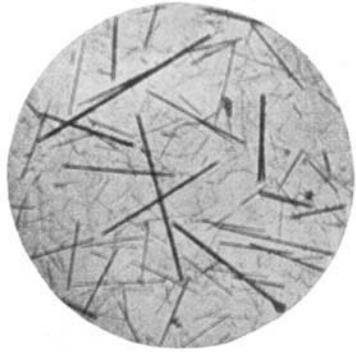
##### *Isolierung und Beschreibung des Sambucins.*

15 kgr Holunderbeeren wurden in der Spindelfruchtpresse zerquetscht. Die Trester, 2,5 kgr, welche die Hauptmenge des Farbstoffs enthalten, haben wir zur Extraktion des Farbstoffs mit 4,2 l 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure 3 Stunden lang stehen lassen, hierauf die tiefrote Flüssigkeit auf der Nutsche abgesaugt, den Rückstand mit 3 l 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen, und

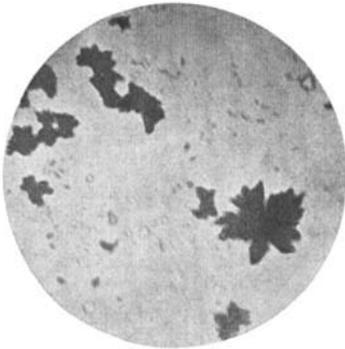
<sup>1)</sup> A. 412, 164 u. ff. (1917).



Cyclamin-pikrat <sup>1)</sup>  
420 fach



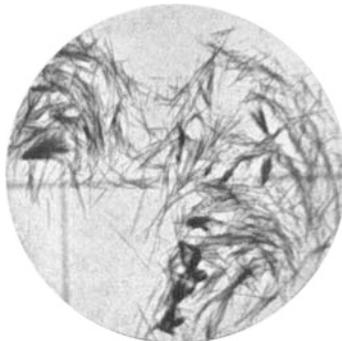
Vicin-pikrat  
137 fach



Delphinidin-chlorid  
aus Vicin  
87 fach



Oenidin + Delphinidin <sup>2)</sup>  
Mischkrystalle  
94 fach



Monardin-chlorid  
90 fach

<sup>1)</sup> Vergl. Helv. **10**, 20 (1927).

<sup>2)</sup> Vergl. Helv. **10**, 11 (1927).

aus den vereinigten Extrakten den Farbstoff mit 4 bis 5 Volumina Äther gefällt. Er ist in diesem Zustand selbstverständlich noch stark verunreinigt und von harziger Beschaffenheit. Wir nahmen ihn in 200 cm<sup>3</sup> heissem Wasser auf und fügten zur filtrierten Lösung eine solche von 6 gr Pikrinsäure in möglichst wenig kochendem Wasser. Diese Flüssigkeit blieb zunächst 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich eine harzige Masse abgesetzt hatte. Von dieser wurde filtriert und zum Filtrat nochmals eine heissgesättigte wässrige Lösung von 3 gr Pikrinsäure zugefügt. Nach 6 Stunden hatte sich eine kleine Menge neuen Harzes gebildet, das man abtrennte. Jetzt kam die Lösung in den Eisschrank, wo sie 10 Tage lang stehen blieb. Während dieser Zeit krystallisierte Sambucin-pikrat in breiten Nadeln, die unter dem Mikroskop braun erschienen, aus. Es wurde abgenutscht, zur Entfernung beigemengter Pikrinsäure mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 15 gr.

Sambucin-pikrat löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer. Es kann daher gut daraus umkrystallisiert werden. Zuerst lösten wir es aus 50 cm<sup>3</sup>, hierauf aus 40 cm<sup>3</sup>, beim dritten Mal aus 100 cm<sup>3</sup> und schliesslich nochmals aus 100 cm<sup>3</sup> Wasser um. Besonders nach der letzten Krystallisation trat es in breiten Nadeln und langgestreckten Platten auf. Durch die mehrfachen Reinigungsprozesse war das Gewicht auf 12 gr zurückgegangen.

Die Umwandlung des Pikrats in Sambucin-chlorid geschieht in der gewohnten Art mittels methylalkoholischer Salzsäure. Man löst das Pikrat kalt in 9-proz. methylalkoholischer Salzsäure und lässt die filtrierte Lösung in abs. Äther fliessen, wobei das Chlorid in roten Flocken ausfällt. In getrocknetem Zustand ist es hygroskopisch.

Analyse des exsiccatorgetrocknenen Sambucin-chlorids:

0,020530 gr Substanz gaben 0,004730 gr AgCl  
 $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$  (630,7) Ber. Cl 5,62 Gef. Cl 5,70%

Die Analyse stimmt also recht gut auf ein Rhamno-glucosid des Cyanidins  $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$  und scheint darauf hinzuweisen, dass Monoglucoside, für welche der Chlorgehalt höher liegen müsste, der Menge nach im Sambucin zurücktreten.

Der Holunderbeerenfarbstoff löst sich leicht mit braunroter Farbe im Wasser. Diese Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid violett, und behält diese Nuance auch nach Zugabe von etwas mehr Ferrichlorid bei. Sodalösung bewirkt Farbumschlag gegen Violett, Natronlauge nach Blaugrün. Der blaugrüne Ton bleibt auch nach Zugabe überschüssiger Lauge ziemlich lange erhalten.

#### *Hydrolyse und Abbau des Sambucins.*

Saure Spaltung. 1 gr des bei 100° im Vakuum getrockneten Holunderbeerenfarbstoffs wurde in 10 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst; dazu fügten wir 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und kochten die Flüssigkeit

3 Minuten lang. Bereits während des Siedens schied sich der zuckerfreie Farbstoff in schönen, einheitlich aussehenden Nadeln ab, die unter dem Mikroskop rotbraune Farbe zeigten. Wie die weitere Untersuchung lehrte, ist er identisch mit Cyanidin. Wir haben ihn abgenußt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Exsiccator-trocken betrug sein Gewicht 0,554 gr, im Vakuum bei 100° getrocknet 0,535 gr. Da aus 1 gr eines Cyanidin-rhamno-glucosids maximal 0,51 gr Cyanidin entstehen können, weist die etwas höhere Ausbeute an dem Anthocyanidin darauf hin, dass im Sambucin auch Mono-glucoside enthalten sind.

Ein zweiter Hydrolysenversuch bestätigte die Resultate des ersten. 1,5 gr Holunderbeeren-farbstoff-chlorid gaben 0,82 gr bei 100° im Vakuum getrocknetes Cyanidin, während sich theoretisch aus einem Cyanidin-diglucosid nur 0,77 gr bilden könnten.

Das wenig gefärbte salzsaure wässrige Filtrat der ersten Spaltung (von 1 gr Sambucin-chlorid stammend) wurde zur weiteren Aufhellung mit Amylalkohol ausgezogen. Amylalkoholreste entfernte man durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther, stellte hierauf die Flüssigkeit auf 30 cm<sup>3</sup> ein und benützte sie zur polarimetrischen und titrimetrischen Zuckerbestimmung.

5 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit enthielten, nach *Bertrand* bestimmt, 0,0508 gr Zucker (auf Glucose berechnet; die Reduktionskraft der Rhamnose liegt fast gleich hoch). Somit sind in der ganzen Lösung 0,305 gr Zucker enthalten. Dieser Wert ist für ein Cyanidin-diglucosid (resp. Rhamno-glucosid) bedeutend zu tief; er müsste für ein solches theoretisch 0,54 gr Zucker betragen. Auch für ein Cyanidin-monoglucosid können sich aus einem gr noch 0,37 gr Glucose bilden. Es scheint daher bei der Hydrolyse ein erheblicher Teil des Zuckers zerstört worden zu sein.

Ein Teil dieses Kohlenhydrates ist Rhamnose. Ihre Menge wurde in üblicher Art als Phloroglucid ermittelt. 10 cm<sup>3</sup> der Zuckerlösung lieferten 0,0216 gr Phloroglucid. Nach der Formel: Rhamnose = Ph. 1,65 - Ph. 1,84 + 0,01 berechnet, führt dies zu einer Gesamtmenge von 0,136 gr abgespaltener Rhamnose.

Der zweite Zucker des Sambucins ist Glucose. Zu dessen Nachweis haben wir 10 cm<sup>3</sup> der Zuckerlösung mit Soda neutralisiert, hierauf mit 2 gr Natriumacetat und 2 gr Phenylhydrazin-chlorhydrat versetzt und die klar filtrierte Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das ausgefallene Osazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol bei 204° und zeigte, mit Glucosazon gemischt, keine Depression.

Zieht man von den titrimetrisch ermittelten 0,305 gr Zucker die gefundenen 0,136 gr Rhamnose ab, so bleiben, 0,169 gr für Glucose übrig. Diese Mischung müsste in 1 dm-Rohr (30 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit) + 0,334° drehen. Gefunden wurde bei der Polarisation ein etwas höherer Wert, nämlich 0,40°.

Aus den Zuckerbestimmungen, die übrigens mit analogem Resultat wiederholt wurden, kann mit Bestimmtheit nur gesagt werden, dass Sambucin Glucose und Rhamnose enthält, und zwar nicht in stöchiometrischem Verhältnis, indem der Rhamnosewert kleiner als derjenige des Traubenzuckers ist. Bei der Hydrolyse scheint ein nicht unerheblicher Anteil der Kohlenhydrate zerstört zu werden, da deren Menge sogar noch unter demjenigen von Cyanidin-mono-glucosiden liegt.

*Alkalischmelze des zuckerfreien Holunderbeerenfarbstoffs.*

1,79 gr des zuckerfreien Farbstoff-chlorids werden in einem Nickel-tiegel mit 30 gr Kaliumhydroxyd und 6 cm<sup>3</sup> Wasser verrührt und während 8 Minuten auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten säuert man an und schüttelt mit Äther aus. Der ätherische Extrakt gibt, mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, saure Verbindungen an diese ab. Nach dem Ansäuern der Bicarbonatlösung wird sie mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung verdampft, wobei ein tiefdunkel gefärbtes Öl zurückbleibt. Zur Reinigung lösten wir dieses erneut in wenig Äther und setzten so viel Benzol dazu, bis die braunen Schmierer gefällt und die überstehende Flüssigkeit hell geworden war.

Aus letzterer setzen sich, in dem Masse wie der Äther verdunstet, ziemlich helle, krystalline Krusten ab, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren liessen. Die Verbindung wurde so in nahezu farblosen, nadeligen Krystallen erhalten, die bei 196—197° schmolzen, und mit Protocatechusäure vom selben Schmelzpunkt gemischt, keine Depression ergaben. Auch im gesamten übrigen Verhalten, besonders der tiefgrünen Ferrichloridreaktion, stimmt das saure Abbauprodukt des Farbstoffs mit Protocatechusäure überein.

Die mit Natriumbicarbonat ausgezogene Ätherlösung, welche phenolische Spaltstücke enthalten müsste, wurde eingedampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert. Er erschien dabei in den für Phloroglucin charakteristischen tafelligen Krystallen, die auch in der violetten Ferrichloridreaktion mit diesem Phenol übereinstimmten. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag noch 3 bis 4° niedriger als derjenige des reinsten Phloroglucins, nämlich bei 213° statt 217°; gleich hoch wurde der Mischschmelzpunkt gefunden.

Die Spaltstücke des zuckerfreien Holunderfarbstoffs sind somit Phloroglucin und Protocatechusäure, und der Farbstoff selbst Cyanidin. Mit dem Cyanidin anderer Blüten stimmt er ausserdem in der Krystallform, Lösungsfarbe und den Farbenreaktionen überein.

5. Über Anthocyane der dunkel-weinroten Wicken.

Die dunkel-weinroten bzw. braunroten Wicken enthalten Glucoside des Delphinidins und zwar scheint nach den Ergebnissen des Abbaus und der Zuckerbestimmungen eine Mischung von Monoglucosid und Monorhamnosid des Delphinidins vorzuliegen.

Der Wickenfarbstoff, den wir Vicin nennen wollen, lässt sich dem getrockneten Blütenmaterial mit methylalkoholischer Salzsäure leicht als Chlorid entziehen und nachher mit Äther in Form des Chlorids ausfällen. Aus diesem stellten wir das schwer lösliche Pikrat her, das anfangs gelatinös ausfiel, nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser aber prachtvoll krystallisierte (vgl. photographisches Bild); unter dem Mikroskop erschien es in langen, braunroten Nadeln und Nadelbüscheln (vgl. Abbildung).

11000 von den Kelchen befreite Wickenblüten lieferten 260 gr trockenes Blütenmehl, woraus 6,5 gr gereinigtes und krystallisiertes Vicin-pikrat isoliert worden sind.

Der Farbstoff der Wicken ist methoxylfrei. Dass unsere Präparate — abgesehen von der Mischung Rhamnosid-Glucosid — sehr rein waren, zeigte der Verlauf der sauren Hydrolyse des Farbstoffs, wobei das zuckerfreie Spaltstück, das Delphinidin, gleich in kompakten, Drusen bildenden Nadeln und schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen prachtvoll krystallisiert ausfiel (vgl. photographisches Bild), obwohl Delphinidin nicht ganz leicht krystallisiert, bei der Hydrolyse mancher anderer Anthocyane zuerst amorph ausfällt, und häufig weiterer Reinigungsprozesse bedarf, bevor es in Krystallen erscheint.

Die Ausbeute an Delphinidin und an Zucker, die man bei der sauren Spaltung von Vicin gewinnt, stimmt befriedigend für ein Delphinidin-monoglucosid und Delphinidin-monorhamnosidgemenge. Auch die Verteilungszahl des Farbstoffs zwischen Wasser und Amylalkohol ist die eines Monoglucosids, nämlich ca.  $\frac{1}{7}$ , d. h. 15% werden vom Amylalkohol, 85% vom schwach salzsauren Wasser aufgenommen.

Vicin-chlorid löst sich leicht in Wasser mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von etwas Soda nach Grün, mit Natronlauge nach gelbgrün umschlägt. Grosser Laugenüberschuss bewirkt weitgehende Entfärbung, bzw. die Flüssigkeit nimmt einen bräunlichen Ton an. Ferrichlorid erzeugt Farbenumschlag nach Violett; überschüssiges Ferrichlorid entfärbt die Lösung.

Scharlachrote Wickenblüten, die der eine von uns mit *Hürli-mann* untersuchte, scheinen andere Anthocyane als die braunroten Sorten zu enthalten; den Rhamnosegehalt fanden wir darin viel niedriger.

### Experimentelles.

#### *Isolierung und Beschreibung des Vicins.*

110 gr getrocknetes Blütenmehl von dunkel-braunroten Wicken werden mit 650 cm<sup>3</sup> 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen, 4 Stunden darin liegen gelassen, hierauf abgenutscht und mit 400 cm<sup>3</sup> 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen. Der vom Methylalkohol ausgezogene Farbstoff fällt auf Zusatz des dreifachen Volumens Äther aus. Man verreibt ihn mit Äther, löst ihn in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und setzt zur filtrierten Flüssigkeit 4 gr in 70 cm<sup>3</sup> Wasser gelöste Pikrinsäure. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Vicin-pikrat gelatinös ab. Es wird nach 12 Stunden abgesaugt und dreimal aus heissem Wasser, dem etwas Pikrinsäure zugefügt ist, umkrystallisiert, wobei es schliesslich in einheitlich aussehenden braunroten Nadeln und Nadelbüscheln herauskommt.

Mit zunehmendem Reinheitsgrad wächst die Schwerlöslichkeit des Vicin-pikrates; selbst in heissem Wasser löst es sich wenig, und auch von Methylalkohol wird es nicht leicht aufgenommen.

Zur Umwandlung in das Chlorid löst man das Pikrat in 8-proz. methylalkoholischer Salzsäure und fällt mit Äther. Abgenutscht und im Vakuumexsiccator getrocknet, bildet es ein rotes, lockeres Pulver. In Wasser sowie Methylalkohol löst es sich sehr leicht. Prüfung auf Methoxylgruppen fiel negativ aus.

Nach den Analysen enthält Vicin-chlorid auch nach dem Trocknen bei 100° und 12 mm ca. 2 Mol. H<sub>2</sub>O. Für solche Präparate fanden wir:

0,008610 gr Subst. gaben 0,015130 gr CO<sub>2</sub> und 0,003970 gr H<sub>2</sub>O.  
 0,008885 gr Subst. gaben 0,015550 gr CO<sub>2</sub> und 0,004260 gr H<sub>2</sub>O.  
 0,001587 gr Subst. gaben 0,003210 gr AgCl  
 0,001374 gr Subst. gaben 0,002790 gr AgCl.

Gefunden: C 47,94; 47,73 H 5,16; 5,39 Cl 5,00; 5,02%.

Für ein Delphinidin-monoglucoosid mit 2 Mol H<sub>2</sub>O, also für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>12</sub>Cl · 2 H<sub>2</sub>O berechnet sich

C 46,96 H 4,69 Cl 6,62%

Das Farbstoff-chlorid hat somit beim Trocknen Chlor verloren. Zum Vergleich der gefundenen und berechneten Kohlenstoffwerte ist es daher zweckmässig, alle Analysen auf chlorfreie Verbindungen umzurechnen. So findet man

C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>12</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Ber. C 50,3	H 5,03%
	Gef. „ 50,4; 50,2	„ 5,39; 5,60%.

### *Hydrolyse des Vicins.*

Man löst 0,994 gr Farbstoffchlorid in 15 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, gibt 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure dazu und hält die Flüssigkeit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Minuten im Kochen. Schon in der Hitze fällt ein Teil des zuckerfreien Farbstoffs krystallisiert aus, dessen Menge sich beim Abkühlen vermehrt. Unter dem Mikroskop sieht man schwalbenschwanzähnliche Gebilde und aus Nadeln bestehende, kompakte Drusen. Ausbeute an zuckerfreiem Farbstoffchlorid 0,3711 gr (im Vakuum bei 100° getrocknet).

Das noch ziemlich stark gefärbte salzsaure Filtrat wird zur Extraktion der in Lösung gehaltenen Farbstoffreste mehrmals mit Amylalkohol, der noch 0,127 gr aufnahm, extrahiert. Durch Ausschütteln mit Äther befreit man die Flüssigkeit hierauf von Amylalkohol und benützt sie zur Zuckerbestimmung.

Ihr Volumen wurde auf 30,0 cm<sup>3</sup> gebracht. Ihre Drehung im 1 dm-Rohr war dann  $\alpha_D = + 0,29^\circ$ .

Nach *Bertrand* wurden in 5 cm<sup>3</sup> der Stammlösung 0,0395 Zucker (auf Glucose berechnet) ermittelt; daraus ergibt sich als Gesamtzuckermenge 0,237 gr.

15 cm<sup>3</sup> der Stammlösung lieferten bei der Rhamnosebestimmung nach *Ellet* und *Tollens*<sup>1)</sup> 0,0528 gr Rhamnose; die ganze Flüssigkeit muss daher 0,1056 gr Rhamnose enthalten; für Glucose bleiben darnach 0,1314 gr übrig.

Für eine Lösung von 0,1314 gr Glucose + 0,1056 gr Rhamnose in 30 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit berechnen sich bei einer Schichtdicke von 1 cm  $\alpha_D$  zu 0,26°. Gefunden wurden, wie angegeben, + 0,29°.

<sup>1)</sup> B. 38, 494 (1905).

Eine zweite Hydrolyse des Vicins (mit 1,42 gr Chlorid vorgenommen) führte zu ähnlichen Werten wie die erste. Die bezügl. Daten sind unter II in der nachfolgenden Tabelle zu finden.

	Ber. für ein Delphinidin- monoglucosid $C_{21}H_{21}O_{12}Cl \cdot 2 H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Delphinidin-chlorid . .	62,8%	50,0%	55,6%
Zucker . . . . .	33,6%	24,0%	25,7%

Über die Natur des zuckerfreien Wickenfarbstoffs orientiert dessen Analyse und der Abbau mittels schmelzendem Alkali:

0,01017 gr Subst. gaben 0,01988 gr  $CO_2$  und 0,00365 gr  $H_2O$ .

0,00790 gr Subst. gaben 0,01545 gr  $CO_2$  und 0,002870 gr  $H_2O$ .

$C_{15}H_{11}O_7Cl$  Ber. C 53,17 H 3,28%  
Gef. „ 53,29; 53,33 „ 4,00; 4,04%

Für den alkalischen Abbau erhitzten wir 0,72 gr Farbstoffchlorid mit 12 gr festem Kaliumhydroxyd und 6 cm<sup>3</sup> Wasser im Nickeltiegel auf 220—250°, nahmen die kaltgewordene Schmelze in Wasser auf, machten die Lösung kongosauer und ätherten sie aus. Hierauf wurde sie zur Extraktion saurer Verbindungen mit Bicarbonatlösung geschüttelt, letztere angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Äther hinterliess einen braunen Rückstand, den man zur Reinigung in Äther aufnahm und fraktioniert mit Benzol fällte; die ersten Niederschläge sind dunkel und werden verworfen. Aus den hellbräunlichen Filtraten scheiden sich in dem Masse, als der Äther verdampft, krystalline Krusten ab, welche die für Gallussäure charakteristischen Reaktionen besitzen. (Blaues Eisensalz, Kaliumcyanid-reaktion der Gallussäure usw.)

Die mit Natriumbicarbonat extrahierte Ätherlösung hinterliess nach dem Verdunsten geringe Mengen einer in Tafeln krystallisierenden Substanz, die in salzsaurer Lösung mit Furfurol einen schmutzgrünen Niederschlag ergab und daher sehr wahrscheinlich Phloroglucin war. Eine Wiederholung dieses Versuches mit grösseren Substanzmengen ist uns noch nicht möglich gewesen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## Über die Glycerin-phosphorsäuren IV<sup>1)</sup>

von P. Karrer und P. Benz.

(29. XII. 26.)

In einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> war gezeigt worden, dass glycerin- $\beta$ -phosphorsaures Barium mit Bariumnitrat ein gut krystallisiertes, schwer lösliches Doppelsalz  $2 C_3H_7O_6P\text{Ba} \cdot 1 Ba(NO_3)_2$  gibt, während die Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure zur Bildung einer analogen, schwer löslichen Verbindung nicht befähigt ist. Unter Verwertung dieses unterschiedlichen Verhaltens der beiden Isomeren liess sich dann weiter zeigen, dass die Glycerin-phosphorsäure, die bei der Verseifung der Lecithine entsteht, der Hauptmenge nach Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure ist und das  $\alpha$ -Isomere stark zurücktritt.

Gegen die weitere Schlussfolgerung, dass das Lecithin selbst sich grösserenteils von der  $\beta$ -, kleinerenteils von der  $\alpha$ -Phosphorsäure des Lecithins ableitet, hätte noch der Einwand erhoben werden können<sup>3)</sup>, dass möglicherweise schon während der Verseifung des Lecithins mit Barytwasser unter Wanderung des Phosphorsäurerestes von der  $\alpha$ - nach der  $\beta$ -Stellung eine Isomerisation eingetreten sei. Wir haben daher die folgenden Versuche, die eine solche Befürchtung als hinfällig erscheinen lassen, ausgeführt:

Durch Spaltung gewonnene optisch aktive Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure<sup>4)</sup> wurde mit Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das Bariumsalz dieser Diacetyl-glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure erwies sich, im Gegensatz zum acetylfreien Körper, der eine messbare Drehung nicht erkennen liess<sup>4)</sup>, als stark optisch aktiv; in unseren Versuchen verwendeten wir die d-Form. Hierauf verseiften wir die Acetylgruppen mit Barythydrat unter Bedingungen, wie sie bei der Lecithinhydrolyse Anwendung finden, gewannen dabei glycerin-phosphorsaures Barium zurück und reacetylierten dieses unter analogen Bedingungen wie das erste Mal. Das so von neuem erzeugte diacetyl-glycerin-phosphorsaure Barium besass fast genau dieselbe spezifische Drehung wie das erste Präparat, das vor der Verseifung untersucht worden war. Damit ist der Beweis erbracht, dass unter den angewandten milden Bedingungen alkalischer Spaltung in Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure-diacylestern eine merkliche Ver-

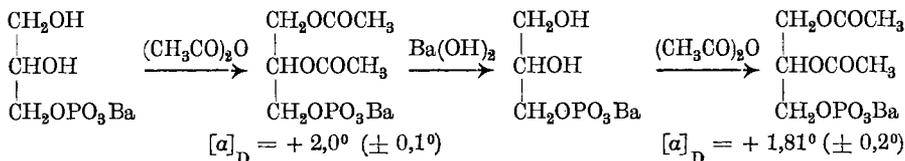
<sup>1)</sup> Vgl. Helv. **9**, 3, 23, 598 (1926).

<sup>2)</sup> P. Karrer und Harry Salomon, Helv. **9**, 3 (1926).

<sup>3)</sup> Anmerk. bei der Korrektur: er ist inzwischen von Ad. Grün und R. Lämpächer gemacht worden, B. **60**, 148, 268 (1927).

<sup>4)</sup> Helv. **9**, 23, 598 (1926).

schiebung von Phosphorsäuregruppen nach der  $\beta$ -Stellung nicht stattfindet.



Wir haben die durch Barytverseifung aus der optisch aktiven Diacetyl-glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure erzeugte Glycerin-phosphorsäure ausserdem mittels Bariumnitrat auf Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure geprüft, aber keine solche nachweisen können.

Nach diesen Versuchen steht es u. E. ausser Zweifel, dass sich nicht nur die aus Lecithin durch Spaltung hervorgehende Glycerin-phosphorsäure, sondern schon das Lecithin selbst in dem früher angegebenen hohen Prozentsatz aus Glycerin- $\beta$ -phosphorsäurederivaten aufbaut, und die  $\alpha$ -Isomeren in dem Gemisch der Menge nach zurücktreten.

Eine grössere Zahl von (im experimentellen Teil nur auszugsweise wiedergegebenen) Versuchen widmeten wir der Frage, ob auch bei Anwesenheit von viel glycerin- $\alpha$ -phosphorsaurem Barium, das Bariumsalz der Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure mit Bariumnitrat ausfällt, und ob die Niederschläge kein  $\alpha$ -Salz mitreissen. Wie sich übereinstimmend stets ergab, treten irgendwelche Störungen dieser Art nicht ein. Die Ausbeute an der Doppelverbindung (glycerin- $\beta$ -phosphorsaures Barium-Bariumnitrat) entsprach stets der angewandten Menge Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure;  $\alpha$ -Salz wird nicht mitgerissen. Glycerin- $\alpha$ -phosphorsaures Barium lässt sich sogar direkt aus einer Bariumnitratlösung umkrystallisieren, woraus hervorgeht, dass es nicht nur keine schwer lösliche, sondern überhaupt keine Molekelverbindung mit Bariumnitrat eingeht.

Nachschrift bei der Korrektur. *Ad. Grün* und *R. Limpächer*<sup>1)</sup> bemerken in einer soeben erschienenen Abhandlung, der eine von uns habe (mit *H. Salomon*) aus dem Umstand, dass das aus Lecithin erhaltene glycerin- $\alpha$ -phosphorsaure Barium ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen als das Lecithin selbst besitzt, den Schluss gezogen, die untersuchten Lecithinpräparate würden eine hochaktive Beimischung unbekannter Art enthalten. Diese Schlussfolgerung, die der Logik entbehren würde, haben wir nicht getan. Zu jener Ansicht wurden wir vielmehr durch andere Gründe, hauptsächlich dadurch geführt, weil der Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure-dimethylester-dimethyläther  $\text{CH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CHOCH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OPO}_3(\text{CH}_3)_2$ , den man aus Lecithin gewinnt, ungefähr dieselbe spez. Drehung besitzt, wie entsprechende Präparate, welche man durch Spaltung von reiner Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure, die als Bariumsalz selbst keine Drehung erkennen lässt, erhält<sup>2)</sup>.

Was die Umlagerung von Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure-Verbindungen in Derivate der Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure betrifft — sie wurde bisher in keinem einzigen Fall bewiesen — wird man von einer solchen doch wohl nur sprechen dürfen, wenn die

<sup>1)</sup> B. 60, 267 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. 9, 9–11, 23, 599 (1926).

Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure als solche charakterisiert würde; da man jetzt in der Abscheidung derselben als Bariumnitrat-doppelsalz eine gute und einfache Isolierungsmethode besitzt<sup>1)</sup>, macht der Nachweis selbst kleiner Mengen dieser Säure keine Schwierigkeiten. Bei Anwendung dieses Untersuchungsverfahrens wird man wahrscheinlich auch in der Annahme von Wanderungen des Phosphorsäurerestes von der  $\alpha$ - nach der  $\beta$ -Stellung der Glycerinmolekel vorsichtiger werden, und vermutlich auch in der Beurteilung der Identität von Glycerin-phosphorsäuren die einerseits aus Lecithin, andererseits aus synthetischen  $\alpha$ -Lecithinen gewonnen worden sind<sup>2)</sup>.

Sollte sich übrigens einmal zeigen, dass nach der alkalischen Verseifung synthetischer, als  $\alpha, \beta$ -Diacyl- $\alpha$ -glycerin-phosphorsäuren angesprochenen Verbindungen etwas  $\beta$ -Glycerin-phosphorsäure nachzuweisen ist, so wäre, bevor eine Wanderung des Phosphorsäurerestes angenommen werden darf, erst noch zu beweisen, dass die Phosphorylierung der  $\alpha, \beta$ -Diacyl-glycerine nicht unter teilweiser Acylwanderung zu einer Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerin-phosphorsäure-derivaten führt, und somit schon die Ausgangsmaterialien jene Glycerin- $\beta$ -phosphorsäureverbindungen enthalten.

### Experimenteller Teil.

#### *Verhalten von glycerin- $\alpha$ -phosphorsaurem Barium gegen Bariumnitrat.*

1 gr reines, krystallisiertes Bariumsalz aus Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure (dargestellt aus Acetonglycerin) wurde in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, diese Flüssigkeit hierauf im Vakuum bei 40° auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt und mit einer Lösung von 0,5 gr Bariumnitrat in 5 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Trotz wiederholtem Reiben der Glasgefäße war nach 3 Stunden keine Krystallisation wahrzunehmen. Nach 46 Stunden hatte sich dagegen ein krystalliner Niederschlag gebildet, der nach dem Abnutschen mit 2 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nachher getrocknet wurde und dann 0,1802 gr wog. *Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas zeigte, dass er vollkommen stickstofffrei war.* Die Bariumbestimmung ergab 44% Ba. Es handelte sich also um glycerin- $\alpha$ -phosphorsaures Barium, das aus der übersättigten wässrigen Lösung auskrystallisiert war. Der Umstand, dass dieses Salz aus stark bariumnitratthaltiger Flüssigkeit rein auskrystallisiert, beweist, dass es sich mit Bariumnitrat nicht zu einer Molekelverbindung vereinigen kann.

Derselbe Versuch wurde mehrmals wiederholt und verlief stets in gleicher Weise.

#### *Fällung von glycerin- $\beta$ -phosphorsaurem Barium neben glycerin- $\alpha$ -phosphorsaurem Barium mittels Bariumnitrat.*

Eine Mischung von je 0,5 gr Bariumsalz der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerin-phosphorsäure wurde in Wasser bei Zimmertemperatur völlig gelöst und die Flüssigkeit im Vakuum bei 40° auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt. Dann fügten wir 0,5 gr Bariumnitrat, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Wasser, hinzu und liessen stehen. Schon nach wenigen Minuten begann die Krystallisation des Doppelsalzes von glycerin- $\beta$ -phosphorsaurem Barium und Bariumnitrat. Es wurde nach 12 Stunden abgesaugt und mit wenig Wasser,

<sup>1)</sup> P. Karrer und H. Salomon, Helv. **9**, 3 u. ff. (1926).

<sup>2)</sup> Grün und Limpächer, B. **59**, 1360 (1926).

Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wog es 0,5627 gr. Da die Löslichkeit der Verbindung in Wasser nach früheren Bestimmungen 0,8 bis 1,0% beträgt, so sind in den obigen 15 cm<sup>3</sup> Mutterlauge noch ca. 0,14 gr Doppelsalz enthalten; zusammen mit den auskrystallisierten 0,562 gr ergibt dies 0,7027 gr, während sich aus den 0,5 gr glycerin- $\beta$ -phosphorsaurem Barium, die mit der gleichen Menge  $\alpha$ -Salz gemischt waren, theoretisch 0,71 gr Bariumnitrat-Doppelverbindung bilden können.

Der Versuch beweist, dass die Anwesenheit von glycerin- $\alpha$ -phosphorsaurem Barium die Krystallisation der Molekelverbindung aus Bariumnitrat und glycerin- $\beta$ -phosphorsaurem Barium nicht stört und zu keinen Versuchsfehlern Veranlassung gibt.

*Acetylierung von opt.-aktivem glycerin- $\alpha$ -phosphorsaurem Barium.*

Wir erhitzen 10 gr *d*-glycerin- $\alpha$ -phosphorsaures Barium, die durch Spaltung der racemischen Verbindung mittels Strychnin nach früher gegebener Vorschrift dargestellt worden waren, mit 70 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid auf dem Sandbad am Rückflusskühler. Nach einer halben Stunde war Lösung eingetreten. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid wurde jetzt im Vakuum völlig abdestilliert und der gelblich und glasartig aussehende Rückstand in kochendem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten des Alkohols erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von diacetyl-glycerin- $\alpha$ -phosphorsaurem Barium. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol ist die Verbindung farblos; sie löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol; von Äther wird sie nicht aufgenommen.

Die Substanz scheint nicht vollkommen homogen zu sein; die Analysen stimmten nicht scharf auf die von der Theorie geforderten Werte :

C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>9</sub> PBa	Ber. C 21,46	H 2,81	P 7,93	Ba 35,09%
	Gef. „ 22,20	„ 3,00	„ 7,69	„ 34,20%

Das diacetyl-*d*-glycerin- $\alpha$ -phosphorsaure Barium ist in wässriger Lösung rechtsdrehend. An unserem Präparat beobachteten wir:

1,6291 gr gelöst in 12,2129 gr Wasser;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = + 0,27^\circ$ ;

$$[\alpha]_D^{18} = + 2,0^\circ (\pm 0,1^\circ).$$

*Verseifung der Acetylverbindung.*

2,6 gr der vorherbeschriebenen, acetylierten Verbindung verseift man durch dreistündiges Schütteln mit einer Auflösung von 3,4 gr Baryt (2 Mol) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Hierauf wird das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlendioxyd gefällt, das Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung stark eingengt. Alkohol schlägt in ihr das durch die Verseifung zurückgebildete glycerin- $\alpha$ -phosphorsaure

Barium nieder, das bei dieser Art des Fällens in der leichter wasserlöslichen Modifikation<sup>1)</sup> erscheint. Wir haben es abgenutscht, mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, und für die folgenden Prüfungen verwendet.

1. Analyse: 0,2125 gr Subst. gaben 0,1618 gr BaSO<sub>4</sub>

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>PBa Ber. Ba 44,6 Gef. Ba 44,8%.

2. Prüfung auf optische Aktivität. Das Bariumsalz liess, in Wasser gelöst, keine optische Aktivität erkennen.

3. Prüfung auf  $\beta$ -Salz. 0,2 gr der Verbindung wurden in 6 cm<sup>3</sup> Wasser, die 0,1 gr Bariumnitrat enthielten, gelöst. Nach 48 Stunden hatten sich 0,046 gr Krystalle ausgeschieden, die nach dem Auswaschen mit Wasser stickstofffrei waren, somit auskrystallisiertes glycerin- $\alpha$ -phosphorsaures Barium darstellten. Nahm man für 0,2 gr Ausgangsmaterial 10 cm<sup>3</sup> Wasser zum Lösen, so erfolgte auch nach längerem Stehen keine Krystallisation.

Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure bildet sich somit bei der alkalischen Verseifung von Diacetyl-glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure nicht.

4. Reacetylierung des in der Verseifung erhaltenen glycerin- $\alpha$ -phosphorsauren Bariums. Sie wurde in derselben Weise vorgenommen, wie wir sie weiter oben beschrieben haben. Das aus Alkohol umkrystallisierte Diacetyl-glycerin- $\alpha$ -phosphorsaure Barium war wieder rechtsdrehend:

0,4856 gr gelöst in 11,7307 gr H<sub>2</sub>O;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = + 0,075^\circ$ ;

$[\alpha]_D^{18} = + 1,81^\circ (\pm 0,2^\circ)$ .

Dieser Versuch lehrt, dass die alkalische Verseifung von optisch-aktiver Diacetyl-glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure zu Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure ohne nennenswerte Racemisierung der Verbindung vor sich geht.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## Einige Umwandlungsprodukte des Tetrabrom-brenzcatechins

von Fritz Zetzse und Samuel Sukiennik.

(4. I. 27.)

Beim Stehenlassen einer Lösung von Tetrabrom-brenzcatechin in Pyridin bei Zimmertemperatur beobachteten wir, dass sich nach einiger Zeit zuerst in geringer Menge ein herrlich krystallisierender roter Körper bildet und dann langsam die Abscheidung eines gelben erfolgt. Da eine Trennung der beiden Verbindungen wegen ihrer Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln unmöglich war, warteten wir den Zeitpunkt ab, dass sich die gelbe Verbindung zu bilden begann, filtrierten ab und liessen sich nunmehr die gelbe Verbindung abscheiden. Der ganze Vorgang kann durch gelindes Erwärmen auf 40° beschleunigt werden. Bei höherer Temperatur bilden sich sehr unerfreulich aussehende braune Produkte.

<sup>1)</sup> B. 53, 1617 (1920).

Die gelbe Verbindung entsprach in ihrer Zusammensetzung einer Molekel Tetrabrom-brenzcatechin + zwei Molekeln Pyridin; die rote einer Molekel Tetrabrom-brenzcatechin + drei Molekeln Pyridin. Da letztere Verbindung nur in geringer Menge neben der gelben entstand, suchten wir sie uns in grösserer Menge zu verschaffen und fanden, dass sich der gelbe Körper in Pyridin, das sehr wenig Wasser enthielt, schnell in den roten umwandelte. Völlig trockenes Pyridin lässt nur den gelben Körper entstehen.

In beiden Verbindungen haftet ein Teil des Pyridins nur schwach. Beim Aufbewahren an der Luft oder über Schwefelsäure verlieren sie Pyridin, wobei der rote Körper erst gelb und dann farblos wird, während der gelbe sofort farblos wird. Durch Wasser werden beide Verbindungen in eine orangefarbige verwandelt, wobei bei der roten Pyridingeruch auftritt. Wässrige Säuren wandeln beide Verbindungen in eine farblose um, deren Zusammensetzung bei der Verwendung von Bromwasserstoffsäure einer Molekel Tetrabrom-brenzcatechin + einer Molekel Pyridin entspricht. Durch Basen wird dieser Verbindung nun dieses Pyridin nicht mehr entzogen, sondern man erhält die schon oben erwähnte orangefarbige Substanz, die sich von der farblosen durch den Mindergehalt einer Molekel Bromwasserstoff unterscheidet. Umgekehrt wird die farblose Verbindung durch Pyridin in den gelben oder roten Körper verwandelt, je nachdem ob absolut trocknes oder wenig Wasser enthaltendes Pyridin benutzt wird.

Die farblose Substanz kann demnach als Muttersubstanz aller erwähnten Verbindungen angesprochen werden und ist ein Tribrom-dioxy-phenyl-pyridinium-bromid. Solche substituierten Phenyl-pyridiniumverbindungen sind uns durch die eingehenden Untersuchungen von *Reitzenstein* und *Rothschild*<sup>1)</sup> und vor allem durch *Zincke* und *Weisspfenning*<sup>2)</sup> bekannt geworden, die ihre Bildung und Umwandlung am Beispiel des 2,4-Dinitro-chlorbenzols und 1,3,4,6-Dinitro-dichlorbenzols eingehend beschrieben haben. Diese Beispiele können wir also um das Tetrabrom-brenzcatechin vermehren, bei dem die auflockernde Wirkung auf das Halogen nun nicht, wie bei den erwähnten Verbindungen, den Nitrogruppen, sondern den Hydroxylgruppen zukommen muss. Wahrscheinlich gibt es noch weitere Gruppierungen dieser Art. Dass die farblose Verbindung noch den unveränderten Brenzcatechinring enthält, lässt sich durch Oxydation zum o-Chinon-nitrat zeigen, das sich durch Bisulfit wieder reduzieren lässt.

Für die Konstitution unseres Dioxy-tribrom-phenyl-pyridinium-bromides kommen zwei Möglichkeiten in Frage:

---

<sup>1)</sup> J. pr. [2] **73**, 257 (1906).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **82**, 1 (1910); A. **330**, 361 (1904).



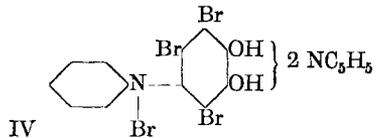
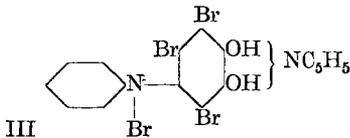
Wir entscheiden uns für die Formel I aus folgenden Gründen:

Dass nur ein Pyridin in festen Verband mit dem Tetrabrom-brenzcatechin tritt, erklärt am besten Formel I, da eine zweite Molekel in ortho-Stellung zur ersten zu stehen kommen würde, wenn wie bei vielen Substitutionsreaktionen des Brenzcatechins die para-Stellung zu den Hydroxylen bevorzugt ist. Diese zweite para-Substitution dürfte nun aber sterisch behindert sein. Formel II liesse die Bildung einer Dipyridiniumverbindung in den beiden ortho-Stellungen, bezw. in einer ortho- und einer para-Stellung zu, letztere kann auch aus Formel I abgeleitet werden. Wie weiter unten gezeigt wird, besitzt nun auch das Tetrabrom-brenzcatechin, wie das Brenzcatechin selber, in der para-Stellung zu den Hydroxylen die bevorzugte Substitutionsstelle, indem in alkalischer Lösung die Bromanisäure gebildet wird, bei deren Entstehung die beiden ortho-ständigen Bromatome jedenfalls gänzlich unbeteiligt sind. Wir glauben deshalb unsere Verbindung mit Recht als 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridinium-bromid ansprechen zu können.

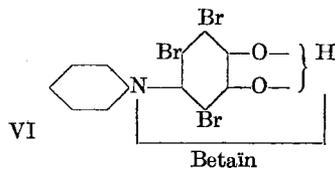
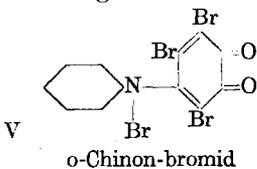
Die gelbe und die rote Verbindung fassen wir nun als Mono- bzw. Dipyridinsalze auf. Für das gelbe kommt wohl eine andere Auffassung nicht in Frage. Es entspricht in seiner Farbe den gelben Alkalisalzen des Tetrabrom-brenzcatechins. Wir haben uns bemüht, diese analysenrein zu erhalten, leider bisher ohne Erfolg. Aber nicht nur schwer lösliche Metallsalze des Brenzcatechins bestehen, sondern viel schwerer löslich sind die Doppelverbindungen der ortho-Poly-oxybenzole mit Pyridin und anderen organischen Basen. So erhält man z. B. durch Lösen von Brenzcatechin, Pyrogallol, Gallussäure-estern und Amidn — nicht dagegen von Gallussäure — und Tannin, Ellagsäure, Quercetin in Pyridin und kurzes Erwärmen beim Eingiessen in Wasser schwerlösliche, meist ölige Doppelverbindungen. Die leichte Abspaltbarkeit eines Pyridins an der Luft, durch Wasser oder durch Säuren spricht vor allem für eine sehr lockere Bindung. Die gelbe Verbindung ist also ein Monopyridinsalz unseres Phenyl-pyridinium-bromides.

Etwas schwieriger lässt sich die Natur der roten Verbindung erklären. Nach ihrem ganzen Verhalten, das so sehr dem Monopyridinsalz in der leichten Abgabe beider Pyridinmolekeln gleicht, sollte man diese Verbindung als Dipyridinsalz auffassen können. Interessant wäre dann die neuerliche Farbvertiefung, die durch den Eintritt eines zweiten salzbildenden Pyridins erfolgte. Des weiteren ist es auffällig, dass sich dieses Salz nur bei Gegenwart von Wasser bildet, wobei die Menge des entstehenden roten Körpers offenkundig von der vorhan-

denen Wassermenge abhängt. Wir erwarteten deshalb, dass das rote Salz mindestens eine Molekel Wasser enthalten würde, aber zahlreiche Analysen geben am besten auf ein wasserfreies Dipyridinsalz stimmende Werte. Obwohl es infolge des leichten Pyridinverlustes schwer ist, ein absolut zuverlässiges Analysenmaterial zu erhalten, liegen die erhaltenen Wasserstoffwerte durchgängig sogar unter dem theoretischen Wert für das wasserfreie Dipyridinsalz. Eine weitere Farbvertiefung bei der Salzbildung beobachteten wir beim Übergang des Phenylpyridinium-bromides mit Alkalien in das orangefarbige Produkt. Es bilden sich vorübergehend rotviolette Alkaliverbindungen, deren Zusammensetzung wir infolge ihrer Unbeständigkeit bisher noch nicht aufklären konnten. Wir haben deshalb vorläufig den Zusammenhang mit den roten Alkaliprodukten des Dinitro-phenyl-pyridinium-chlorides, die *Zincke*<sup>1)</sup> von einem geöffneten Pyridinring ableitet, aufgegeben, zumal auch unser Dioxy-tribrom-phenyl-pyridinium-bromid im Gegensatz zu dem von *Zincke* untersuchten Dinitro-phenyl-pyridinium-chlorid sich durch Anilin und Phenylhydrazin nicht aufspalten lässt. Wir bezeichnen deshalb die rote Verbindung als Dipyridinsalz (IV).



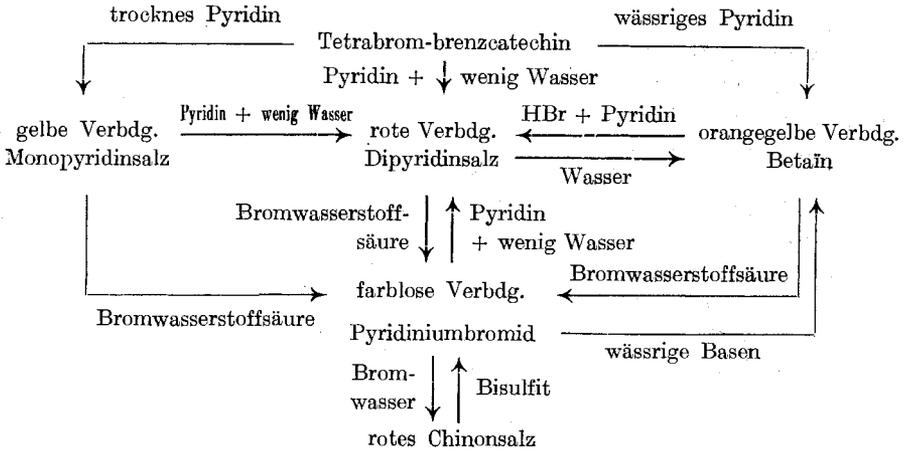
Die Bildungsweise der orangegelben Verbindung deutet nun schon auf ihre Konstitution hin. Sie entsteht sowohl aus dem roten, wie aus dem gelben Salz durch Wasser und aus dem farblosen Bromid durch wässriges Pyridin, ebenso entsteht sie direkt aus Tetrabrom-brenzcatechin und Pyridin bei Verwendung stark wasserhaltigen Pyridins. Nach den analytischen Daten und seiner gegenüber dem gelben Monopyridinsalz etwas vertieften Farbe dürfte seiner Auffassung als Betaïn nichts im Wege stehen.



Das Betaïn ist nun auch das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer als der bromwasserstoffsaurer Salze, denn durch Säuren geht es in die entsprechenden Salze über. Wir haben so das Chlorid und Sulfat dargestellt, letzteres ist besonders schwer löslich. Das Betaïn lässt sich in überschüssigem Pyridin durch Einleiten von Bromwasserstoff in das rote Dipyridinsalz zurückverwandeln.

Folgende Übersicht soll die Entstehung und den Zusammenhang der beschriebenen Verbindungen anschaulich machen:

<sup>1)</sup> l. c.

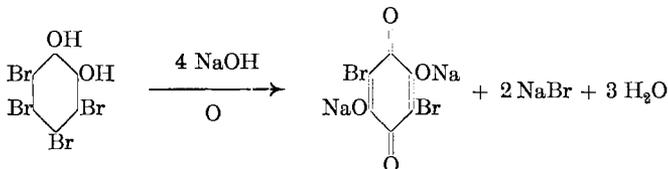


Die Endfarbe der Ferrichloridreaktion aller beschriebener Verbindungen ist besonders in Alkohol dieselbe, nämlich ein intensives Smaragdgrün, wie es häufig bei Brenzcatechinverbindungen auftritt. Die Anfangsfarben wechseln etwas. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass das Chinonsalz mit Ferrichlorid eine intensiv smaragdgrüne, auch in Äther lösliche Verbindung gibt. Wird die Ferrichloridreaktion in Alkohol ausgeführt, so kann man gut als erste Stufe die Bildung des roten Chinonsalzes beobachten, das dann bei einem Überschuss von Reagenz mit smaragdgrüner Farbe wieder in Lösung geht. Tetrabrom-o-chinon zeigt diese Reaktion nicht. Die Chinonsalze zeigen nun eine weitere Eigenschaft, die wir für die Konstitutionsbestimmung unserer Phenyl-pyridiniumverbindungen auszunützen hofften. Während sie gegen Säuren völlig beständig sind, werden sie durch Alkalien sofort zu gelbroten Lösungen aufgenommen, wobei, wie am starken Pyridingeruch zu erkennen ist, die Phenyl-pyridiniumverbindung zerfallen muss. Doch konnten wir aus der farbigen Lösung noch kein einheitliches Produkt herauspräparieren.

Gegenüber anderen Basen zeigt das Tetrabrom-brenzcatechin dasselbe Verhalten wie das Dinitro-chlor- und Dinitro-dichlor-benzol. Mit Ausnahme von Dimethylanilin, das prächtig blauviolette bis blaugrüne Färbungen gibt, wirken Chinolin, Collidin, Picolin selbst nach langem Stehen nicht anders ein, als dass gelbe Salze gebildet werden, die mit Säuren sofort das Ausgangsmaterial zurückliefern. Gleichfalls negative Resultate ergaben: Tetrabrom-veratrol, Tribrom-pyrogallol und Diacetyl-tetrabrom-brenzcatechin. Letzteres scheidet nach langem Stehen an der Luft infolge teilweiser Verseifung durch die Luftfeuchtigkeit die rubinroten Krystalle des Dipyridinsalzes aus.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd oder Sauerstoff auf alkalische Lösungen des Tetrabrom-brenzcatechins beobachteten wir,

je nach der Menge zugesetzten Alkalis, das Entstehen eines grünen bzw. braunroten Niederschlages. Die Untersuchung des grünen Körpers ist noch nicht abgeschlossen, der braune erwies sich als das schwer lösliche Natriumsalz der Bromanilsäure. Da die bei der Oxydation verwendete Menge Alkali, wie oben erwähnt, nicht ohne Einfluss auf die Natur der auftretenden Oxydationsprodukte ist, wurde durch eine Versuchsreihe festgestellt, wann die Bildung des grünen Körpers unterblieb. Theoretisch müssten, wenn die Bildung des bromanilsauren Natriums quantitativ aus Tetrabrom-brenzcatechin verlief, vier Molekeln Alkali auf eine Molekel Tetrabrom-brenzcatechin genügen:



Tatsächlich sind jedoch, um die maximale Ausbeute von 25% an Bromanilsäure zu erhalten, wie wir feststellten, mindestens sechs Molekeln Alkali erforderlich. Bei geringerer Alkalizugabe scheidet sich der grüne Körper aus und die Flüssigkeit reagiert sauer, was auf weitere Abspaltung von Halogen hindeutet.

### Experimenteller Teil.

#### *Mono-Pyridinsalz des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridinium-bromides (Formel III).*

10 gr feingepulvertes Tetrabrom-brenzcatechin werden anteilsweise in 35—50 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin unter Umschütteln gelöst, wobei Erhitzen möglichst zu vermeiden ist; jedenfalls soll die Temperatur 40° nicht übersteigen. Die erhaltene Lösung wird verschlossen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hat man gewöhnliches — nicht besonders getrocknetes — Pyridin benutzt, so beginnen nach einem, manchmal erst nach mehreren Tagen, rote Krystalle sich abzuscheiden, die das Dipyridinsalz vorstellen. Nach diesem beginnt die Krystallisation gelbbrauner, zu Drusen und Büscheln vereinigter Nadeln. Sobald diese auftreten, giesst man die Flüssigkeit von den meist fest an den Gefässwandungen haftenden roten Krystallen ab oder filtriert sie ab und lässt in gut verschlossenem Gefässe die Ausscheidung der gelben Verbindung, die wieder mehrere Tage in Anspruch nimmt, beenden. Ist eine Vermehrung des Bodenkörpers nicht zu beobachten, so werden die Krystalle abgesaugt, mit Pyridin gewaschen und im Exsiccator erst über Schwefelsäure, dann über Ätzkali aufbewahrt. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich durch stetes Erwärmen der ursprünglichen Lösung auf 40° so beschleunigen, dass die Abscheidung nach 4 Tagen beendet ist. Die Ausbeute beträgt

gegen 73%. Die gelbbraunen Nadeln geben beim Verreiben ein gelbes Pulver und zersetzen sich bei 155—157°. Mit Wasser übergossen geht die Verbindung unter Abspaltung von Pyridin-hydrobromid in das orangegelbe, weiter unten beschriebene Betain über. Die Substanz ist nicht lagerbeständig, unter Abgabe von Pyridin wird sie immer heller, wobei der Zersetzungspunkt hinaufgeht.

Sie ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther unlöslich, in Alkohol und Pyridin sehr wenig, in Eisessig nicht unverändert löslich.

Verteilt man die Substanz in Wasser und gibt vorsichtig Ferrichloridlösung hinzu, so tritt zuerst eine rötlich-violette, bei weiterem Zusatz eine blaviolette und eine blaue Farbe mit einem Stich ins Grüne auf. Wird die Ferrichloridreaktion in gleicher Weise in Alkohol ausgeführt, so beobachtet man eine anfangs weinrote, dann rötlichviolette, blaue und schliesslich smaragdgrüne Farbe. Durch Übergießen mit Bromwasserstoffsäure geht die Verbindung in das farblose Bromid über.

0,1678 gr. Subst. gaben 0,2017 gr CO<sub>2</sub> und 0,0350 gr H<sub>2</sub>O

0,1740 gr Subst. gaben 8,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°; 710 mm)

0,1887 gr Subst. gaben 0,2425 gr AgBr

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(583,8) Ber. C 32,89 H 2,07 N 4,80 Br 54,76%

Gef. „ 32,78 „ 2,33 „ 4,91 „ 54,69%

*Dipyridinsalz des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridinium-bromides* (Formel IV).

Diese Verbindung kann entweder durch Umwandlung des farblosen Bromides mit angefeuchtem Pyridin (1), oder durch Umwandlung des oben beschriebenen Monopyridinsalzes, die sich ebenfalls unter dem Einfluss kleiner Wassermengen vollzieht (2), erhalten werden.

1) 5 gr des Dioxy-tribrom-phenyl-pyridinium-bromides (s. w. u.) werden mit 20 cm<sup>3</sup> Pyridin, das ungefähr 0,5 gr Wasser enthält, übergossen. Die weisse Verbindung verwandelt sich in die gelbe, die nach kurzer Zeit in einen roten Körper übergeht. Dieser wird nach mehrtägigem Stehen, um die Umwandlung zu vollenden, abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so kleine kompakte Krystalle von roter Farbe, die bis 260° nicht schmelzen, aber von 120° an gelb werden.

2) Das gelbe Monopyridinsalz wird mit Pyridin übergossen, dem einige Tropfen Wasser zugefügt sind. Im Verlauf mehrerer Tage wandelt sich nun das Monopyridinsalz in das rote Dipyridinsalz um. Diese Umwandlung lässt sich durch schwaches Erwärmen oder Impfen mit der roten Verbindung beschleunigen. Nach dieser Methode erhält man kleine, lanzettförmige Tafeln, von den oben beschriebenen Eigenschaften.

Soll das rote Salz unmittelbar aus Tetrabrom-brenzcatechin und Pyridin dargestellt werden, so verfährt man nach der oben angegebenen Darstellung für das Monopyridinsalz, setzt aber, nachdem sich die ersten prächtig rubinroten, zugespitzten Blättchen abgeschieden haben,

einige Tropfen Wasser hinzu, worauf sich weiter rote Krystalle abscheiden. So wird das rote Salz in den schönsten Krystallen gewonnen. Zerrieben stellen sie ein leuchtend rotes Pulver dar.

Beim Erhitzen verliert die Substanz Pyridin und wird erst gelb, beim Erhitzen auf höhere Temperatur gelbbraun, ohne zu schmelzen. Verfolgt man die mit dem Gelbwerden verbundene Gewichtsabnahme analytisch, so entspricht sie bei 100° mehr als einer Molekel Pyridin, das dürfte daran liegen, dass das zuerst entstehende gelbe Mono-pyridinsalz, wie schon erwähnt, ebenfalls leicht Pyridin abgibt. Die Löslichkeit des roten Salzes entspricht der gelben. Es ist ebenfalls bei der Möglichkeit von ungehindertem Gasaustausch, wie das gelbe Salz, nicht lagerbeständig, gibt aber die erste Molekel Pyridin rascher ab als das gelbe Salz, um dabei gelb und bei Ausschluss von Feuchtigkeit nahezu farblos zu werden. Beim Übergießen mit Wasser oder wässrigem Alkohol verwandelt sich das Dipyridinsalz rasch in das orange-farbige Betaïn, wobei Pyridingeruch auftritt.

Die Ferrichloridreaktion entspricht der des Monopyridinsalzes. Ebenso geht das Dipyridinsalz durch Mineralsäuren in die farblosen Salze des Phenyl-pyridiniums über.

0,1749 gr Subst. gaben	0,2430 gr CO <sub>2</sub> und	0,0346 gr H <sub>2</sub> O
0,1704 gr Subst. gaben	0,2364 gr CO <sub>2</sub> und	0,0324 gr H <sub>2</sub> O
0,1782 gr Subst. gaben	0,2476 gr CO <sub>2</sub> und	0,0348 gr H <sub>2</sub> O
0,1615 gr Subst. gaben	0,2252 gr CO <sub>2</sub> und	0,0313 gr H <sub>2</sub> O
0,1779 gr Subst. gaben	9,90 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (23°; 715 mm)	
0,1826 gr Subst. gaben	10,25 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (25°; 715 mm)	
0,1889 gr Subst. gaben	0,2148 gr AgBr	
0,2058 gr Subst. gaben	0,2352 gr AgBr	

C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (662,8)	Ber. C 38,02	H 2,58 %
	Gef. „ 37,89; 37,84; 37,89; 38,04	„ 2,21; 2,13; 2,18; 2,17%
	Ber. N 6,34	Br 48,23%
	Gef. „ 5,86; 5,72	„ 48,39; 48,64%

### Salze des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridiniums (Formel I).

Diese Verbindungen können auf zwei Wegen erhalten werden:

- 1) Durch Behandeln des Mono- und Di-pyridinsalzes mit Säuren,
- 2) durch Verwandlung des Betaïns durch Säuren in die Salze.

Der erste Weg ist der kürzere, da man so die Salze unmittelbar aus den ersten Reaktionsprodukten, dem Mono- und Di-pyridinsalz oder den Gemischen beider erhalten kann. Er empfiehlt sich aber nur, wenn man einheitliche Verbindungen bekommen will, zur Darstellung des bromwasserstoffsäuren Salzes, da, wie wir uns überzeugten, mit anderen Säuren Gemische verschiedener Salze entstehen.

1) Das gelbe, rote oder das Gemisch beider Salze wird mit Bromwasserstoffsäure (1,15) übergossen und durchgeschüttelt. Hierbei verwandeln sich diese Salze in einen weissen, käsigen Niederschlag, der abgesaugt und mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen wird. Zum Umkrystallisieren aus Wasser, aus dem das Bromid in feinen,

farblosen Nadelchen krystallisiert, muss, um Hydrolyse zu vermeiden, etwas Bromwasserstoffsäure zugegeben und auch längeres Kochen vermieden werden, da sich besonders beim Kochen mit stärkeren Säuren die Verbindung unter Rosafärbung zersetzt. Am besten wird das Rohbromid aus 92-proz. Alkohol, dem man einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugefügt hat, umkrystallisiert, aus dem es sich beim langsamen Abkühlen und längerem Stehen in derben Nadeln abscheidet, die bei 242—243° unter Zersetzung schmelzen.

0,1794 gr Subst. gaben 0,1715 gr CO<sub>2</sub> und 0,0257 gr H<sub>2</sub>O  
 0,2008 gr Subst. gaben 4,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 716 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>4</sub> (504,7) Ber. C 26,15 H 1,40 N 2,77%  
 Gef. „ 26,07 „ 1,60 „ 2,57%

Das Bromid und ebenso das Chlorid nimmt beim Liegen an der Luft oberflächlich gelbliche Farbe an. Infolge teilweiser Hydrolyse zum Betaïn löst es sich in Wasser und wässrigem Alkohol mit schwach gelber Farbe auf. Beim Kochen verwandelt es sich zum grössten Teil in das orangefarbige Betaïn, das infolge seiner Unlöslichkeit ausfällt. Bei Gegenwart von etwas Wasser geht das Bromid mit Pyridin rasch in das rote Dipyridinsalz über. Stark wasserhaltiges Ammoniak, verdünnte Alkalien, Carbonat- und Bicarbonatlösungen verwandeln es über rotviolette Zwischenstufen in das Betaïn. Die Ferrichloridreaktion entspricht in Wasser und in Alkohol dem Mono- und Dipyridinsalz. Durch saure Oxydationsmittel: Salpetersäure, Bromwasser, wird es in das rote Chinon verwandelt.

2) Das Chlorid und Sulfat wurden wie folgt aus dem Betaïn erhalten:

1 gr Betaïn wurde mit 15 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt, 2 cm<sup>3</sup> rauch. Salzsäure zugegeben und geschüttelt, bis die gelbe Farbe verschwunden war. Die feinen, farblosen Nadeln wurden nach längerem Stehen in Eis abgesaugt und aus 92-proz. Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 220—222°.

0,2028 gr Subst. gaben 0,3144 gr AgCl + AgBr  
 C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NClBr<sub>3</sub> Ber. Cl + Br 59,79; Gef. Cl + Br 60,37%

1 gr Betaïn wurde in 15 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt und 0,5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure unter Schütteln zugegeben. Nach kurzer Zeit hat sich das Betaïn in einen Brei langer, seidenglänzender, in Wasser schwer löslicher Nadeln verwandelt, die ohne zu schmelzen von 255° an sich zu zersetzen beginnen.

0,3171 gr Subst. gaben 0,0790 gr BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>S Ber. S 3,39 Gef. S 3,50%

Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Das Glycero-β-phosphat scheidet sich nach längerem Stehen in farblosen, zu Sternchen vereinigten, kleinen Nadeln aus.

*Betaïn des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridiniums* (Formel VI)

Wie aus den eben beschriebenen Versuchen hervorgeht, kann das Betaïn auf zahlreichen Wegen erhalten werden. Wir führen hier nur die beiden bequemsten an.

1) Das gelbe, das rote und das Gemisch beider Pyridinsalze wird nach beendeter Ausscheidung aus Pyridin durch Zugabe von Wasser in das orangefarbige Betaïn in Gestalt zu Blättchen vereinigter Nadelchen verwandelt. Nach einigem Stehen, schneller durch kurzes Erwärmen oder Impfen mit dem Betaïn, ist die Umwandlung vollendet. Die Krystalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

2) Das Bromid oder ein anderes Salz wird in wässriger oder alkoholischer Lösung mit einer Base versetzt, am besten eignet sich Ammoniak. Sofort scheidet sich das in diesen Lösungsmitteln unlösliche Betaïn aus, nachdem vorübergehend, besonders dann, wenn das Salz nicht vollkommen gelöst war, aus dem farblosen Salze eine violette Verbindung entstanden war. Dieser Bodenkörper verwandelt sich bei Zimmertemperatur langsam in das Betaïn, schneller beim Erwärmen oder Impfen.

Erwähnt sei hier, dass das Betaïn, wenn auch nicht in so guter Ausbeute, direkt aus Tetrabrom-brenzcatechin und Pyridin erhalten werden kann, wenn eine wässrige Pyridinlösung desselben bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird, oder eine 90-proz. alkoholische Lösung mit Pyridin vermischt und ebenfalls stehen gelassen wird. Das Betaïn schmilzt unter Zersetzung bei 208—209°.

Das Betaïn lässt sich auch in das rote Dipyridinsalz zurückverwandeln:

0,5 gr Betaïn wurden feinst gepulvert mit etwas angefeuchtetem Pyridin vermischt und unter Schütteln und Kühlen wenig Bromwasserstoff eingeleitet. In kurzer Zeit hatte sich das rote Dipyridinsalz gebildet.

Es gibt dieselben Ferrichloridreaktionen, wie die vorher beschriebenen Verbindungen.

20,820 mgr Subst. gaben 23,690 mgr CO<sub>2</sub> und 3,590 mgr H<sub>2</sub>O

0,1184 gr Subst. gaben 0,1358 gr CO<sub>2</sub> und 0,0166 gr H<sub>2</sub>O

0,1966 gr Subst. gaben 0,2272 gr CO<sub>2</sub> und 0,0282 gr H<sub>2</sub>O

5,940 mgr Subst. gaben 0,205 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 718 mm)

0,0855 gr Subst. gaben 0,1149 gr AgBr

C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> NBr <sub>3</sub> (423,8)	Ber. C 31,15	H 1,42	N 3,31	Br 56,58%
	Gef. „ 31,04; 31,28; 31,52	„ 1,93; 1,57; 1,61	„ 3,77	„ 57,19%

*Chinon des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridinium-nitrates.*  
(Formel V).

Dieses Chinon entsteht stets, wenn die vorher beschriebenen Verbindungen mit Salpetersäure behandelt werden.

Das Bromid oder Betaïn werden in Wasser aufgeschlämmt und mit einem Drittel der angewandten Wassermenge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach einigen Minuten haben sich feine, ziegelrote, in der Durchsicht rotorangefarbige Nadeln ausgeschieden, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Das Chinon-nitrat zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich langsam je nach der Dauer des Erhitzens. Durch schweflige Säure wird es zum Dioxysalz reduziert. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Durch Alkalilösungen wird es bald unter Bildung rotbrauner Lösungen zersetzt. Durch Bromwasser erhält man aus dem Bromid das Chinonbromid als ziegelrotes, sandiges Pulver, allerdings nicht analysenrein. Das Chinon-nitrat und -bromid geben in Alkohol und in Äther mit Ferrichlorid eine prächtig smaragdgrüne Lösung.

0,2270 gr Subst. gaben 12,7 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19,5°; 715 mm)	
0,0956 gr Subst. gaben 0,1119 gr AgBr	
C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (484,8)	Ber. N 5,78 Br 49,45%
	Gef. „ 6,02 „ 49,81%

#### *Tetrabrom-veratrol.*

Das nach der Vorschrift von *Brüggemann*<sup>1)</sup> erhaltene Terabrom-veratrol ist nicht rein, sondern infolge teilweiser Entmethylierung von Tetrabrom-brenzcatechin begleitet. Es gibt die Ferrichloridreaktion desselben und scheidet, in angefeuchtetem Pyridin gelöst, bald die charakteristischen rubinroten Krystalle des oben beschriebenen Dipyridinsalzes ab, während reines Tetrabrom-veratrol überhaupt nicht unter den oben beschriebenen Bedingungen mit Pyridin reagiert. Durch Eintragen von 58 gr Brom in eine Lösung von 10 gr Veratrol in konz. Schwefelsäure beginnt nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff. Die Temperatur soll 55° nicht übersteigen. Nach Beendigung der Gasentwicklung lässt man mehrere Stunden stehen, bis die Masse fest geworden ist und nimmt mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird mit Natriumbisulfit, Sodalösung, der einige Tropfen Natronlauge zugefügt sind, und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die eingeeengte Lösung scheidet bei längerem Stehen in der Kälte farbloses Tetrabrom-veratrol aus, das aus Äther oder besser Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wird. Die Verbindung beginnt bei 148° zu sintern und schmilzt bei 151—152° (Smp. nach *Brüggemann* 118°) und gibt keine Ferrichlorid- und Pyridinreaktion.

0,1154 gr Subst. gaben 0,0883 gr CO <sub>2</sub> und 0,0146 gr H <sub>2</sub> O	
0,2636 gr Subst. gaben 0,4399 gr AgBr	
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (435,7)	Ber. C 21,16 H 1,33 Br 70,50%
	Gef. „ 20,87 „ 1,41 „ 71,00%

#### *Bromanilsäure aus Tetrabrom-brenzcatechin*<sup>2)</sup>.

Man löst in einem Becherglas Tetrabrom-brenzcatechin in 10-proz. Natronlauge im molaren Verhältnis von mindestens 1:8 auf und lässt die gelbe Lösung mehrere Tage stehen oder leitet wenigstens einen Tag lang Luft hindurch. Nach einiger Zeit hat sich die Lösung rot-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] **53**, 251 (1896).

<sup>2)</sup> Über andere Darstellungsmethoden und Bildungsweisen vergl.: *Stenhouse*, A. **91**, 311 (1858); *Saraaw*, A. **209**, 115 (1881); *Hantzsch*, B **20**, 1303 (1887); *Salzmann*, B. **20**, 1997 (1887); *Graebe und Weltner*, A. **263**, 34 (1891).

gelb gefärbt und einen rotbraunen Niederschlag abgeschieden. Das Ende der Reaktion wird erkannt, wenn eine Probe der Lösung beim Ansäuern keinen weissen Niederschlag von Ausgangsmaterial mehr gibt. Nun wird mit Kochsalz gesättigt und der Bodenkörper abfiltriert. Setzt man von Anfang an Kochsalz zu, so scheidet sich das in Salzlösungen schwer lösliche, gelbe Alkalisalz des Tetrabrom-brenzcatechins ab, das in festem Zustande nur sehr langsam oxydiert wird. Der erhaltene Niederschlag wird mit Salzwasser gewaschen, auf dem Filter mit verd. Salzsäure zersetzt, wodurch er granatrot wird, und mit Wasser gewaschen. Die so erhaltene Substanz zeigt alle Eigenschaften der Bromanilsäure. Die Ausbeute beträgt aus 20 gr Tetrabrom-brenzcatechin 3,6 gr Bromanilsäure = 25% der Theorie. Dem alkalischen Filtrate des bromanilsauren Natriums lässt sich, nach dem Ansäuern, mit Äther ein dunkles, halogenhaltiges Öl entziehen, über das später berichtet werden wird.

0,1787 gr Subst. gaben 0,1146 gr CO<sub>2</sub> und 0,0337 gr H<sub>2</sub>O  
 0,2368 gr Subst. verloren bei 125° 0,0410 gr  
 $C_6O_4Br_2Na_2 + 4H_2O(413,9)$  Ber. C 17,40 H 1,95 H<sub>2</sub>O 17,41%  
 Gef. „ 17,49 „ 2,11 „ 17,31%

Bern, Institut für organische Chemie.

## Elektrochemische Oxydation der Phenole. *Symm. m*-Xylenol, Thymol und isoeugenol-schwefelsaures Kalium

von **Fr. Fichter** und **Max Rinderspacher**.

(6. XII. 26.)

### 1. *Symm. m*-Xylenol.

Nachdem *Fr. Fichter* und *J. Meyer*<sup>1)</sup> am *asymm. m*-Xylenol eine besonders glatte Oxydation zum entsprechenden Di-xylenol, und ausserdem eine interessante Umlagerung über das 2,4-Dimethyl-chinol zum *p*-Xylochinon festgestellt hatten, interessierte es uns, den Verlauf der anodischen Oxydation am isomeren *symm. m*-Xylenol (Formel I) zu prüfen.

Das *symm. m*-Xylenol wurde, vom käuflichen 1,3,4-Xylidin ausgehend, an Hand der Angaben von *E. Wroblewski*<sup>2)</sup>, *A. Thöl*<sup>3)</sup>, *F. Noeltling* und *S. Forel*<sup>4)</sup> dargestellt; es standen uns schliesslich 500 gr des reinen 1,3,5-Xylenols vom Smp. 68° zur Verfügung.

<sup>1)</sup> *Helv.* **8**, 79 (1925).

<sup>2)</sup> *A.* **207**, 91 (1880).

<sup>3)</sup> *B.* **18**, 360 (1885).

<sup>4)</sup> *B.* **18**, 2677 (1885); wir haben einzelne dieser Vorschriften noch wesentlich verbessern können, worüber die handschriftliche Dissertation *M. Rinderspacher*, einzusehen in der Anstalt für Anorg. Chemie, berichtet.

12,2 gr symm. m-Xylenol (0,1 Mol) wurden in 280 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure bei ca. 70° emulgiert und mit der anodischen Stromdichte von 0,0071 Amp./cm<sup>2</sup> im voroxydierten verschlossenen Bleitopf mit Rückflusskühler oxydiert, während eine Zinnkathode als Rührer wirkte. Nach der Elektrolyse zeigt sich ein gelbbraunes Öl, das unangegriffenes Xylenol und die Oxydationsprodukte enthält. Man reduziert die vorhandenen Chinone mit Schwefeldioxyd, extrahiert gründlich mit Äther und destilliert so lange mit Wasserdampf, als noch unverändertes Xylenol übergeht. Im Kolben bleibt eine harzartige, in der Kälte spröde, dunkle Masse, die durch ihre Löslichkeit in Alkali ihren Phenolcharakter verrät; die von ihr abfiltrierte, wässrige saure Lösung gibt beim Extrahieren mit Äther m-Xylohydrochinon<sup>1)</sup> (II), weisse Nadeln aus Toluol, Smp. 150°; beim Destillieren mit Ferrichloridlösung verwandelt es sich in m-Xylochinon (III), Smp. 72—73°, aus dem mit Brom das Dibrom-m-xylochinon<sup>2)</sup> (IIIa) vom Smp. 174° erhalten wird.

0,2089 gr Subst. gaben 0,2662 gr AgBr

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber. Br 54,38%

Gef. „ 54,22%

Von 12,2 gr symm. m-Xylenol wurden mit 5,36 Amp.-Stdn. (1 Farad/Mol) 3,2 gr oxydiert, unter Bildung von 1,1 gr m-Xylochinon und 2,2 gr Di-m-xylenolharz.

Versuche mit Acetonzusatz gaben die Möglichkeit, die Ausbeuten an m-Xylochinon zu steigern und messend zu verfolgen. Über die erzielten Ausbeuten orientiert Tabelle 1.

Tabelle 1.

Strommenge Amp. Min.	symm. m-Xylenol verbraucht gr	m-Xylochinon		Di-m-Xylenolharz gr
		gr	%	
212,5	5,1	1	14,0	4,9
280,0	6,8	1,5	20,2	6,0
321,6	7,9	2,8	31,8	8,0
360,4	9,2	3,6	35,2	9,2
401,2	10,2	3,4	30,0	11,2

Diese Versuche verliefen aber insofern unbefriedigend, als offenbar Kondensationen mit dem Aceton stattfanden, wodurch das Di-m-xylenolharz zwar vermehrt wurde, aber seine Alkalilöslichkeit einbüßte.

Durch Verflüssigung des symm. m-Xylenols mit Hilfe des schwer angreifbaren o-Xylols<sup>3)</sup> gelang es, die Bedingungen zur Bildung des Di-m-xylenolharzes zu verbessern. Das erhaltene Produkt ist aber nicht einheitlicher Natur; im Vakuum der Quecksilberdampfpumpe

<sup>1)</sup> E. Noelting und Th. Baumann, B. **18**, 1151 (1885).

<sup>2)</sup> O. Jacobsen, A. **195**, 273 (1878).

<sup>3)</sup> Vgl. Fr. Fichter und Max Rinderspacher, Helv. **10**, 40 (1927).

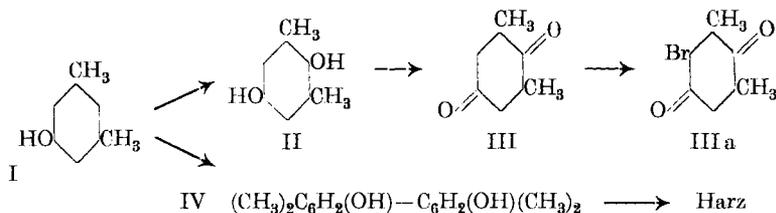
destillierten nur zwei Drittel über innerhalb der Grenzen 180—220°, der Rückstand verkohlte. Aus dem Destillat wurde eine Fraktion von 185—190° als zähes Öl abgeschieden, das durchsichtig erstarrte.

0,2493 gr Subst. gaben 0,7196 gr CO<sub>2</sub> und 0,1524 gr H<sub>2</sub>O  
 0,2513 gr Subst. gaben 0,7269 gr CO<sub>2</sub> und 0,1574 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 79,29 H 7,49%  
 Gef. „ 78,72; 78,88 „ 6,81; 7,01%

Es handelt sich also vermutlich im wesentlichen um ein Di-m-xylenol (IV) oder um ein Gemisch isomerer Di-m-xylenole, dem aber höhermolekulare Oxydations- oder Kondensationsprodukte beigemischt sind.

Schematische Übersicht der Oxydation:



## 2. Thymol.

Thymol (V) wurde schon von *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*<sup>1)</sup> an der Bleidioxydanode oxydiert; sie identifizierten unter den Oxydationsprodukten Thymo-hydrochinon (VI), doch konnten sie das erwartete Di-thymol (VIII) nicht rein isolieren. Diese Lücke haben wir folgendermassen ausgefüllt:

7,5 gr Thymol (0,05 Mol) wurden in 300 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure bei 60° emulgiert und mit 0,01 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Strondichte im voroxydierten Bleitopf unter lebhaftem Rühren ohne Diaphragma oxydiert. Dann wurde das unveränderte Thymol durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, und ein harzartiges Oxydationsprodukt abfiltriert. Die Lösung gab an Äther Thymo-hydrochinon vom Smp. 139,5° ab, das mit Ferrichlorid glatt in Thymo-chinon (VII) überging.

Wenn man versucht, den Harzklumpen, in dem das Di-thymol steckt, durch Destillation aufzuarbeiten, so geht auch im Hochvakuum nur etwa ein Fünftel über, der Rest verkohlt. Darum wurde die zähe Masse durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Natronlauge geschieden in eine alkaliflösliche und eine alkalionlösliche Fraktion. Die erste ergab nach öfterem Umfällen aus Alkohol und Wasser schliesslich das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierbare Di-thymolhydrat vom Smp. 140°<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. **47**, 2018 (1914).

<sup>2)</sup> Die älteren Autoren, *A. P. Dianin*, B. **15**, 1195 (1882); *J. Messinger* und *V. Pickersgill*, B. **23**, 2761 (1890); *Brissemoret* und *Blanchetière*, Bl. [**4**] **7**, 235 (1910) geben nur einen Smp. an, der dem wasserfreien Di-thymol entspricht, obschon bereits Dianin den Kristallwassergehalt des aus verd. Alkohol krystallisierten Di-thymols erkannt hatte. Erst *H. Cousin* und *H. Hérissé*, J. pharm. chim. [**6**] **26**, 487 (1907) unterscheiden zwei Schmelzpunkte, doch fanden sie für das wasserhaltige Präparat im Gegensatz zu uns 100—101°, für das wasserfreie in Übereinstimmung mit uns 164,5°. Ihr Di-thymol war mit Hilfe einer Pilz-Oxydase dargestellt.

0,1724 gr Subst. gaben 0,4796 gr CO<sub>2</sub> und 0,1371 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O Ber. C 75,90 H 8,92%

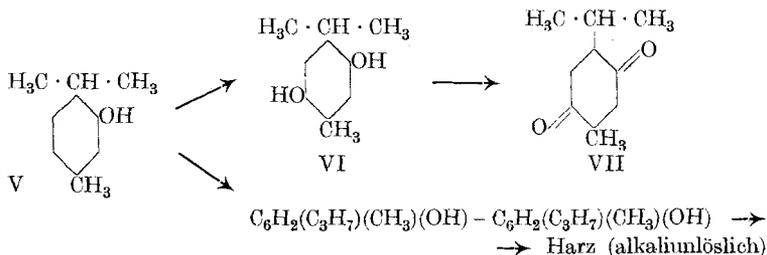
Gef. „ 75,87 „ 8,90%

Nach dem Trocknen im Wasserbad ist das Di-thymol wasserfrei und schmilzt dann bei 165°, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Messinger* und *Pickersgill*<sup>1)</sup>. Das Benzoat aus unserm Di-thymol zeigte den Smp. 209°, ebenfalls in Übereinstimmung mit den genannten Autoren. Die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Strom- dichte Amp./cm <sup>2</sup>	Strom- menge Amp.-Min.	Thymol verbr. gr	Thymo-hydro- chinon		Di-thymol- hydrat		Indiff. Stoff <sup>2)</sup>		CO <sub>2</sub> gr
			gr	%	gr	%	gr	%	
0,01	214,2	3,8	0,3	7,14	0,25	6,25	2,5	66,3	0,081
0,01	378	5,0	0,4	7,27	0,3	5,69	3,5	70,5	0,178
0,01	482	6,1	0,4	5,94	0,2	4,67	4,5	74,3	0,387
0,1	200	3,2	0,2	5,65	0,1	3,02	2,5	78,7	0,072

Schematische Übersicht der Oxydation:



Der alkaliumlösliche Anteil der Harzmasse, das Hauptprodukt der Reaktion, von dem unsomehr entsteht, je länger oxydiert wird, wollte nicht krystallisieren. Seine Zusammensetzung ist nicht weit von der des wasserfreien Di-thymols entfernt:

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80,48 H 8,79%

Gef. „ 79,10 „ 8,72%

Es ist also sicher kein neues Sauerstoffatom in den Thymolkern eingetreten<sup>3)</sup>.

Im vorliegenden Falle, wie beim symm. m-Xylenol entsteht das höhermolekulare Oxydationsprodukt, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, sicher aus dem Di-thymol bzw. aus dem Di-mxylenol durch weitere Oxydation, und nicht etwa aus den betreffenden Hydrochinonen oder Chinonen.

<sup>1)</sup> B. **23**, 2761 (1890).

<sup>2)</sup> Als Di-thymol berechnet.

<sup>3)</sup> Die von *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2018 (1914) erörterte Struktur eines Diphenylen-dioxyds hat wenig Wahrscheinlichkeit.

Auf welchem Wege aber diese Weiteroxydation des Di-thymols oder des Di-m-xylenols verläuft und wieso sie beim Di-thymol zu einem in Alkali unlöslichen Stoff führt, das liess sich bis jetzt nicht aufklären, trotz der verschiedensten Variationen in der Anordnung der Elektrolysen (mit Aceton<sup>1)</sup>, in alkalischer Lösung, mit Platinanoden, bei Gegenwart von Kaliumferricyanid<sup>2)</sup> usw.).

Die Bildung solcher hochmolekularen Produkte, die sich in mancher Beziehung wie Polymere verhalten, tritt bei allen elektrochemischen Oxydationsversuchen mit Phenolen ein, besonders wenn mit niederer Stromdichte oxydiert wird; bei höherer Stromdichte verschwinden die Harze und die Chinonbildung nimmt überhand.

Die Diphenolharze entstehen besonders reichlich bei den Xylenolen und beim Thymol; sie sind vergleichbar den Harzen, deren Bildung durch chemische Oxydation von Phenolen *F. Pummerer*<sup>3)</sup> in verschiedenen Patenten beschrieben hat.

### 3. Di-vanillinsäure (?) aus isoeugenol-schwefelsaurem Kalium.

Bei der elektrochemischen Oxydation des isoeugenol-schwefelsauren Kaliums in Natriumcarbonatlösung an Bleidioxydanoden haben wir neuerdings, bei Wiederholung der Versuche von *Fr. Fichter* und *A. Christen*<sup>4)</sup>, ebenfalls ein diphenolartiges, amorphes, braunes Nebenprodukt beobachtet, das vielleicht eine Di-vanillinsäure, vielleicht ein höhermolekularer Stoff ist.

0,2566 gr Subst.	gaben 0,5371 gr CO <sub>2</sub> und	0963 gr H <sub>2</sub> O
0,2301 gr Subst.	gaben 0,4800 gr CO <sub>2</sub> und	0,0843 gr H <sub>2</sub> O
0,0530 gr Subst.	1,1660 gr Campher,	Schmelzpunkterniedrigung 5,5°
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 57,46	H 4,23%
	Gef. „ 57,10; 56,91	„ 4,19; 4,10%
		Mol.-Gew. 334,112
		„ 330,6

Die Bildung dieses unerwünschten Produkts beansprucht einen mit zunehmender Strommenge immer erheblicher werdenden Teil des Ausgangsmaterials. Aus 10 gr isoeugenol-schwefelsaurem Kalium erhielten wir beispielsweise mit 6,7 Amp.-Stdn. 2,23 gr Vanillin (50,1 %), 0,21 gr Vanillinsäure (4,3 %) und 1 gr Di-vanillinsäure (20,5 %); die in Klammern beigetzten Stoffausbeuten beziehen sich auf das verbrauchte Isoeugenol (4,8 gr).

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.

<sup>1)</sup> Bei Verwendung von Aceton lässt sich die Stoffausbeute an Thymo-hydrochinon bis auf 18,1% treiben.

<sup>2)</sup> Vgl. *O. Fischer* und *K. Neundlinger*, B. **46**, 2544 (1913).

<sup>3)</sup> Engl. Pat. 165 408; C. **1921**, IV. 1014; Franz. P. 537 335, C. **1923**, II. 257; D. R. P. 370 083, C. **1923**, II. 1000; Schw. P. 98 315, C. **1923**, IV. 670.

<sup>4)</sup> Helv. **8**, 332 (1925).

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1926.**

---

**Août.**

219. *Abelin (J.)*. Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung auf die Lebensmittelchemie. Bern. — Mitt. **17**, 112.
220. *Abelin (J.)*. Zur Kenntnis des Kohlehydratstoffwechsels. Über die Bedeutung des Phosphats für den Umsatz der Kohlehydrate. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **175**, 274.
221. *Boner (Jacques)*. Recherches sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées. Thèse. Genève (Prof. Briner).
222. *Brugger (Willy)*. Zur Kenntnis des acht- und neungliedrigen Kohlenstoffringes. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
223. *Fellenberg (Th. von)*. Untersuchungen über den Jodstoffwechsel. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Bioch. Z. **174**, 341 und Mitt. **17**, 223.
224. *Fellenberg (Th. von)*. Versuche über die Jodspeicherung in den einzelnen Organen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Bioch. Z. **174**, 355 und Mitt. **17**, 235.
225. *Fellenberg (Th. von)*. Über jodiertes Kochsalz. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Bioch. Z. **174**, 364 und Mitt. **17**, 242.
226. *Fellenberg (Th. von)* und *Lunde (Gülbrand)*. Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Beitrag zur Geochemie des Jods. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Bioch. Z. **175**, 162 und Mitt. **17**, 250.
227. *Fichter (Fr.)*. Elektrochemische Oxydation und Peroxyde. Basel. — Chem. Weekblad **23**, 302.
228. *Hartmann (Max)* und *Isler (Hans)*. Zur Kenntnis des Ovarialhormons. Basel. Lab. der Ges. für Chem. Industrie in Basel. — Bioch. Z. **175**, 46.
229. *Hausamann (O.)*. Zur Sulfurierung der Fettsäuren. Disentis. — Ch. Z. **50**, 623.
230. *Heberlein (Rudolf)*. Recherches sur les conductibilités électriques des systèmes peroxyde d'azote — eau et eau régale stabilisée. Thèse. Genève (Prof. Briner).
231. *Kuhn (Werner)*. L'équilibre chimique thermique au point de vue cinétique et photochimique. Expériences sur les propriétés photochimiques de l'ammoniaque. Thèse. Ecole polyt. féd. Zurich (Prof. Henri).
232. *Light (Louis)*. Die Absorptionsspektren einiger Chinone. Die Beziehungen der Chinone zu den  $\alpha$ -Diketonen. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Z. physikal. Ch. **122**, 414.
233. *Peter (Albin)*. Die Analyse von Azofarbstoffen, aus Periamidonaphtolsulfosäuren, aus Pyrazolonen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
234. *Rosenthaler (L.)*. Über Arbutin aus Walliser Bärentraubenblättern. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 147.
235. *Rosenthaler (L.)*. Versuche über das Verhalten von Schwermetallsulfiden zu Schwermetallsalzen bei Gegenwart von Weingeist. Bern. — Pharm. Zentralhalle **67**, 417.
236. *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. — Ann. ch. anal. **8**, 225.

237. *Schelling (Victor)*. Zur Kenntnis zyklischer Aminosäurederivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
238. *Sobernheim*. Serologische Untersuchungen von Nahrungsmitteln. Bern. Inst. zur Erforschung von Infektionskrankheiten. — Mitt. **17**, 125.
239. *Souviron (Adolf)*. Untersuchungen über Aminosäuren und Derivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
240. *Stiner (Otto)*. Über Methoden zum Nachweis von Vitaminen. Bern. — Mitt. **17**, 152.
241. *Strub (Joseph)*. Spektrophotometrische Untersuchung einiger Blutfarbstoffe. Diss. Basel (Prof. A. Hagenbach).
242. *Sulzer (Georg)*. Dérivés formaldéhydiques de la succinimide. Thèse. Genève (Prof. Cherbuliez).
243. *Thomann (J.)*. Über Desinfektionsmittel zur Desinfektion von Urin. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 129.
244. *Wolfmann (Herbert)*. Beiträge zum Studium der Quellung. Oxydation von Kobaltsalzen mit gasförmigem Fluor. Diss. Basel (Prof. Fichter).
245. *Zollkofer (H.)*. Mit Gas betriebene Absorptionskühlvorrichtungen. Zürich. — Monats-Bull. Schweiz. Gas- und Wasserfachm. **6**, 161.

### Septembre.

246. *Baur (Emil)*. Über die Phasen im ternären System Eisenchlorid-Eisenoxyd-Wasser. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **32**, 428.
247. *Bleszynska (Sophie) et Dhéré (Ch.)*. Sur l'hémochromogène acide préparé en présence de pyridine. Fribourg. Inst. de physiol. — C. r. Soc. de biologie **95**, 626.
248. *Bleszynska (S.), Dhéré (Ch.) et Schneider (A.)*. Sur la préparation et les propriétés des hémochromogènes acides libres. Fribourg. Inst. de physiol. — C. r. Soc. de biologie **95**, 623.
249. *Burri (R.)*. Der gegenwärtige Stand der Vitaminfrage. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. — Mitt. **17**, 140.
250. *Dhéré (Ch.) et Baumeler (Chr.)*. L'ultrafiltration appliquée au sang et à la bile d'escargot en vue de l'étude de l'hémocyanine et de l'hélicorubine. Fribourg. Inst. de physiol. — C. r. Soc. de biologie **95**, 628.
251. *Duboux (Marcel)*. Dosages physico-chimiques par précipitation amorcée; applications à la recherche de la chaux dans les eaux et de l'acide tartrique dans le vin. Lausanne. Univ. — Annales ch. anal. **8**, 257 et Mitt. **17**, 133.
252. *Elser (E.)*. Die Mikrochemie und ihre Beziehungen zur Nahrungsmitteluntersuchung. Bern-Liebefeld. — Mitt. **17**, 192.
253. *Hardmeier (W.)*. Zur anomalen Zerstreuung von  $\alpha$ -Strahlen. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **27**, 574.
254. *Hauser (Charles)*. Recherches sur l'oxydation de la lignine au moyen de l'ozone. Thèse. Genève (Prof. Briner).
255. *Hug (J.)*. Die Beurteilung der Wasserversorgungsanlagen in geologischer Hinsicht. Zürich. — Mitt. **17**, 169.
256. *Jaquet (Emanuel)*. Theorie der Adsorption von Gasen. (Berlin) Zürich.
257. *Kehrmann (F.) und Sandoz (Maurice)*. Gesammelte Abhandlungen. Bd. IV. Untersuchungen über Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe von Kohlenstoffverbindungen. (Leipzig) Lausanne.
258. *Mai (Julius)*. Über Tetraphosphortriselenid. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **59**, 1888.
259. *Manneback (C.)*. Die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik. Zürich. — Physikal. Z. **27**, 563.
260. *Niggli (P.)*. Die Bedeutung kristallographischer Untersuchungen für den Chemiker. Zürich.

261. *Nussberger (G.)*. Beitrag zur Kenntnis der Radioaktivität von Quellsedimenten. Chur. — Jahresber. der naturf. Ges. Graubündens. **64**, 27.
262. *Peter*. Die Beurteilung von Wasserversorgungsanlagen in technischer Beziehung. Neuere Verfahren zum Sterilisieren von Trinkwasser. Zürich. — Mitt. **17**, 159.
263. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Beitrag zur Prüfung von Terpentiniöl auf Reinheit. Basel. — Pharm. Acta Helv. **1**, 169.
264. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über Entstehung und Nachweis der Verderbenheit von Fetten und Ölen. Basel. — Z. Unters. Nahrungsmittel **52**, 195.
265. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Neue Blausäure-Pflanzen. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 167.
266. *Sänger (Raymund)*. Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  im dampfförmigen Zustande. — Physikal. Zeitschr. **27**, 556 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich.
267. *Stettbacher (Alfred)*. Analytische Untersuchungen über das Verhalten von kaustisch gebranntem Kalk und Magnesit bei der Lagerung an der Luft. Örlikon-Zürich. Chem. Abt. der landwirtschaftl. Versuchsanstalt. — Z. angew. Ch. **39**, 1151.
268. *Zurbriggen (German)*. Zur Kenntnis der Pyromellithsäure-Gruppe. Diss. Freiburg (Prof. von Diesbach).

### Octobre.

269. *Augsberger (A.)*. Pufferstudien. Titerbestimmung von Pufferlösungen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **9**, 823.
270. *Balavoine (P.)*. L'acidité volatile des vins sulfités. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **17**, 260.
271. *Beck (Gottfried)*. Zusammenhänge zwischen Bildungsenergie, Kontraktion und Polymerisation bei chemischen Reaktionen. Ittigen-Bern. — Z. anorg. Ch. **156**, 288.
272. *Bernoulli (August L.)*. Das Schublehrenkolorimeter und die Bestimmung kleinster Mengen von Ammoniak, Nitrit, Blei und Eisen. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **9**, 827.
273. *Bernoulli (August L.)* und *Goar (Alexander St.)*. Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole. Basel. Physikal. chem. Anstalt der Univ. — Helv. **9**, 730.
274. *Briner (E.)*, *Agathon (O.)* et *Ferrero (A.)*. Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **9**, 905.
275. *Ephraïm (Fritz)* und *Schütz (Oscar)*. Über das Volumen der unverbundenen Halogenatome oder -ionen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 914.
276. *Erlenmeyer (Hans)*. Über die Reaktion von Di-benzoyl-peroxyd mit Jod. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 819.
277. *Fleisch (Alfred)*. Die Doppelbestimmung als Genauigkeitsmass bei quantitativen Analysen. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **177**, 375.
278. *Fleisch (Alfred)*. Die Genauigkeit der Bangschen Mikro-Blutlipoidbestimmung. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **177**, 453.
279. *Fleisch (Alfred)*. Die hormonale Beeinflussung des Blutfettgehaltes. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **177**, 461.
280. *Frei (W.)* und *Lienhard (H.)*. Untersuchungen über die Wasserstoffionenkonzentration des Chlorcalciumserums von normaler und pathologischer Kuhmilch. Zürich. Veterinär-pathol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **178**, 1.
281. *Goldstein (Henri)* et *Radovanovitch (Hélène)*. Recherches sur les azoxines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 776.
282. *Goldstein (Henri)* et *Radovanovitch (Hélène)*. Etude du 4-amino-1-amino-2-naphtol. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 783.

283. *Goldstein (Henri) et Rodel (Wilhelm)*. Quelques dérivés de l'acide phényl-anthrannique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 765.
284. *Goldstein (Henri) et Rodel (Wilhelm)*. Synthèses dans la classe des carbazines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 772.
285. *Helfer (Louis)*. Sur une nouvelle décahydro-isoquinoléine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 814.
286. *Herrmann (E.)*. Pouvoir flocculant des anions organiques. Lausanne. Lab. de ch. minérale de l'Univ. — Helv. **9**, 785.
287. *Jermstad (Azcl)*. Über leicht zu beschaffende Pyknometer für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von kleinen Flüssigkeitsmengen. Basel. — Pharm. Acta Helv. **1**, 202.
288. *Karrer (P.) und Schubert (P.)*. Weitere Beiträge zum enzymatischen Abbau der Kunstseide und nativer Cellulose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 893.
289. *Karrer (P.) und Widmer (Angela)*. Über erschöpfende Chromsäure-Oxydation hydrierter, cyclischer Basen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 886.
290. *Kehrmann (F.) et Borgeaud (Pierre)*. Spectres d'absorption dans le visible de quelques matières colorantes oxaziniques. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 881.
291. *Kehrmann (F.), Grillet (Edouard) et Borgeaud (Pierre)*. Nouvelles synthèses de matières colorantes azoxiniques. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 866.
292. *Kehrmann (F.) und Sterchi (Max)*. Über Oxime von Amino- und Oxy-chinonen der Benzolreihe. Lausanne. Org. Univ. Lab. — Helv. **9**, 859.
293. *Knap (Emil)*. Über den Oxy-methylen-phenylacetaldehyd und seine Verwendung zu Synthesen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
294. *Koestler (G.)*. Über die physikalisch-chemischen Grundlagen des spezifischen Gewichtes der Milch. Liebefeld-Bern. Schweiz. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Z. Unters. Lebensmittel **52**, 279.
295. *Pictet (Amé) et Chavan (Jean)*. Sur une hétéro-lévulosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 809.
296. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Synthèse du inélibiose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 806.
297. *Reichstein (Tadeus)*. Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse. 3,5-Dinitro-benzoylchlorid als Reagens auf Alkohole. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 799.
298. *Reichstein (Tadeus)*. Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure-chlorid als Reagens auf Alkohole. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 803.
299. *Reverdin (Frédéric)*. Sur l'uréthane de la p-anisidine et ses produits de nitration. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 793.
300. *Ruffy (J.)*. Contribution à la recherche du lustrage des cafés torréfiés. Berne. Lab. du Service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. **17**, 267.
301. *Ruzicka (L.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Über die Konstitution des Muscons. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **9**, 715.
302. *Ruzicka (L.) und Pfeiffer (M.)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis des Elemols. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 841.
303. *Schütz (Oscar) und Ephraïm (Fritz)*. Über die Abhängigkeit der Bildungswärme von Salzen vom Volumen der Komponenten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 920.
304. *Schweizer (Ch.)*. Versuche mit alkoholgefälltem Pferdefleischeiweiss als Präzipitogen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **17**, 263.
305. *Staub (H.)*. Eine neue experimentelle toxische Leberschädigung mit Chloranil-Nebenprodukt. Chemische Untersuchungen zur Isolierung der toxischen Substanz. — Bioch. Z. **178**, 167.

306. *Stettbacher (Alfred)*. Über Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung des gebrannten Magnesits. Zürich. — Ch. Z. **50**, 741, 771.
307. *Takahashi (T.)*. Erschöpfende Chromsäure-Oxydation des  $\alpha$ -Methylpyrrolidins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 892.
308. *Zetzsche (Fritz)* und *Aeschlimann (Fritz)*. Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 708.
309. *Zetzsche (Fritz)* und *Nachmann (Marcel)*. Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen. Eine Eisenbestimmungsmethode. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 705.

### Novembre.

310. *Baur (Emil)* und *Allemann (E.)*. Der Einzelpotentialsprung im Verteilungsgleichgewicht. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **32**, 547.
311. *Benz (Paul)*. Versuche zur Verseifung des Cellalacetats. Spaltung der Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten. Diss. Univ. Zürich. (Prof. Karrer).
312. *Blom (A. V.)*. Neuerungen auf dem Gebiete des Rostschutzes. Bern. — Ch. Z. **50**, 886.
313. *Casparis (P.)*. Studien über den Haschisch. Reindarstellung des Cannabinols und seine Eigenschaften. Basel. — Pharm. Acta Helv. **1**, 210.
314. *Frey (Alb.)*. Das Brechungsvermögen der Cellulosefasern. Zürich. Techn. Hochschule. — Kolloidchem. Beihefte **23**, 40.
315. *Goar (Alexander St.)*. Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole. Diss. Basel. (Prof. Bernoulli).
316. *Lieser (Theo)*. Beiträge zur Chemie der Cellulose, insbesondere der Hydro- und Oxycellulose, sowie des Cellulose-Dithiocarbonates. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
317. *Ott (E.)*. Über röntgenometrische Untersuchungen an Eiweisskrystallen. Zürich. Techn. Hochschule. — Kolloidchem. Beihefte **23**, 108.
318. *Radovanovitch (Hélène)*. Quelques dérivés des dinaptazoxines. Thèse. Lausanne (Dr. Goldstein).
319. *Rieder (Maurice)*. Sur quelques sels oxonium dérivés du benzopyrane. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
320. *Stettbacher (A.)*. Neue Bestimmungsmethoden für Kupfer, Arsen und Quecksilber. Oerlikon-Zürich. — Ch. Z. **50**, 829.
321. *Tuorila (Pauli)*. Über die rasche und langsame Koagulation von polydispersen Systemen (Gold- und Tonzerteilungen). — Kolloidchem. Beihefte **22**, 191 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich.
322. *Wegmann (Eugène)*. Sur une nouvelle synthèse de l'hétéroxanthine et sur les chloro-imidazols. Thèse. Genève (Dr. Sarasin).
323. *Wiegner (Georg)* und *Gessner (Hermann)*. Die Bedeutung der p<sup>H</sup>-Bestimmung in der Bodenkunde. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Koll. Z. **40**, 209. A. P.
-

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Chemical Reviews, vol. III, number 3, October 1926. Contents: Homogeneous Reactions, *C. N. Hinshelwood*; Directive Influence in the Benzene Ring, *Alfred W. Francis*; Phenol Tests: I. A Classification of the Tests and a Review of the Literature, *H. D. Gibbs*. Published quarterly for the American Chemical Society, by The Williams and Wilkins Co., Baltimore, U.S.A.

Mitsuru Kuhara's: On the Beckmann Rearrangement, edited by *Shigeru Komatsu*, Kyoto 1926.

Tables annuelles de constantes et données numériques. Volume V, Années 1917 à 1922. Données numériques de cristallographie et de minéralogie, par *M. L.-J. Spencer*, Préface du Prof. Dr. *W. C. Brögger*. 1926. Broché frs. franç. 49.— Données numériques de radio-activité, atomistique, électronique et ionisation, par *Mlle I. Curie* et *J. Saphores*. 1926. Broché frs. franç. 28.— Données numériques de biologie et de physiologie et chimie végétales, par *E. F. Terroine* et *H. Colin*, Préface de *Léon Frédéricq*. 1926. Broché frs. franç. 56.— Données numériques sur les colloïdes, par *G. Rabière*. 1926. Broché frs. franç. 28.— Secrétaire général: *M. Charles Marie*, Dr. ès-sciences, 9, rue de Bagneux, Paris (6e).

Chimie et Industrie, vol. 16. Numéro spécial. Cinquième Congrès de Chimie Industrielle. Centenaire des Découvertes de Chevreul. Sept. 1926. Rédacteur en chef: *Camille Matignon*. Administrateur: *Jean Gérard*.

Einführung in die chemische Technologie der Brennstoffe, von Prof. Dr. *Edm. Graefe*. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff. 1927. Geh. Mk. 10.—, geb. Mk. 11.50.

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. *B. Rassow*. Band XII. Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure, von Dr. Ing. *Bruno Waeser*. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff. 1927. Geh. Mk. 7.—, geb. Mk. 8.20.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. *Emil Abderhalden*. Lieferung 211. Verbindungen der Pflanzenwelt, 2. Hälfte. *Wilhelm Beth* - Kiel, Die Bitterstoffe. *Hans Fischer* - München, Neuere Methoden der Isolierung und des Nachweises von Porphyrinen. Berlin und Wien, Urban und Schwarzenberg. 1926. Mk. 7.20.

---

### Errata.

Helv. 9, 796, ligne 23 d'en haut, lire „fusible à 128<sup>0°</sup>“ au lieu de „fusible à 182<sup>0°</sup>“.

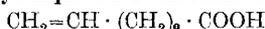
---

## Recherches dans la série de l'acide undécylénique et de ses homologues (II)<sup>1)</sup>.

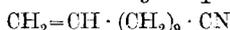
par P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser et G. Malet.

(14. I. 27.)

### Acide dodécylénique ou 1-undécène-11-carbonique.



Nitrile dodécylénique:



On chauffe au bain-marie pendant 40 h., 1000 gr. de bromure d'undécylényle, 310 gr. de cyanure de potassium, 300 gr. d'eau et 2000 gr. d'alcool, puis chasse l'alcool et lave le nitrile qui est ensuite distillé; on obtient 94% du rendement théorique en nitrile une fois distillé; redistillé il passe à 142—143°, sous 12 mm; huile incolore d'odeur forte de nitrile, de  $D_{15}=0,844$ .

0,1430 gr. subst. ont donné 0,4202 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1541 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$	Calculé C 80,45	H 11,73%
Trouvé „	80,14	„ 11,97%

Le nitrile saponifié donne un acide qu'on purifie par l'intermédiaire de son sel de baryum qui cristallise très bien de ses solutions dans l'alcool à 80%, bouillant.

0,7780 gr. subst. ont donné 0,3405 gr.  $\text{BaSO}_4$

$\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$	Calculé Ba 25,80%
Trouvé „	25,77%

Régénéré de ce sel par l'acide chlorhydrique, en présence d'éther, l'acide distille à 171—172°, sous 13 mm.;  $F=19^\circ$ ,  $D_{20}=0,907$ .

0,1824 gr. subst. ont donné 0,4872 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1857 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Calculé C 72,73	H 11,11%
Trouvé „	72,86	„ 11,31%

En cristallisant l'acide dans l'éther de pétrole glacé on obtient des cristaux de  $F=19^\circ$  également.

*Oxydation par l'ozone.* En ozonisant 20 gr. d'acide provenant directement de la saponification du nitrile et fondant à 18°, il y a production de 21 gr. d'un mélange d'acides dicarboxyliques qui sont séparés par cristallisation dans l'eau bouillante; d'après les quantités d'acide nonane-1,9-dicarbonique ( $F=110$ —111°) et d'acide sébacique ( $F=130$ —131°) isolés ainsi, par cristallisations fractionnées, on peut estimer approximativement les proportions respectives d'acides dodécylénique ordinaire et iso-dodécylénique, à 85 et 15%.

<sup>1)</sup> Pour la première partie, voir Helv. **9**, 1074 (1926).

En soumettant à l'action de l'ozone, un acide dodécylénique purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole et par plusieurs cristallisations de son sel de baryum dans l'alcool dilué et fondant à 19°, l'acide sébacique formé est en quantité un peu moins grande et correspond à une proportion d'acide iso-dodécylénique inférieure à 10%.

*Ether méthylique*: Liquide incolore d'odeur faible; Eb. <sub>13 mm</sub> = 138—139°;  $D_{15} = 0,887$ .

*Ether éthylique*: Liquide incolore peu odorant; Eb. <sub>18 mm</sub> = 154,5 à 155,5°;  $D_{15} = 0,879$ .

*Observation*: On a vu, d'après les indications fournies par l'ozonisation, que l'acide dodécylénique préparé au moyen de son nitrile, contient un peu d'acide iso; les propriétés de cet acide et de ses dérivés doivent par conséquent être acceptées avec une certaine réserve.

*Alcool dodécylénique ou 1-dodécène-12-ol.*

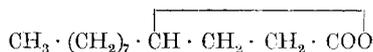


Par réduction de l'éther dodécylénique par l'alcool absolu et le sodium; huile d'odeur assez agréable rappelant un peu le zeste d'orange.

Purifié par l'intermédiaire de sa combinaison phtalique, il distille à 138—140°, sous 11 mm.;  $D_{15} = 0,848$ .

Sa phényluréthane fond après une cristallisation dans l'alcool à 58—58,5° et après plusieurs recristallisations à 59—60,2°.

*Dodécalactone*



Bien que la constitution de cette lactone n'ait pas été établie expérimentalement, on peut lui attribuer, vu son analogie avec l'undécalactone, la formule très probable ci-dessus, c'est-à-dire celle d'une  $\gamma$ -lactone. Elle s'obtient, comme l'undécalactone, par l'action de l'acide sulfurique, vers 90°, sur l'acide correspondant.

Liquide très légèrement jaunâtre de  $D_{15} = 0,9382$ , à odeur fruitée, rappelant celle de l'undécalactone; Eb. <sub>11 mm</sub> = 170—171°.

0,1335 gr. subst. ont donné 0,3570 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1351 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Calculé C 72,73	H 11,11%
Trouvé „	72,93	„ 11,24%

*Acide  $\gamma$ -oxy-dodécylique*:



La saponification de la dodécalactone par la potasse alcoolique, fournit l'acide oxy-dodécylique correspondant; la solution alcoolique étendue d'eau, est extraite à l'éther puis l'acide mis en liberté par l'acide sulfurique dilué et retiré au moyen de l'éther, qu'on évapore ensuite dans le vide; l'acide légèrement coloré est d'abord traité au charbon,

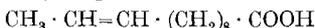
puis cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, qui le laisse déposer en aiguilles blanches brillantes fondant à 62,5—63,5°.

0,1207 gr. subst. ont donné 0,2938 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1205 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C 66,67	H 11,11%
Trouvé „	66,39	„ 11,10%

Sous l'influence de la chaleur, cet acide se transforme en lactone, mais à la température ordinaire, il semble se conserver assez bien, du moins durant les quelques mois pendant lesquels nous avons pu l'observer; si même on le fond, il recristallise, sans avoir subi apparemment de transformation, mais en le tenant un certain nombre d'heures à 100°, on ne retrouve plus que de la lactone.

**Acide iso-dodécylénique ou 2-undécène-11-carbonique.**

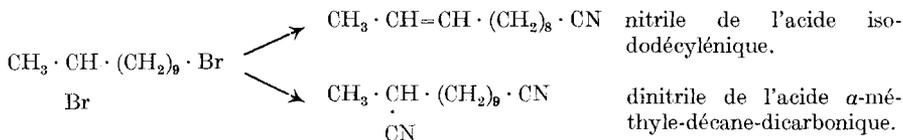


L'acide iso-dodécylénique a été produit par 3 méthodes:

- I. Réaction du cyanure de potassium sur le 2,11-dibromo-undécane.
- II. Saponification acide du nitrile dodécylénique.
- III. Isomérisation de l'acide dodécylénique par la potasse caustique à chaud.

*I. Réaction du cyanure de potassium sur le 2,11-dibromo-undécane.*

Le 2,11-dibromo-undécane sous l'action du cyanure de potassium fournit les deux réactions suivantes:



La première de ces réactions est de beaucoup la plus importante. On a chauffé 200 gr. de dibromure et 95 gr. de cyanure de potassium avec 95 gr. d'eau et 400 gr. d'alcool, au bain-marie pendant 40 h.; après deux heures déjà, le mélange devient noir et dégage de l'ammoniaque, donnant ainsi l'indication que la préparation du dinitrile n'est pas normale; on chasse ensuite l'alcool, lave à l'eau et reprend le produit avec le benzène.

Ce produit distille sur un grand espace; en le refractionnant, on obtient deux fractions principales, dont l'une correspond à peu près au point d'ébullition d'un mononitrile et l'autre à celui d'un dinitrile; en les saponifiant séparément, on peut retirer de l'acide iso-dodécylénique et un acide passant beaucoup plus haut à la distillation et qui, cristallisé dans l'éther de pétrole, avec un peu de benzène, fond à 63—64°.

Les parties intermédiaires des acides sont transformées en éthers méthyliques, qui sont soumis à un traitement répété à la vapeur d'eau; celle-ci entraîne l'éther dodécylénique tandis que l'éther de l'acide

bibasique, d'abord aussi un peu entraîné, à l'état de mélange, ne passe plus lorsqu'il est pur.

Par saponification des éthers ainsi séparés, on obtient un acide monobasique distillant comme l'acide dodécylénique et un acide bibasique passant entre 170 et 210°, sous 1 mm., qui est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole; on a pu ainsi séparer 65 gr. d'acide iso-dodécylénique distillant vers 165°, sous 8 mm., et 23 gr. d'acide bibasique, encore impur, qui sera étudié ultérieurement.

On n'a pas trouvé d'acide brassylique dans les produits de cette réaction du cyanure de potassium sur le dibromure résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool undécylénique, ce qui montre encore bien que cette bromuration ne produit pas de dibromure symétrique.

L'acide iso-dodécylénique, redistillé deux fois, bout à 166—168°, sous 9 mm.; son point de fusion est à peu près le même que celui de l'acide ordinaire, circonstance qui fait admettre que chacun de ces acides, contient un peu de son isomère correspondant. La constitution de la majeure partie de l'acide iso-dodécylénique a été fixée au moyen de l'oxydation par l'ozone, qui a fourni 72% d'acide sébacique cristallisé.

## II. Saponification acide du nitrile dodécylénique.

On a chauffé 50 gr. de nitrile dodécylénique avec 250 gr. d'alcool éthylique et 250 gr. d'acide sulfurique concentré, pendant 15 h., chassé l'alcool, repris le produit à l'éther, lavé la solution étherée à l'eau puis au carbonate de sodium. L'éther dodécylénique, débarrassé du solvant, a été distillé et a passé entre 150 et 190° sous 14 mm.

La saponification de cet éther a fourni un acide donnant des vapeurs en abondance à la distillation et passant en partie à une température bien supérieure au point d'ébullition de l'acide; l'examen de cette partie a montré qu'elle possédait une  $D_{15} = 0,927$ , c'est à dire plus élevée que celle de l'acide et son analyse indiquait une teneur en carbone (C=69,60%) intermédiaire entre celle de l'acide (C=72,73%) et celle d'un hydrate de l'acide (C=66,67%). La conclusion à tirer de cet essai est qu'il s'est formé un acide oxy-dodécylé, dont la distillation provoque la déshydratation partielle. En éthérifiant à nouveau la partie ayant passé au-dessus du point d'ébullition de l'acide dodécylénique et en chauffant à 200—220°, l'éther obtenu avec 2% d'acide  $\beta$ -naphtalène-sulfonique, il y a déshydratation et formation d'éther dodécylénique distillant bien et donnant par saponification, de l'acide dodécylénique fondant à 11° et distillant à 172—176°, sous 15 mm.; l'acide ayant passé en premier, par suite d'une décomposition spontanée de l'acide oxy-dodécylé, possède les mêmes propriétés.

L'oxydation par l'ozone de cet acide suivie de la transformation en éthers des acides obtenus et de la séparation de ces éthers par distillation fractionnée, dont les fractions sont saponifiées séparément, a montré

que la saponification acide du nitrile dodécylénique donnait surtout de l'acide iso-dodécylénique et très probablement aussi un peu d'acide dodécylénique ordinaire. On doit par conséquent employer cette méthode de saponification avec beaucoup de circonspection, dans les cas où la place de la double liaison doit être conservée.

### III. Isomérisation de l'acide dodécylénique par la potasse caustique.

En chauffant l'acide dodécylénique avec cinq fois son poids de potasse caustique en solution concentrée, vers 230°, pendant plusieurs heures, la double liaison est déplacée, comme c'est le cas pour l'acide undécylénique, avec formation d'acide iso-dodécylénique; cependant il reste toujours un peu d'acide dodécylénique non transformé et ce mélange fond à 16° environ; son point de distillation est le même que celui de l'acide iso-dodécylénique préparé par les autres méthodes.

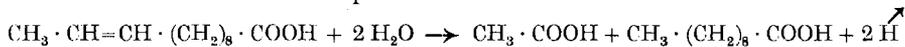
#### *Action de la potasse caustique à plus haute température.*

Si dans l'essai ci-dessus on fait monter la température jusqu'à 350—370°, on observe bientôt un dégagement assez abondant d'hydrogène qu'on peut enflammer facilement; ce phénomène ayant cessé, on dissout le produit de la fusion dans l'eau et rend cette solution légèrement acide par de l'acide chlorhydrique; les acides organiques obtenus sont distillés:

15 gr. d'acides provenant de la fusion de 18 gr. d'acide dodécylénique	
10 mm. 120—145°	2,5 gr.
145—147°	10,8 gr. (acide décylique)
résidu	1,5 gr.

L'acide décylique, principal produit de la fusion, soit plus de 70% des acides retrouvés, fond à 30—31° et la titration donne un indice de saponification de 233,3 au lieu de 232,6.

Cette formation correspond à la réaction:



qui est accompagnée toutefois, d'autres réactions beaucoup moins importantes, résultant de l'acheminement de la double liaison dans la direction du carboxyle et ayant pour résultat la production d'acides monobasiques d'un poids moléculaire inférieur à celui de l'acide décylique.

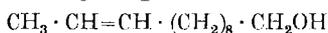
La quantité trop faible des têtes n'a pas permis de déceler dans celles-ci d'une façon certaine, les acides nonylique, octylique, etc. mais il est évident que ces acides se produisent en petites quantités en même temps que l'acide décylique.

Cette coupure de la chaîne des acides éthyléniques, homologues de l'acide undécylénique, à des places se rapprochant de plus en plus du groupe carboxylique a été mise en évidence par l'étude des produits de la fusion potassique de l'acide undécylénique lui-même, ou plutôt de celle des têtes de l'acide pélargonique, produit principal de cette fusion.

Les acides composant ces têtes ont été transformés en éthers éthyliques et ceux-ci soumis à des distillations fractionnées qui ont permis d'isoler des fractions répondant nettement aux points d'ébullition des éthers des acides octylique, heptylique, hexylique, valérique; de plus la saponification de ces divers éthers a fourni les acides correspondants qui ont été eux-mêmes distillés, puis titrés; le résultat de ces divers essais permet de conclure à la possibilité de la coupure de la chaîne undécylénique à toutes les places se trouvant entre celles qui permettent la formation d'acides acétique et pélargonique.

La présence des acides propionique et butyrique n'a été déterminée que d'une façon moins nette; il n'est cependant pas douteux qu'ils existent dans ces têtes, comme compléments des acides octylique et heptylique.

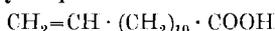
*Alcool iso-dodécylénique ou 2-dodécène-12-ol.*



Huile d'odeur agréable, rappelant le zeste d'orange, obtenue par réduction de l'éther iso-dodécylénique. L'éther méthylique ayant servi à cette réduction avait été préparé avec de l'acide iso-dodécylénique fondant vers 18° et distillait à 138—140°, sous 14 mm.; liquide incolore à odeur faible de  $D_{15} = 0,888$ ; 14 gr. de cet éther réduits par 7 gr. de sodium et 70 gr. d'alcool absolu ont donné 10 gr. d'alcool brut de  $\text{Eb.}_{13 \text{ mm}} = 143—144^\circ$ ; huile incolore de  $D_{15} = 0,850$ .

La phényluréthane de cet alcool cristallise dans l'alcool dilué, en paillettes fondant d'abord à 58—59° et après plusieurs recristallisations à 64—64,2°.

**Acide tridécylénique ou 1-dodécène-12-carbonique**



On chauffe pendant 4 h. en autoclave à 150°:

4115 gr. de bromure d'undécylényle, 3095 gr. d'éther malonique, 409 gr. de sodium et de l'alcool absolu en excès.

4400 gr. d'éther malonique composé passent vers 185°, sous 8 mm.; on les saponifie, acidule la solution, extrait l'acide à l'éther et le décompose à 110—190°; l'acide tridécylénique est distillé une première fois pour enlever des têtes (200 gr.) et un peu de résidus, puis les 2580 gr. obtenus ainsi, sont redistillés: L'acide pur passe à 185° sous 15 mm. et fond après cristallisation dans l'alcool dilué à 38—38,2°; belles paillettes blanches facilement solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther ordinaire, l'éther de pétrole.

0,1548 gr. subst. ont donné 0,4172 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1584 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	Calculé C	73,58	H	11,32%
	Trouvé „	73,50	„	11,37%

L'oxydation de l'acide tridécylénique par le permanganate de potassium en solution alcaline, a donné un rendement de 40% en acide

décane-dicarbonique fondant à 127,2—127,8° et un mélange d'acides fondant plus bas, constitué probablement par de l'acide décane-dicarbonique et des acides inférieurs provenant de la dégradation de la chaîne, sous l'action de l'oxydant.

L'oxydation au moyen de l'ozone donne de bien meilleurs résultats, soit 86% en acides fondant entre 120 et 123°, qui, recristallisés, ont fondu au point exact de l'acide décane-dicarbonique.

*Ether méthylique*: Liquide incolore d'odeur fruitée; Eb. <sub>8 mm</sub> = 143°; D<sub>15</sub> = 0,885.

*Ether éthylique*: Huile incolore à odeur fruitée de D<sub>15</sub> = 0,880 et de Eb. <sub>8 mm</sub> = 150°.

*Ether tridécylénique*: Se produit très facilement lorsque l'acide et l'alcool tridécyléniques se trouvent ensemble en présence d'un peu d'acide minéral, comme cela a lieu, par exemple, lorsqu'on met en liberté l'acide non employé des réductions de l'éther et qu'il reste dans la solution un peu d'alcool ayant échappé aux extractions. Redonne facilement par saponification, l'acide et l'alcool tridécyléniques; Eb. <sub>13 mm</sub> = 230—235°; fond vers 18°.

0,1597 gr. subst. ont donné 0,4667 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1779 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 79,59	H 12,25%
	Trouvé „ 79,70	„ 12,37%

*Alcool tridécylénique ou 1-tridécène-13-ol.*



Par réduction de l'éther méthylique de l'acide tridécylénique par la méthode de *Bouveault*; la solution alcoolique reste claire jusqu'à la fin de la réduction; après avoir chassé l'alcool, on dilue le mélange avec de l'eau et extrait l'alcool tridécylénique au moyen de l'éther.

On peut également après avoir bien chassé l'alcool, rendre le mélange légèrement acide par l'acide chlorhydrique, extraire en même temps l'acide et l'alcool tridécyléniques, puis séparer ces deux corps par distillation; l'alcool peut encore facilement être débarrassé d'un peu d'acide par lavage avec une solution de carbonate de sodium.

Liquide d'odeur assez forte et agréable de D<sub>15</sub> = 0,845 et de Eb. <sub>9 mm</sub> = 149—150°; refroidi, cet alcool se prend en cristaux fondant vers 15°.

0,1587 gr. subst. ont donné 0,4572 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1887 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	Calculé C 78,79	H 13,13%
	Trouvé „ 78,57	„ 13,21%

*Ether acétique*: Liquide de D<sub>15</sub> = 0,8795 distillant à 154—155°, sous 9 mm.

*Phényluréthane*: Paillettes blanches fondant après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué, à 58,2—58,6°.

*Dérivés bromés de l'alcool tridécylénique.*

*Bromure de tridécylényle*  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$

Il a été préparé par l'action de l'acide bromhydrique sec sur l'alcool tridécylénique, chauffé à 120°, en arrêtant le courant d'acide, au moment où l'augmentation de poids du mélange correspond à la formation du monobromure; toutefois et comme c'est le cas pour la préparation du bromure d'undécylényle, l'alcool n'est pas entièrement transformé en bromure et il y a déjà cependant production de son dérivé dibromé.

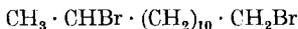
La distillation du mélange de produits bromés obtenus à partir de 1200 gr. d'alcool a été la suivante:

3 mm.	120—140°	800 gr.	$D_{15} = 1,03$	monobromure et alcool
	170—190°	450 gr.	$D_{15} = 1,115$	dibromure
		résidu	115 gr.	

Les 800 gr. de la première portion sont débarrassés de l'alcool par un traitement à l'anhydride phtalique, qui laisse 730 gr. de monobromure sous forme d'une huile incolore de  $D_{15} = 1,037$ , distillant à 141—143°, sous 8 mm.

0,2330 gr. subst.	ont donné	0,1650 gr. AgBr
$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{Br}$	Calculé Br	30,65%
	Trouvé „	30,14%

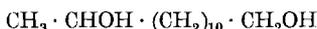
*2,13-Dibromo-tridécane.*



Les 450 gr. de  $D_{15} = 1,115$ , et passant à la distillation à 170—190°, dans la préparation du bromure de tridécylényle, décolorent un peu le brome; on les retraits à froid avec un excès d'acide bromhydrique puis on les distille après lavage; on obtient ainsi 450 gr. de Eb.  $s_{\text{mm}} = 185^\circ$  et de  $D_{15} = 1,217$ ; huile incolore.

0,2276 gr. subst.	ont donné	0,2480 gr. AgBr
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Br}_2$	Calculé Br	46,78%
	Trouvé „	46,40%

*Tridécane-2,13-diol.*



Ce glycol primaire-secondaire a été préparé en chauffant 75 gr. de 2,13-dibromo-tridécane pendant 5 h. à 150° avec 60 gr d'acétate de potassium et 40 gr. d'acide acétique; le produit de cette opération (55 gr.) est un mélange de diacétate du glycol et d'acétate d'alcool iso-tridécylénique, ce dernier passant à la distillation vers 140° sous 8 mm. et le diacétate du glycol vers 180—190°; on saponifie les acétates, sépare autant que possible l'alcool du glycol par distillation fractionnée et complète cette séparation par extraction du glycol au moyen d'éther de pétrole, dans lequel il est très peu soluble à froid; on finit par obtenir:

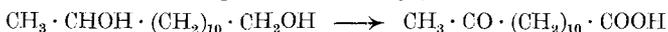
10,5 gr. d'alcool iso-tridécylénique	distillant à 145—150°, 8 mm.
35,0 gr. de glycol	distillant à 188—190°, 8 mm.

Ce glycol fond à 53° après le traitement à l'éther de pétrole et après plusieurs recristallisations dans l'alcool étendu, à 60—61°; très soluble dans le benzène chaud et l'alcool; ses solutions dans le benzène et dans l'alcool dilué, à chaud, le laissent déposer par refroidissement en huile, qui se prend ensuite peu à peu en cristaux.

0,1674 gr. subst. ont donné 0,4443 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1979 gr. H<sub>2</sub>O

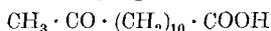
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 72,22	H 12,96%
Trouvé ..	72,38	13,13%

*Oxydation de ce glycol:*



L'oxydation de ce glycol a lieu très facilement par l'acide chromique en solution acétique, avec dégagement de chaleur assez fort, et donne un excellent rendement en acide cétonique qui est purifié par extraction au carbonate de sodium, transformations en éther méthylique et formation de la combinaison bisulfite de ce dernier par agitation avec une solution de bisulfite de sodium; cette combinaison filtrée, bien lavée à l'éther, puis décomposée, fournit l'éther pur de l'acide cétonique.

Cet éther distille entre 185 et 186°, sous 15 mm. et cristallise vers 30°; recristallisé deux fois dans l'éther de pétrole, il donne de belles paillettes blanches brillantes fondant à 32,6—33,2°; il fournit par saponification l'acide céto-tridécylique:

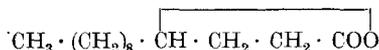


distillant à 185—186°, sous 1 mm. et cristallisant dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, en petites aiguilles blanches très brillantes de F = 70—71°.

0,1316 gr. subst. ont donné 0,3302 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1282 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C 68,42	H 10,52%
Trouvé ..	68,43	10,82%

*Tridécylactone.*



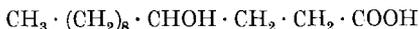
Elle s'obtient à partir de l'acide tridécylique, comme la dodécalactone, par l'action de l'acide sulfurique à 90° et la remarque qui a été faite à propos de la constitution de cette dernière lactone, peut être répétée ici.

C'est un liquide jaune-clair à odeur fruitée persistante, mais beaucoup moins pénétrante que celle de l'undécalactone ou de la dodécalactone; Eb. <sub>9,5 mm</sub> = 178—180°; D<sub>15</sub> = 0,9327; refroidie, elle se prend lentement en une masse blanche solide qui, recristallisée dans l'éther de pétrole glacé, fournit de jolies petites aiguilles blanches fondant à +17—18°.

0,1413 gr. subst. ont donné 0,3806 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1443 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 73,58	H 11,32%
Trouvé ..	73,46	11,34%

*Acide  $\gamma$ -oxy-tridécyclique:*



Obtenu par saponification de la tridécylactone et traitement semblable à celui décrit pour la préparation de l'acide  $\gamma$ -oxy-dodécyclique.

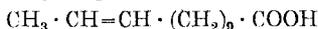
Cristallisé dans le mélange benzène et éther de pétrole, il donne des aiguilles blanches de  $F = 66-66,5^\circ$ .

0,1397 gr. subst. ont donné 0,3482 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1441 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

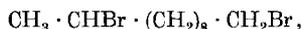
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$	Calculé C 67,82	H 11,31%
	Trouvé „ 67,97	„ 11,46%

Les remarques qui ont été faites à propos de la conservation de l'acide oxy-dodécyclique et de sa transformation en lactone sous l'influence de la chaleur, s'appliquent également à cet acide oxy-tridécyclique.

**Acide iso-tridécylénique ou 2-dodécène-12-carbonique.**



Cet acide a été obtenu comme produit accessoire, dans la réaction de l'éther malonique sodé sur le 2,11-dibromo-undécane:



faite dans le but de la préparation de l'acide  $\beta$ -méthyl-dodécane-1,12-dicarbonique, qui sera décrite dans un prochain mémoire.

On a pu également le préparer par isomérisation de l'acide tridécylénique au moyen de la fusion potassique à une température voisine de  $220^\circ$ .

L'acide iso-tridécylénique provenant de ces deux préparations fond d'abord après distillation vers  $20^\circ$ , mais plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole glacé, amènent son point de fusion à  $28-29^\circ$ ; paillettes blanches.

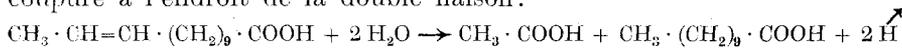
Cet acide bout à  $161-162^\circ$ , sous 4 mm. et à  $183-185^\circ$ , sous 13,5 mm.

*Oxydation par l'ozone:* 20 gr. d'acide iso-tridécylénique dissous dans du tétrachlorure de carbone et oxydés par un courant d'ozone, donnent 20 gr. d'un mélange d'acides qui, transformés en éthers méthyliques, distillent surtout, soit 16 gr., à  $167-174^\circ$ , sous 11 mm.; par saponification, cette partie donne un acide solide, fondant à  $103-104^\circ$ , après une cristallisation dans le benzène, et à  $109-110^\circ$ , soit à la même température que l'acide nonane-dicarbonique, après recristallisations dans l'eau et dans l'éther acétique; son mélange avec l'acide nonane-dicarbonique fond également à la même température, ce qui montre bien que l'acide iso-tridécylénique, possède la constitution qui lui a été attribuée.

*Action de la potasse à plus haute température.*

La première action de la fusion potassique sur l'acide tridécylénique est de le transformer en son isomère, mais si on laisse monter la température au-dessus de  $300^\circ$ , cet acide iso-tridécylénique subit, comme

cela a lieu pour les acides iso-undécylénique et iso-dodécylénique, une coupure à l'endroit de la double liaison:



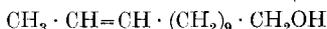
Ainsi en chauffant 20 gr. d'acide tridécylénique pendant 2 h., avec 100 gr. de potasse caustique en solution concentrée, et faisant monter la température peu à peu jusqu'à 360°, on observe un commencement de dégagement d'hydrogène vers 310—320°; par acidulation, il y a séparation de 20 gr. d'acides sentant fortement l'acide acétique, et qui sont distillés, sous 11 mm.;

120—160°	2 gr.
160—164°	14 gr. (acide undécylique: 70%)
164—169°	2 gr.

L'acide undécylique brut fond à 26—27°; cristallisé dans l'alcool, son point de fusion reste fixe à 29,5—30,5°; la titration a fourni un indice de saponification de 211,2 au lieu de 208,8; enfin un anilide préparé en chauffant directement cet acide avec deux molécules d'aniline, fondait à la première cristallisation à 67,5—68,5°, tandis que *Bagard*<sup>1)</sup>, indique 68°; en recristallisant deux fois cet anilide dans l'éther de pétrole, on obtient des aiguilles blanches de F = 69,6—70,2°.

Les 2 gr. de têtes de la distillation ont été fractionnés et il a été possible d'obtenir 3 fractions correspondant à peu près aux points d'ébullition et aux indices de saponification des acides décylé, nonylique et octylique, ce qui prouve que pour l'acide tridécylénique également, la coupure de la chaîne peut avoir lieu, en petite proportion, toutefois, à d'autres places que celles permettant la production d'acide acétique et d'un autre acide monobasique, employant le restant de la chaîne.

*Alcool iso-tridécylénique ou 2-tridécène-13-ol.*



On l'a obtenu comme produit accessoire, dans la préparation du tridécane-2,13-diol, déjà décrite; la réduction de l'éther de l'acide iso-tridécylénique fournit également cet alcool.

15 gr. d'éther méthylique de Eb.<sub>10 mm</sub> = 147—148°, réduits par 5 gr. de sodium et 100 gr. d'alcool absolu, ont donné 9 gr. d'alcool Eb.<sub>11 mm</sub> = 150—152°; D<sub>15</sub> = 0,855.

L'alcool produit accessoirement, a d'abord été séparé d'un peu de glycol par entraînement aux vapeurs d'eau, puis purifié par l'anhydride phtalique; il distillait alors à 150—152° sous 10 mm.; D<sub>15</sub> = 0,852; point de congélation = + 6°.

*Phényluréthane*: Les phényluréthanes des alcools des deux provenances, cristallisent de l'alcool en longues et fines aiguilles blanches, fondant vers 58—59°; les parties cristallisant en premier lieu, recristal-

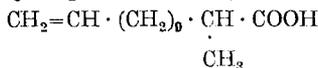
<sup>1)</sup> Bl. [4] I, 354 (1907).

lisées plusieurs fois dans l'alcool et dans l'éther de pétrole, finissent par fondre à 64—64,5°; c'est ce produit qui a été analysé.

0,1253 gr. subst. ont donné 0,3465 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1137 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N	Calculé C	75,70	H	9,78%
	Trouvé „	75,42	„	10,08%

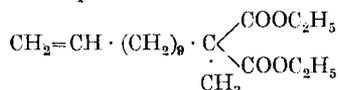
**Acide α-méthyl-tridécylénique ou 12-méthyl-1-dodécène-12-carbonique.**



Il a été préparé par condensation de l'éther éthylique de l'acide méthylmalonique avec l'éther bromé de l'alcool undécylénique, en présence d'éthylate de sodium sec.

On a employé 90 gr. de sodium et 180 gr. d'alcool absolu en présence de benzène; on ajoute 800 gr. d'éther méthylmalonique, puis 1000 gr. de bromure d'undécylényle sur l'éthylate et chauffe le tout une journée au bain-marie; la réaction alcaline a alors presque complètement disparu.

L'éther malonique composé:



obtenu après lavage à l'eau et éloignement du benzène, est distillé dans le vide:

3 mm.	Têtes jusqu'à 160°	200 gr.
	160—165°	1000 gr. éther composé
	Résidus	188 gr.

Ces résidus sont liquides et décolorent le brome.

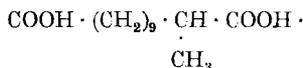
L'éther malonique composé redistillé passe surtout à 160°, sous 3 mm.; D<sub>15</sub>=0,939; saponifié il fournit un acide liquide qui est chauffé peu à peu jusqu'à 190°; le départ d'acide carbonique a lieu surtout vers 150°; il reste ainsi 675 gr. d'acide méthyl-tridécylénique brut qui distillé sous 10 mm. passe de 178° à 185° (600 gr.).

Eb.<sub>10 mm</sub> = 182—184°; liquide de D<sub>15</sub> = 0,893; refroidi dans un mélange réfrigérant, il donne de beaux cristaux blancs très longs fondant vers + 8 à + 9°; très soluble dans les dissolvants, même dans l'éther de pétrole à froid.

0,1651 gr. subst. ont donné 0,4512 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1750 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C	74,34	H	11,50%
	Trouvé „	74,53	„	11,78%

L'oxydation de cet acide donne l'acide α-méthyl-décane-1,10-dicarbonique:

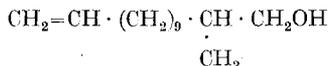


*Ether méthylique:* Liquide de D<sub>15</sub> = 0,879; Eb.<sub>10 mm</sub> = 148—149°.

*Ether éthylique:* Liquide de D<sub>15</sub> = 0,873; Eb.<sub>10 mm</sub> = 160,4—161°.

*Amide.* Le chlorure de l'acide, préparé par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide à 100°, a été versé dans une solution d'ammoniaque refroidie; l'amide cristallisée dans le benzène puis dans l'alcool dilué, donne de petites aiguilles blanches fondant à 86—86,5°.

*Alcool méthyl-tridécylénique ou 12-méthyl-1-tridécène-13-ol.*



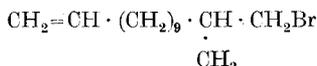
Par réduction *Bouveault* de l'éther méthylique de l'acide  $\alpha$ -méthyl-tridécylénique; le rendement a été d'environ 80% sur le poids de l'éther employé, en tenant compte des récupérations de l'acide non transformé. Cet alcool distille sous 12 mm. à 159—160°;  $D_{15} = 0,848$ .

0,1288 gr. subst. ont donné 0,3742 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1538 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$	Calculé C	79,24	H	13,21%
	Trouvé „	79,23	„	13,27%

Sa *phényluréthane* fond après beaucoup de cristallisations dans l'alcool étendu, à 66,5—67,5°; aiguilles blanches.

*Bromure de méthyl-tridécylényle.*

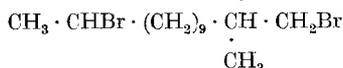


En traitant à l'acide bromhydrique l'alcool méthyl-tridécylénique à la température de 110°, il se produit également en même temps que l'éther bromé simple, le dérivé bromé résultant de la fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur sa liaison éthylénique. En partant de 230 gr. d'alcool, on a eu 290 gr. de produit bromé distillant de la manière suivante:

7 mm.	140—170°	180 gr.
	170—190°	92 gr.
	Résidu	12 gr.

La partie distillant à 140—170° et devant contenir surtout du monobromure et de l'alcool non transformé, a été traitée comme d'habitude, par l'anhydride phtalique, mais cette fois-ci, le résultat de ce traitement n'a pas été favorable, une forte proportion de l'alcool ayant été transformée en éther phtalique neutre et restant par conséquent avec le bromure; par distillation, on a pu séparer un monobromure de  $\text{Eb.}_{4 \text{ mm}} = 140—144^\circ$  et de  $D_{15} = 1,014$ , dont le dosage de brome a donné un pourcentage d'halogène de 4% trop faible.

*2,13-Dibromo-12-méthyl-tridécane.*



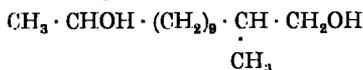
Les 92 gr. passant entre 170 et 190°, dans la préparation du monobromure de l'alcool méthyl-tridécylénique, décolorant un peu le brome, sont retraités par l'acide bromhydrique à froid et en laissant en contact

pendant 12 heures; le dibromure est alors exempt de liaison éthylénique; c'est une huile incolore distillant à 161—162°, sous 2,5 mm. et de  $D_{15} = 1,129$ .

Dosage de Br: 0,3071 gr. subst. ont donné 0,3266 gr. AgBr

$C_{14}H_{26}Br_2$	Calculé Br 44,94%
Trouvé „	45,22%

*12-Méthyl-tridécano-2,13-diol.*



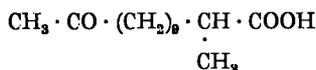
Ce glycol primaire-secondaire a été obtenu en chauffant à 150°, le dibromure dérivant de l'alcool méthyl-tridécylnique avec de l'acétate de potassium en présence d'acide acétique, et par saponification des acétates ainsi formés. En partant de 91 gr. de dibromure, il y a production d'un mélange d'acétates du nouveau glycol et d'un alcool méthyl-tridécylnique, qui saponifié, fournit 57 gr. du mélange glycol et alcool. La séparation de ces deux produits par distillation fractionnée, étant incomplète, on a soumis le tout à l'action des vapeurs d'eau, qui entraînent, lentement toutefois, l'alcool, tandis que le glycol reste indistillable.

Les 31 gr. de glycol, restant ainsi, forment un liquide très épais fondant à  $-2^\circ$  et distillant à 195—196° sous 12 mm.;  $D_{15} = 0,911$ .

0,1564 gr. subst. ont donné 0,4198 gr.  $CO_2$  et 0,1873 gr.  $H_2O$

$C_{14}H_{30}O_2$	Calculé C 73,04	H 13,04%
Trouvé „	73,21	„ 13,30%

*L'oxydation* de ce glycol par l'acide chromique en solution acétique, fournit avec un bon rendement l'acide cétonique correspondant:



donnant par cristallisation dans l'éther de pétrole, des aiguilles blanches fondant à 46,5—47,2° et distillant à 198—199°, sous 3 mm.

0,1265 gr. subst. ont donné 0,3230 gr.  $CO_2$  et 0,1251 gr.  $H_2O$

$C_{14}H_{26}O_3$	Calculé C 69,42	H 10,74%
Trouvé „	69,63	„ 10,98%

Cet acide a été purifié par dissolution dans le carbonate de sodium, puis en passant par la combinaison bisulfite, facile à filtrer et à laver à l'éther ordinaire, de son éther méthylique; celui-ci est un liquide incolore de  $Eb._{11\text{ mm}} = 181—183^\circ$  et de  $D_{15} = 0,936$ .

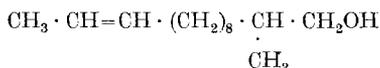
*L'alcool méthyl-tridécylnique* (14 gr.) formé accessoirement dans la préparation du glycol, bout à 159—161°, sous 13 mm.;  $D_{15} = 0,852$ .

Sa *phényluréthane* fond à 69,5—70,5°, après des cristallisations répétées dans l'alcool dilué, qui fournit de fines aiguilles blanches.

0,1147 gr. subst. ont donné 0,3204 gr.  $CO_2$  et 0,1039 gr.  $H_2O$

$C_{21}H_{33}O_2N$	Calculé C 76,13	H 9,97%
Trouvé „	76,18	„ 10,06%

Le mélange des phényluréthanes de cet alcool et de l'alcool méthyl-tridécylénique ordinaire, fond à 60—61°; cette dépression du point de fusion est une preuve de la différence de constitution de ces deux produits; aussi, bien que la constitution de cet alcool iso-méthyl-tridécylénique, n'ait pas été établie par l'oxydation, on peut cependant, en se basant sur les cas analogues déjà décrits d'alcools se produisant dans les mêmes conditions, lui attribuer la formule probable:



**Acide pentadécylénique ou acide-1-tétradécène-14-carbonique.**



En chauffant en autoclave, à 150° pendant 3 heures, 795 gr. de monobromure de tridécylényle avec 512 gr. d'éther malonique, 70 gr. de sodium et de l'alcool absolu, le mélange devient neutre; l'acide malonique composé obtenu par saponification de l'éther est solide et fond vers 111°; il s'extrait assez facilement par l'éther ou le benzène chaud et, chauffé à 110—190°, se décompose en laissant 700 gr. d'acide monobasique brut qu'on transforme en éther méthylique et distille; cette opération fournit 430 gr. d'éther méthylique distillant bien, 160 gr. de produits passant à une température plus élevée et 40 gr. de résines.

On a préparé une autre fois l'acide pentadécylénique en partant de 730 gr. de bromure de tridécylényle et en opérant la condensation avec du malonate de méthyle sodé, en chauffant une demi-journée sur le bain-marie puis quelques heures en autoclave à 120°; l'éther malonique a été distillé sous 3 mm.: 580 gr. passent à 178—180°,  $D_{15}=0,947$ ; en continuant pour la suite, comme ci-dessus, on a obtenu 400 gr. d'éther méthylique de l'acide pentadécylénique passant à 165—168° sous 8 mm.

L'acide pentadécylénique distille à 195° sous 8 mm.; il fond d'abord à 44°, puis après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué à 49,8—50°; paillettes blanches.

0,1781 gr. subst. ont donné 0,4907 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1892 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Calculé C	75,00	H	11,66%
	Trouvé „	75,14	„	11,80%

*Ether méthylique:* Huile incolore, Eb.  $_{8\text{ mm}} = 167—168^\circ$ ;  $D_{15} = 0,881$ .

*Ether éthylique:* Huile incolore, Eb.  $_{8\text{ mm}} = 174—176^\circ$ ;  $D_{15} = 0,875$ .

*Ether pentadécylénique:* Paillettes blanches par cristallisation dans l'alcool, fondant à 35—35,5°; Eb.  $_{10\text{ mm}} = 290—295^\circ$ .

0,1384 gr. subst. ont donné 0,4062 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1584 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_2$	Calculé C	80,36	H	12,50%
	Trouvé „	80,04	„	12,71%

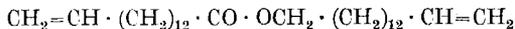
*Oxydation de l'acide:* L'oxydation a été effectuée à l'ozone et doit donner de l'acide dodécane-1,12-dicarbonique fondant lorsqu'il est

tout à fait pur, à 125,8<sup>0</sup><sup>1)</sup>); on a obtenu en effet 54 % d'un acide fondant un peu au-dessous du point de fusion de l'acide dodécane-1,12-dicarbonique, mais qui, recristallisé plusieurs fois dans le benzène, fond à 124,8—125,4<sup>0</sup> et dont le mélange avec cet acide dodécane-dicarbonique, ne donne pas de dépression au point de fusion.

*Alcool pentadécylénique ou 1-pentadécène-15-ol.*



Préparé par réduction de l'éther méthylique de l'acide pentadécylénique, par le sodium et l'alcool absolu; on acidule la solution alcaline, après avoir chassé l'alcool, extrait à l'éther et distille le mélange de l'alcool et de l'acide pentadécyléniques pour les séparer, ce qui n'offre pas de grandes difficultés, leurs points de distillation étant distants de 30<sup>0</sup> environ; l'alcool est encore purifié par un traitement au carbonate de sodium, qui lui enlève le peu d'acide qu'il pourrait contenir. Il y a également production de pentadécylénate de pentadécylényle:



redonnant facilement par saponification l'alcool et l'acide pentadécyléniques.

Le rendement en alcool est de 76 % du poids de l'éther employé, en tenant compte du produit de la réduction de l'éther de l'acide d'une première régénération seulement. Cet alcool distille à 170—172<sup>0</sup> sous 10 mm. et fond à 28<sup>0</sup>; après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole, il se présente en paillettes blanches de F = 32—33<sup>0</sup>.

0,1810 gr. subst. ont donné 0,5300 gr. CO<sub>2</sub> et 0,2210 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	Calculé C	79,64	H	13,28%
	Trouvé „	79,86	„	13,56%

*Phényluréthane:* Elle fond d'abord à 59<sup>0</sup> et donne par cristallisations répétées dans l'alcool, des paillettes blanches fondant à 60,5—61<sup>0</sup>.

*Dérivés bromés de l'alcool pentadécylénique.*



On a employé la même méthode que pour les alcools undécylénique et tridécylénique, méthode fournissant les deux bromures:



En traitant 270 gr. d'alcool pentadécylénique par l'acide bromhydrique à 100—110<sup>0</sup>, on a eu 185 gr. du premier de ces bromures et 43 gr. du second.

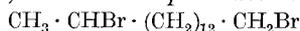
L'éther bromé distille à 164—166<sup>0</sup>, sous 8 mm.; huile de D<sub>15</sub>=1,009.

Dosage du brome: 0,2040 gr. subst. ont donné 0,1310 gr. AgBr

C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> Br	Calculé Br	27,68%
	Trouvé „	27,30%

<sup>1)</sup> Helv. 9, 272 (1926).

*2, 15-Dibromo-pentadécane.*

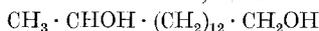


Les 43 gr. de dibromure brut, sont retraités à l'acide bromhydrique à froid, pour saturer complètement la double liaison et redistillés: huile de  $D_{15} = 1,170$ ;  $\text{Eb.}_{3 \text{ mm}} = 180-185^\circ$ .

Dosage du brome: 0,1786 gr. subst. ont donné 0,1806 gr. AgBr

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Br}_2$	Calculé Br	43,24%
Trouvé „	„	43,03%

*Pentadécane-2, 15-diol.*



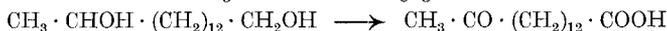
Glycol primaire-secondaire préparé en chauffant le dibromure précédent avec de l'acétate de potassium et de l'acide acétique et en saponifiant les dérivés acétylés produits; il y a également reformation de la double liaison sur une partie du produit avec production d'alcool iso-pentadécylénique.

Le diacétate du glycol distille sous 8 mm. à  $195-200^\circ$  et le glycol lui-même à  $205-207^\circ$  sous 10 mm.; il fond d'abord après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole à  $63-64^\circ$ ; toutefois en continuant à le recristalliser dans le benzène, qui donne des aiguilles blanches très fines, disposées en houppes et ensuite dans l'alcool, qui fournit des paillettes nacrées, le point de fusion monte peu à peu jusqu'à  $70,6-71,6^\circ$ , où il reste fixe. Ce glycol est très soluble dans l'alcool concentré, l'éther et le benzène à chaud.

0,1168 gr. subst. ont donné 0,3166 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1400 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Calculé C	73,77	H	13,11%
Trouvé „	„	73,92	„	13,31%

*Oxydation de ce glycol:*



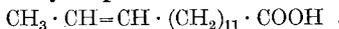
5 gr. de glycol, oxydés par l'acide chromique, ont fourni 5,1 gr. de produit brut, dont 5 gr. se dissolvent dans une solution de carbonate de sodium; l'acide remis en liberté est éthérifié au moyen d'alcool méthylique et d'un peu d'acide sulfurique, puis l'éther brut solide obtenu, purifié par sa combinaison bisulfite; régénéré de celle-ci, l'éther distille à  $205-206^\circ$  sous 15 mm. et cristallisé dans l'éther de pétrole, il donne des paillettes blanches fondant à  $43,2-43,8^\circ$ .

L'acide cétonique fourni par la saponification de cet éther, cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, en aiguilles aplaties blanches fondant à  $78,4-79,4^\circ$ .

0,1399 gr. subst. ont donné 0,3594 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1391 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$	Calculé C	70,31	H	10,93%
Trouvé „	„	70,06	„	11,04%

**Acide iso-pentadécylénique ou 2-tétradécène-14-carbonique.**



La condensation de l'éther malonique sodé sur le 2,13-dibromo-tridécane (Helv., prochain mémoire) n'a pas lieu complètement sur les

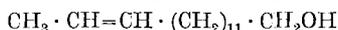
deux atomes de brome, et par suite d'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, il y a reformation d'une double liaison et production d'acide iso-pentadécylénique. Par distillation fractionnée, on obtient un acide distillant à 174—176° sous 1,25 mm. et qui, cristallisé plusieurs fois dans l'alcool dilué, forme de magnifiques paillettes blanches fondant à 40—41°, puis finalement à 42,2—43°, température où le point de fusion reste fixe.

*Ether méthylique*: Huile incolore de  $D_{15} = 0,883$ ;  $Eb_{8\text{ mm}} = 166—168^{\circ}$ .

*Ether éthylique*: Huile incolore de  $D_{15} = 0,877$ ;  $Eb_{8\text{ mm}} = 175—177^{\circ}$ .

*Oxydation de cet acide*: 15 gr. d'acide iso-pentadécylénique dissous dans du tétrachlorure de carbone, sont oxydés par un courant d'ozone; ce traitement fournit 13 gr. d'acides bruts sentant fortement l'acide acétique; en purifiant ce mélange d'acides par le carbonate de sodium et par transformation en éthers méthyliques, on obtient en distillant les 13 gr. d'éthers ainsi formés, une fraction de 9,8 gr. passant à 180—200°, sous 9 mm., fondant après une cristallisation dans l'alcool méthylique entre 27 et 29° et qui, saponifiée, fournit un acide, fondant après plusieurs recristallisations dans le benzène et l'éther acétique, à 111—112°; le mélange de cet acide avec l'acide brassylique, ne donne pas de dépression au point de fusion; le rendement en acide brassylique  $F = 105—106^{\circ}$ , est de 50% environ.

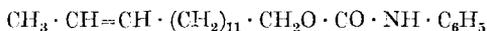
*Alcool iso-pentadécylénique ou 2-pentadécène-15-ol.*



Par réduction de l'éther iso-pentadécylénique par le sodium et l'alcool absolu; l'alcool iso-pentadécylénique distille à 170—172°, sous 8 mm. et fond à 28—30°, mais recristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole glacé, il forme de belles paillettes blanches nacrées fondant à 40—40,5°, tandis que l'alcool pentadécylénique ordinaire, qui semble d'ailleurs moins soluble dans l'éther de pétrole, cristallisé dans les mêmes conditions, fond à 32—33°.

Cet alcool a été également obtenu dans la préparation du pentadécane-2,15-diol.

*Phényluréthane*:



Elle fond après une seule cristallisation à 59° et après plusieurs recristallisations dans l'alcool 80°, à 60,6—61,2°; en prenant à part les premières portions qui cristallisent, on a séparé des paillettes blanches fondant à 68—68,4° et restant à ce même point de fusion, après recristallisation, qui ont servi pour l'analyse.

0,1145 gr. subst. ont donné 0,3202 gr.  $CO_2$  et 0,1066 gr.  $H_2O$

$C_{22}H_{35}O_2N$	Calculé C	76,52	H	10,15%
	Trouvé „	76,26	„	10,34%

**Acide  $\gamma$ -méthyl-pentadécylénique ou 12-méthyl-1-tétradécène-14-carbonique.**



Préparé par condensation entre l'éther malonique sodé et le bromure de méthyl-tridécylényle, en chauffant le mélange 15 heures au bain-marie. L'éther malonique composé distille sous 4 mm. vers 200°; l'acide  $\gamma$ -méthyl-pentadécylénique obtenu par décomposition de l'acide malonique a été éthérifié directement en éther méthylique; celui-ci distille à 167—173° sous 10 mm.

Cet éther réduit par le sodium et l'acool absolu fournit l'alcool correspondant:



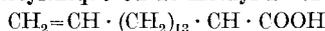
le 12-méthyl-1-pentadécène-15-ol, bouillant à 176—182° sous 12 mm. et de  $D_{15}=0,831$ .

0,1372 gr. subst. ont donné 0,4040 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1691 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$	Calculé C 80,00	H 13,33%
Trouvé „	80,30	„ 13,69%

En traitant cet alcool par l'acide bromhydrique à 120°, il y a production d'un monobromure, distillant à 155—160°, sous 4 mm. et d'un dibromure passant vers 200°.

**Acide  $\alpha$ -méthyl-heptadécylénique ou 16-méthyl-1-hexadécène-16-carbonique.**



On a condensé 185 gr. de bromure de pentadécylényle avec 120 gr. de méthyl-malonate d'éthyle; l'éthylate a été préparé à sec, dans le benzène avec 18 gr. de sodium et 36 gr. d'alcool absolu. On a chauffé le mélange 20 heures au bain-marie.

L'éther composé distille vers 202°, sous 3 mm.; cet éther saponifié et l'acide qui en résulte, décomposé par la chaleur, il reste 110 gr. d'acide méthyl-heptadécylénique brut, qui par dissolution dans le carbonate de sodium et extraction de la solution du sel sodique par l'éther, donnent 70 gr. d'acide purifié; ce dernier est transformé en son éther méthylique qui distille à 158—159°, sous 3 mm.;  $D_{15}=0,876$ . Par saponification de cet éther, on obtient l'acide méthyl-heptadécylénique pur:  $\text{Eb.}_{3\text{ mm}}=186—187^\circ$ ;  $F=36^\circ$ ; en cristallisant cet acide dans l'éther de pétrole, dans lequel il est assez soluble et qui ne le laisse déposer que par un fort refroidissement, il se forme de jolies aiguilles blanches, dont le point de fusion reste fixe à 43—43,5°.

0,1614 gr. subst. ont donné 0,4518 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1770 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Calculé C 76,60	H 12,05%
Trouvé „	76,35	„ 12,18%

Laboratoire de la maison Chuit, Naef & Cie,  
M. Naef & Cie, Successeurs, à Genève.

## Recherches sur quelques dérivés du propylène

par Henry Goudet et Fritz Schenker.

(24. I. 27.)

Les recherches, dont nous donnons les résultats ci-dessous, avaient pour but d'étudier la préparation et les propriétés de corps obtenus à partir de l'alcool isopropylique et du propylène. On sait que ce dernier se trouve en quantité notable dans les gaz formés lors de la pyrogénéation des pétroles. On peut l'en retirer en le faisant absorber par de l'acide sulfurique concentré, qu'on dilue ensuite et dont on sépare par distillation l'alcool isopropylique ainsi formé. Un autre procédé<sup>1)</sup> consiste à chlorer directement les gaz provenant du craking; on obtient ainsi un mélange d'hydrocarbures chlorés contenant principalement du dichloropropane.

L'alcool isopropylique ou le dichloropropane pouvant ainsi être obtenus en quantités importantes, il nous a semblé indiqué de reprendre en détail l'étude de quelques préparations ayant ces deux produits comme points de départ.

### I. Déshydratation des alcools propyliques.

Cette opération avait déjà été effectuée par *Sabatier* et ses collaborateurs, en employant l'alumine comme catalyseur. Nous en avons fait l'étude systématique, qui nous a permis d'obtenir du propylène, avec un rendement de 98% de la théorie à partir de l'alcool isopropylique, et de 89% seulement à partir de l'alcool propylique normal. La température la plus favorable est de 440—450° pour l'alcool isopropylique, et de 460—470° pour l'alcool normal.

### 2. Chloruration du propylène.

Le propylène s'additionne du chlore en formant du 1,2-dichloropropane (Eb. 96,8°) avec un rendement pouvant atteindre 88% de la théorie, dans les conditions les plus favorables. Il se forme toujours une petite quantité de 1,2,2-trichloropropane (Eb. 123°) et de 1,1,2,2-tétrachloropropane (Eb. 153°). Le propylène se comporte donc différemment du butylène, dont la chloruration fournit presque uniquement du dichlorobutane<sup>2)</sup>

### 3. Préparation des chloropropylènes, à partir du dichloropropane.

Le 1,2-dichloropropane, traité par la potasse alcoolique, perd de l'acide chlorhydrique, et donne, avec un rendement pouvant dépasser 95%, un mélange des  $\alpha$ - et  $\beta$ -chloropropylènes isomères:



<sup>1)</sup> *G. Mersereau*, Brevet américain n° 1 224 485; *Otto Traun's* Forschungs-Laboratorium, Brevet anglais n° 156 139 (1921) — *Ragaz, Paillard et Briner*, Helv. **8**, 225 (1925).

<sup>2)</sup> *Briner, Hausser et de Luserna*, Helv. **7**, 375 (1924).

D'après *Reboul*<sup>1)</sup>, qui avait déjà fait cette expérience, l'isomère  $\beta$  prédominerait nettement dans le mélange. Ceci ne nous semble pas exact: en soumettant le mélange à la distillation, avec l'aide d'une colonne à fractionner, on obtient d'abord une tête, constituée par du  $\beta$ -chloropropylène presque pur et représentant 25 à 30% du liquide mis en œuvre; le reste distille entièrement entre 30 et 32°, et cette température reste constante, même après plusieurs distillations. Nous avons donc à faire à un mélange à point d'ébullition constant, formé par les deux chloropropylènes isomères, dans des proportions que nous n'avons pas réussi à déterminer; nous avons néanmoins acquis la certitude qu'il ne s'y trouve que peu de l'isomère  $\beta$ .

#### 4. Synthèses à partir des chloropropylènes.

Nous avons cherché à employer les chloropropylènes à des synthèses par la méthode de *Friedel et Crafts*. Des expériences analogues avaient déjà été faites par *Silva*<sup>2)</sup>, qui, avec l'aide du chlorure d'aluminium, avait condensé le  $\beta$ -chloropropylène avec le benzène, obtenant ainsi comme produit principal, le 2,2-di-phényl-propane, liquide bouillant à 281°; il se formait en outre du cumène (Eb. 155°), un hydrocarbure liquide, bouillant entre 200 et 210° (probablement le di-isopropylbenzène), et enfin une quantité notable d'une substance cristalline non identifiée, distillant entre 300 et 320°. La même di-phényl-propane a été également préparé par *Silva*<sup>3)</sup>, puis, plus tard, par *Sabatier et Murat*<sup>4)</sup>, en condensant le 2,2-dichloropropane ou chloracétol avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons repris ces expériences, en remplaçant le benzène par le m-xylène, et obtenu ainsi le 2,2-di-xylyl-propane, substance cristalline et incolore, fondant à 174,5°. Par condensation avec le m-xylène, le  $\beta$ -chloropropylène, ou le chloracétol, ou encore le mélange de ces deux corps (obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétone) nous ont donné à peu près le même rendement en di-xylyl-propane, soit 25—27% de la théorie. Par contre si, dans cette préparation, on prend comme point de départ le mélange des chloropropylènes isomères distillant à température constante, on n'obtient pas de di-xylyl-propane, mais une huile qui se refuse à cristalliser, même si on la maintient plusieurs semaines à 0°. Si on la distille sous pression réduite, on obtient, outre beaucoup de matières résineuses, une petite quantité d'une huile distillant entre 180 et 190° sous 16 mm. Ce produit ne contient pas de chlore, et décolore rapidement l'eau de brome. L'analyse a donné des valeurs ne concordant avec aucune formule plausible.

Alors que le  $\beta$ -chloropropylène permet d'obtenir le di-xylyl-propane avec un rendement d'environ 25%, le mélange des chloropropylènes

<sup>1)</sup> *Reboul*, Ann. chim. [5], **14**, 464 (1878).

<sup>2)</sup> *Silva*, Bl. [2], **35**, 289 (1881).

<sup>3)</sup> *Silva*, Bl. [2], **34**, 674 (1880).

<sup>4)</sup> *Sabatier et Murat*, C. r., **135**, 387 (1912).

isomères distillant à température constante n'en fournit point du tout. Nous en concluons donc que ce mélange ne contient que peu de l'isomère  $\beta$ , et que l'isomère  $\alpha$  y prédomine nettement.

Nous avons essayé, sans plus de succès, d'effectuer la synthèse du di-xylyl-propane en partant du 1,2-dichloropropane. Là encore, on n'obtient qu'une huile qui, fractionnée sous pression réduite, donne une très petite quantité d'une huile blanche, saturée et exempte de chlore, bouillant à 80—90° sous 11 mm.

Ces expériences nous montrent que, dans les hydrocarbures halogénés et non saturés, ainsi que dans les hydrocarbures dihalogénés, l'halogène en position  $\alpha$  (de l' $\alpha$ -chloropropylène et de l' $\alpha\beta$ -dichloropropane) se comporte, dans la réaction de *Friedel et Crafts*, tout autrement que l'halogène en position  $\beta$  (du  $\beta$ -chloropropylène ou du  $\beta\beta$ -dichloropropane). On sait qu'il n'en va pas de même avec les hydrocarbures monohalogénés et saturés: chez ceux-ci, l'halogène en position  $\alpha$  subit l'action isomérisante du chlorure d'aluminium, de sorte qu'en fin de compte, les hydrocarbures  $\alpha$  et  $\beta$  halogénés donnent les mêmes produits de condensation avec les hydrocarbures aromatiques. L'exemple le plus connu de ce fait est donné par le chlorure d'isobutyle qui, condensé avec le m-xylène, donne un butyl-xylène tertiaire, identique à celui obtenu à partir du chlorure de butyle tertiaire. De même, d'après *Gustavson*<sup>1)</sup>, l' $\alpha$ -bromopropane, condensé avec le benzène, donne l'isopropyl-benzène. Cette isomérisation peut même avoir lieu en l'absence de carbure aromatique: c'est ainsi que par ébullition sur du bromure d'aluminium, l' $\alpha$ -bromopropane se transforme en  $\beta$ -bromopropane<sup>2)</sup>. Nous avons tenté sans succès une expérience analogue avec nos produits: par ébullition prolongée sur du chlorure d'aluminium en l'absence de tout autre réactif, le 1,2-dichloropropane et l' $\alpha$ -chloropropylène ne sont nullement isomérisés; une très petite partie en est résinifiée, le reste demeure inaltéré. Nous constatons, là encore, que le voisinage de la double liaison ou d'un second atome d'halogène empêche l'isomérisation qui est si facile chez les hydrocarbures saturés monohalogénés.

##### 5. Nitration du 2,2-di-xylyl-propane.

La nitration du di-xylyl-propane permet d'en obtenir successivement les dérivés di-, tétra- et hexanitrés. Ces trois corps cristallisent en touffes de longs cristaux d'un blanc jaunâtre.

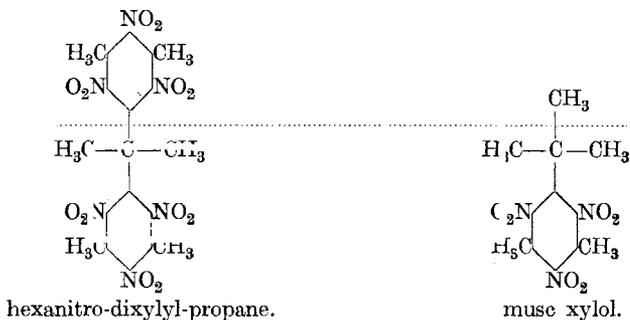
Le dérivé dinitré fond à 256°, avec décomposition. Chauffé au bloc *Maquenne*, le dérivé tétranitré se décompose entre 295 et 300°, brusquement, mais sans explosion, et en laissant un petit résidu charbonneux. Traité de la même façon, le dérivé hexanitré commence à brunir à 200° et se décompose à 205° avec une faible explosion.

<sup>1)</sup> *Gustavson*, B. 11, 1251 (1878).

<sup>2)</sup> *Kekulé et Schrötter*, B. 12, 2279 (1879).

La possibilité d'obtenir un dérivé hexanitré prouve que, lors de la synthèse du di-xylyl-propane, le radical du propylène s'est fixé aux noyaux de m-xylène en position symétrique.

Il y a une analogie entre la constitution du musc-xyloïl et celle de l'hexanitro-dixylyl-propane. Ce dernier, en effet, peut être envisagé comme un musc xyloïl, dans lequel un des groupes méthyles du butyle tertiaire a été remplacé par un second radical xylyle trinitré. Malgré cette analogie, l'hexanitro-dixylyl-propane est complètement inodore, même si on le chauffe jusqu'aux environs de sa température de décomposition.



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 1. *Déshydratation de l'alcool isopropylique.*

Nous avons fait passer les vapeurs de l'alcool sur de l'alumine, déshydratée au préalable au-dessous de 300°, et étalée dans un tube en porcelaine qui pouvait être chauffé à la température voulue par un four électrique à résistance.

Le gaz brut ainsi obtenu, contenait environ 96% de propylène, le reste étant constitué par de l'hydrogène; nous avons constaté que les variations de température du catalyseur n'influent que très peu sur la pureté du gaz, du moins dans l'intervalle compris entre 415 et 490°; par contre, elles affectent le rendement qui trouve son maximum entre 440 et 450°; il peut alors atteindre 98% de la théorie, à la condition qu'on prenne soin de renouveler fréquemment le catalyseur.

A titre de comparaison, nous avons effectué la même opération avec de l'alcool propylique normal; les résultats diffèrent peu, mais le rendement ne dépasse pas 89%; et la température optima est comprise entre 460 et 470°. La vitesse de passage des vapeurs de l'alcool a aussi son importance: un courant de gaz trop rapide diminue sensiblement le rendement en propylène; on obtient par contre un gaz un peu plus pur et la proportion d'hydrogène peut être abaissée jusqu'à 2%.

##### 2. *Chloruration du propylène.*

Nous avons employé le propylène brut, tel qu'on l'obtient par catalyse, et contenant donc de 4 à 5% d'hydrogène. Nous avons fait

agir l'un sur l'autre, sans catalyseur, le chlore et le propylène, bien séchés au préalable; l'opération s'effectuait dans un gros tube en verre, long de 40 cm. et large de 7 cm., rempli d'anneaux de *Raschig*.

La réaction provoque un échauffement considérable, mais il ne se produit jamais d'explosion. Pour obtenir le rendement maximum en dichloropropane, il faut :

1<sup>o</sup> faire agir les gaz en proportions équimoléculaires: un excès de propylène provoque des pertes, un excès de chlore favorise la formation de dérivés tri- et tétrachlorés.

2<sup>o</sup> éclairer le tube à réaction (nous avons employé une lampe à incandescence de 200 bougies).

3<sup>o</sup> restreindre dans la mesure du possible l'élévation de température qui, elle aussi, favorise la formation des dérivés tri- et tétrachlorés. Il faut donc refroidir extérieurement le tube à réaction (par ruissellement d'eau froide), et faire passer les gaz assez lentement pour que la chaleur de réaction ait le temps de se dissiper en grande partie par les parois du tube.

4<sup>o</sup> laver sans tarder le dichloropropane brut avec une solution de carbonate de sodium, pour enlever l'acide chlorhydrique et surtout l'excès de chlore qui peut s'y trouver en solution (le liquide est alors jaunâtre). Si on ne prend pas cette précaution, le chlore en excès réagit à la longue sur le dichloropropane en formant des produits plus fortement chlorés. L'acide chlorhydrique, que l'on trouve toujours dans le liquide brut, provient en partie de l'hydrogène qui souille le propylène, en partie des réactions de substitution.

En observant ces points, on arrive à obtenir du 1,2-dichloropropane pur (Eb. 96,8<sup>o</sup>) avec un rendement pouvant atteindre 88% de la théorie. Le produit pur est retiré par distillation fractionnée du liquide brut, qui peut en contenir jusqu'à 94%; le résidu est constitué pour les trois quarts environ de 1,2,2-trichloropropane (Eb. 123<sup>o</sup>) et pour le reste de 1,1,2,2-tétrachloropropane (Eb. 153<sup>o</sup>). Tous ces produits chlorés sont des liquides incolores, lourds et mobiles. L'inhalation de leurs vapeurs provoque de légers vertiges.

*Réfraction moléculaire du 1, 2-dichloropropane* (pour la raie D) à 20°;  $n = 1,4388$ .

Pour la densité, nous avons adopté, sans nouvelle vérification, la valeur donnée par *Linnemann*<sup>1)</sup>, soit  $d = 1,1656$ . Nous avons donc pour la réfraction moléculaire

$$\begin{aligned} \text{M R trouvée} &= 25,479 \\ \text{calculée pour } \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} &= 25,788 \end{aligned}$$

### 3. Préparation des chloropropyènes, à partir du 1,2-dichloropropane.

Nous avons traité le 1,2-dichloropropane par la potasse alcoolique; celle-ci ne peut être remplacée ni par la soude caustique, ni par la pyridine. Voici le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats:

<sup>1)</sup> *Linnemann*, A. 161, 62 (1872).

Nous opérions dans un ballon muni d'un agitateur à cloche, et d'un tube ascendant, coudé à une hauteur de 70 cm. et conduisant à une série de ballons très énergiquement refroidis par un mélange de glace et de sel. On introduit d'abord dans le ballon 75 gr. de potasse caustique solide, et 75 gr. d'alcool à 90—95%. On agite quelque temps de façon à dissoudre autant que possible la potasse dans l'alcool (la dissolution n'est jamais complète, la quantité d'alcool étant insuffisante; il ne se dissout guère qu'un tiers ou un quart de la potasse employée), on ajoute ensuite 100 gr. de dichloropropane pur et chauffe lentement au bain-marie, en continuant à agiter; vers 40°, on voit apparaître de petits cristaux de chlorure de potassium, mais la réaction ne va vraiment bien qu'entre 60 et 65°. La potasse restée insoluble au début passe peu à peu en solution. Tout à la fin de l'opération, on porte la température jusque vers 75°. Le liquide condensé dans les ballons est séché, puis rectifié avec une bonne colonne; le chloropropylène (mélange des isomères  $\alpha$  et  $\beta$ ) passe entre 23 et 32°; il ne reste qu'un faible résidu qui est de l'alcool. Le rendement en chloropropylène peut atteindre 65 gr., soit environ 95% de la théorie.

Des essais comparatifs nous ont prouvé qu'il n'y a aucun avantage à remplacer l'alcool ordinaire par de l'alcool absolu, ni à augmenter la quantité d'alcool.

Dans un essai effectué avec du dichloropropane brut (contenant donc du trichloropropane), nous en avons obtenu, en plus du chloropropylène, un liquide bouillant entre 74 et 76°, très probablement du 1,2-dichloropropylène  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}=\text{CHCl}$  (Eb. 75°).

Le chloropropylène obtenu est un mélange des isomères  $\alpha$  (Eb. 36°) et  $\beta$  (Eb. 23°). Etant donné la différence de leurs points d'ébullition (13°), nous pouvions espérer les séparer par distillation fractionnée. Celle-ci a été effectuée sur 240 gr. de produit sec, et avec l'aide d'une colonne à fractionner de *Widmer*, haute de 50 cm. Entre 23 et 30° passe une première fraction, environ 80 gr. qui, soumise à une seconde distillation, a fourni 63 gr. de liquide passant entre 23 et 26° et constituant donc du  $\beta$ -chloropropylène à peu près pur. Quant à la seconde fraction, elle passe toute entière entre 30 et 32°; la température ne s'élève jamais à 36°, point d'ébullition de l'isomère  $\alpha$ . En soumettant cette seconde fraction à de nouvelles distillations, on constate qu'elle passe toujours en entier entre 30 et 32°. Il s'agit donc très probablement d'un mélange à point d'ébullition constant.

Réfraction moléculaire du  $\beta$ -chloropropylène (pour la raie D) à 6,5°;  $n = 1,404$ .

Pour la densité, nous avons adopté la valeur donnée par *Linnemann*<sup>1)</sup>, soit  $d = 0,918$ . D'où

M R	= 20,277
calculé pour $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}=\text{CH}_2$	= 20,454

Les chloropropylènes ne peuvent pas être conservés dans des flacons fermés par des bouchons de caoutchouc; ceux-ci sont très rapidement détruits par leurs vapeurs.

<sup>1)</sup> *Linnemann*, A. 138, 125 (1866).

#### 4. Synthèse du di-xylyl-propane.

a) à partir du chloracétol. On introduit dans un ballon, muni d'un agitateur à cloche et d'un long réfrigérant ascendant, 40 gr. de chloracétol (1 mol.) et 76 gr. de m-xylène (2 mol.). On refroidit à  $-10^{\circ}$ , puis introduit par petites portions 10 gr. de chlorure d'aluminium; l'introduction du chlorure d'aluminium doit durer environ une demi heure. On enlève alors le mélange réfrigérant et laisse la température remonter spontanément. Vers  $0^{\circ}$  le dégagement d'acide chlorhydrique commence à se produire; quand il ralentit, on élève progressivement la température jusqu'à  $30^{\circ}$ . Six heures après le début de l'expérience, on élève rapidement la température à  $70^{\circ}$ , puis coule sur de la glace le contenu du ballon, qui est devenu rougeâtre. Il se forme une huile épaisse et jaunâtre, qui durcit peu à peu, et, au bout de 3 à 4 jours, se transforme en une pâte cristalline. On triture celle-ci avec de l'alcool absolu froid, qui entraîne les résines et ne dissout presque pas les cristaux. Ceux-ci sont ensuite purifiés par recristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi environ 24 gr. de produit, soit 27% de la théorie.

b) à partir du  $\beta$ -chloropropylène. On opère dans des conditions analogues, mais, à cause de la grande volatilité du chloropropylène, il faut travailler à température plus basse. La température du début de l'opération doit être  $-10^{\circ}$ , et l'introduction du chlorure d'aluminium doit durer une heure. Celle-ci terminée, on laisse la température remonter jusqu'à  $+10^{\circ}$ , température qui ne doit pas être dépassée. Au bout de 4 à 5 heures, on chauffe rapidement à  $80^{\circ}$ , coule sur glace et opère comme ci-dessus. A partir de 28 gr. de  $\beta$ -chloropropylène, 78 gr. de m-xylène et 6 gr. de chlorure d'aluminium, on arrive ainsi à obtenir 23 gr. de di-xylyl-propane, soit 25% de la théorie.

c) à partir du mélange de chloracétol et de  $\beta$ -chloropropylène. Ce mélange est obtenu directement par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétone; il contient environ deux tiers de chloracétol et un tiers de chloropropylène<sup>1)</sup>. En opérant dans les conditions ci-dessus décrites, à partir de 30 gr. de mélange, 55 gr. de m-xylène et 10 gr. de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu 16 gr. de di-xylyl-propane, ce qui représente environ 25% de la théorie. Le 2,2-di-xylyl-propane forme des cristaux blancs, fondant à  $174,5^{\circ}$ . Il est totalement inodore.

0,0944 gr. subst. ont donné 0,3130 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,0820 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$	C 90,41	H 9,59%
Trouvé	„ 90,43	„ 9,72%

#### 5. Nitration du 2,2-di-xylyl-propane.

a) Dérivé dinitré. Dans un ballon ouvert et muni d'un agitateur, on introduit 5 gr. de di-xylyl-propane pur et 30 gr. d'acide nitrique ordinaire (à 65%  $\text{HNO}_3$ ). On plonge le ballon dans un bain-marie

<sup>1)</sup> Oppenheim, A. Spl., 6, 357 (1867).

froid que l'on porte rapidement à l'ébullition, tout en agitant vigoureusement. Au bout de 10 minutes environ, l'hydrocarbure qui, à froid, était resté à l'état pulvérulent, fond en donnant une huile brunâtre, mais celle-ci se prend bientôt en une masse solide; on ajoute alors une nouvelle portion de 30 gr. d'acide nitrique, ce qui amène une nouvelle fusion de la masse. On continue à chauffer au bain-marie bouillant, en agitant toujours. Deux heures après le début de l'opération, on laisse refroidir; le produit nitré se solidifie, et on le sépare facilement de l'acide; on triture le produit avec de l'eau froide, puis un peu d'alcool froid. On obtient ainsi 4,5 gr. de dérivé dinitré, soit environ 66% de la théorie. Pour l'analyse, on recristallise la substance dans l'alcool amylique bouillant, dont elle se sépare par refroidissement en longs cristaux d'un blanc très légèrement jaunâtre.

0,1597 gr. subst. ont donné 0,3913 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0907 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1576 gr. subst. ont donné 11,25 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 731 mm.)  
 Calculé pour C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> C 66,63 H 6,48 N 8,19%  
 Trouvé „ 66,82 „ 6,36 „ 7,94%

Le dérivé dinitré fond à 256°, avec décomposition.

b) *Dérivé tétranitré.* On emploie le même appareil que pour l'opération précédente; on y mélange à température ordinaire, 5 gr. de dérivé dinitré et 50 gr. d'acide nitrique fumant, à 48,5° Bé (97% HNO<sub>3</sub>). On chauffe doucement de façon à amener l'acide à une ébullition tranquille. Au bout d'un quart d'heure, on rajoute 50 gr. d'acide fumant et continue à chauffer une heure, dans les mêmes conditions. On laisse ensuite refroidir; la substance se prend en longues aiguilles jaunâtres. On décante l'acide et lave le produit avec de l'eau et de l'alcool froids. Le rendement est de 4 gr., soit 63% de la théorie. Pour l'analyse, le produit doit être purifié par recristallisation dans l'alcool amylique bouillant. Chauffé au bloc *Maquenne*, il se décompose brusquement entre 295—300°, en laissant un faible résidu charbonneux.

0,2425 gr. subst. ont donné 27,85 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 730 mm.)  
 Calculé pour C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> N 12,96%  
 Trouvé „ 12,73%

On peut aussi obtenir le dérivé tétranitré en traitant directement l'hydrocarbure par l'acide nitrique fumant, mais il est difficile d'obtenir un produit pur: celui que l'on obtient est presque toujours mêlé d'un peu de dérivé dinitré, et donne à l'analyse des valeurs notablement trop faibles pour l'azote.

c) *Dérivé hexanitré.* Dans l'appareil ci-dessus décrit, on mélange à froid 3 gr. de dérivé tétranitré, 10 gr. d'oléum à 31% SO<sub>3</sub> et 20 gr. d'acide nitrique à 97%. On chauffe avec précaution, jusqu'à ébullition du liquide; le dérivé tétranitré entre alors en solution. Au bout de quelque temps, une grande partie de l'acide nitrique étant consommée par la réaction, ou chassée par l'ébullition, il se forme de nouveau quelques cristaux. On ajoute alors 10 gr. d'acide nitrique fumant, ce qui redissout

les cristaux, et continue à chauffer jusqu'à nouvelle apparition de ceux-ci (10 minutes environ). On laisse alors refroidir et, après décantation et lavage, on obtient 3 gr. de substance, soit 83% de la théorie. On purifie par recristallisation dans l'alcool amylique dans lequel la substance est très peu soluble, même à chaud. On obtient ainsi des touffes de longs cristaux blanc-jaunâtre, qui foncent un peu par exposition à la lumière. Chauffée au bloc *Maquenne*, la substance commence à brunir à 200° et se décompose à 205° avec une petite explosion.

0,1799 gr. subst. ont donné 26,45 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 729 mm.)

Calculé pour C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	N 16,10%
Trouvé	„ 16,13%

Laboratoire de Chimie technique et théorique  
de l'Université de Genève. Décembre 1926.

## Über das Verhalten von schwerlöslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze.

### Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente II

von W. Feitknecht.

(27. I. 27.)

1. Die hier mitzuteilenden Versuche wurden ausgeführt, um mit Hilfe der im I. Teil<sup>1)</sup> gesammelten Erfahrungen den Erhärtungsvorgang bei den Magnesiumoxyd-Zementen dem Verständnis näher zu rücken.

Die Verfestigung nicht nur sämtlicher Metalloxyd-Metallsalzgemische ist auf gleiche Gründe zurückzuführen, sondern auch der Erhärtung aller übrigen Mörtel und Zemente liegen verwandte Ursachen zugrunde.

Obschon dem Erhärtungsprozess, besonders beim Portlandzement und Gips, von verschiedenen namhaften Chemikern grosse Aufmerksamkeit geschenkt wurde, so weichen doch die Ansichten über die Ursachen der Verfestigung, wie besonders die vor einiger Zeit von der Faraday Society abgehaltene Diskussion zeigt<sup>2)</sup>, beträchtlich von einander ab. Es lassen sich hauptsächlich zwei Betrachtungsweisen unterscheiden, eine physikalisch-chemische und eine kolloidchemische.

Die Vertreter der physikalisch-chemischen Richtung, vorab *Le Chatelier*, halten den Erhärtungsvorgang für erklärt durch den Nachweis, dass sich ein in Berührung mit Wasser instabiler Stoff über die

<sup>1)</sup> Helv. 9, 1018 (1926), im folgenden nur als I. bezeichnet.

<sup>2)</sup> Faraday 14, 1 (1919).

Lösung in einen volumreicheren stabilen umwandelt, wie z. B.  $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dass aber eine solche Betrachtungsweise nicht genügt, geht schon daraus hervor, dass damit nicht erklärt werden kann, weshalb chemisch gleiche Produkte verschiedener Herkunft ein Material von ganz verschiedener Festigkeit liefern. Im weitern gibt es Prozesse, die ganz analog verlaufen, wie z. B. das Ablöschen von Kalk und die Hydratation von Magnesiumoxyd, die aber niemals zu festen Produkten führen.

Die Kolloidchemiker glauben, dass bei der Erhärtung kolloide Zwischenstufen eine wesentliche Rolle spielen, wobei vielfach nicht weiter ausgeführt wird, in welcher Art eine Verfestigung durch den kolloiden Zustand begünstigt werden kann.

Weiter als die rein kolloid-chemischen Methoden, wie sie z. B. *Wo. Ostwald* und *Wolski*<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Erhärtungsvorganges beim Gips benützten, führt eine, auch die Form und räumlichen Verhältnisse der Reaktionsprodukte berücksichtigende, also morphologische Betrachtungsweise, wie sie z. T. schon von *Michaelis*<sup>2)</sup> angewendet wurde.

Da es sich bei sämtlichen Umsetzungen, die zu erhärtenden Produkten führen, um topochemische Reaktionen handelt, so erscheint die Berücksichtigung der Form der reagierenden Stoffe für das Verständnis der Verfestigung ebenso wesentlich, wie die chemischen Vorgänge selbst.

Nebstdem aber werden auch hier Vorstellungen über die Wirkungsweise der Adhäsionskräfte, die letzten Endes auf Gitterkräfte zurückzuführen sind, wie sie z. B. *Sauerwald*<sup>3)</sup> zur Erklärung der Verfestigungserscheinungen beim Glühen von Pulvern herangezogen hat, von Wichtigkeit sein.

Obschon nach den im I. Teil der Arbeit beschriebenen Versuchen weder die Existenzgebiete der verschiedenen Oxychloride des Magnesiums festgelegt, noch ihre chemische Beschaffenheit einwandfrei bestimmt werden konnte<sup>4)</sup>, so werden durch diese doch die Bildungsbedingungen

<sup>1)</sup> Koll. Z. **27**, 18 (1921).      <sup>2)</sup> Koll. Z. **5**, 9 (1909).

<sup>3)</sup> Z. anorg. Ch. **122**, 277 (1922) und Z. El. Ch. **30**, 175 (1924); **31**, 15 (1925).

<sup>4)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Herr *Maeda* hat mir einige Abhandlungen (Scientific Papers of the Inst. of Phys. and Chem. Research, Tokyo **4**, 85 (1926), **5**, 95 (1926) und **5**, 133 (1926), die er zum Teil in Gemeinschaft mit *Yamane* veröffentlicht hat, und die den gleichen Gegenstand behandeln, wie die vorliegenden Arbeiten, zugestellt. Darin wird das Problem hauptsächlich vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus behandelt. Es konnte nachgewiesen werden, dass im Gleichgewicht mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung nur ein Oxychlorid, nämlich  $\text{MgCl}_2 + 3 \text{MgO} + 12 \text{H}_2\text{O}$  existiert, daneben wurden auch metastabile Produkte gefunden. Im übrigen beeinträchtigen die von ganz andern Gesichtspunkten ausgehenden Arbeiten die hier befolgte morphologische Betrachtungsweise in keinem wesentlichen Punkte; doch möchte ich mir vorbehalten, bei späterer Gelegenheit auf diese Arbeiten zurückzukommen.

genügend klargelegt, um die am verfestigten Material beobachteten Erscheinungen zu deuten.

Infolge der Festlegung der Umsetzung auf einen begrenzten Raum wird der Reaktionsverlauf stark beeinflusst. Den dabei entstehenden Produkten ist aber noch schwieriger beizukommen, als den in grossen Mengen von Chloridlösung gebildeten.

2. Wohl der grösste Teil der Magnesiumoxychlorid-Zemente wird zur Herstellung von Stein- oder Kunstholz, das als Xyolith, oder unter andern Phantasienamen zu Bodenbelägen und ähnlichen Dingen verwendet wird, verbraucht, wozu sie wegen ihrer grossen Bindefähigkeit besonders geeignet sind. In neuerer Zeit dienen sie aber auch, besonders in Amerika, in Gemischen mit Sand zu Stukkaturarbeiten.

Trotz dieser vielfachen Verwendungszwecke ist die darüber existierende wissenschaftliche Literatur nicht sehr umfangreich und zudem meist schwer zugänglich. Kürzlich sind einige amerikanische Arbeiten erschienen, so z. B. von *P. H. Bates* und *Roy N. Young*<sup>1)</sup>, die die Abhängigkeit der Verfestigung von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, der Konzentration der Lösung und der Art der Füllstoffe untersuchten. Die Arbeit war mir leider nicht im Original zugänglich.

Den Bedürfnissen der Praxis entsprechend wurden auch gewisse Normen für die zu verlangenden Eigenschaften dieser Zemente aufgestellt, über die z. B. ein Bericht von *M. Y. Seaton*<sup>2)</sup> vorliegt.

Den chemischen Umsetzungen, die zu der Erhärtung führen, wurde bei diesen neueren Untersuchungen weniger Beachtung geschenkt. Im allgemeinen wird angenommen, dass die Erhärtung auf die Bildung eines Oxychlorides von der Zusammensetzung  $MgCl_2 + 3 MgO + 10 H_2O$  zurückzuführen sei. Versuche, bei denen die Mischungsverhältnisse gerade so gewählt wurden, dass sich diese Verbindung bilden konnte, ergaben aber, dass sich diese Produkte durch keine besonders günstigen Eigenschaften auszeichneten.

Als Ausgangsmaterial dient in der Praxis meist ein aus Magnesit durch Brennen bei ca. 800° hergestelltes Produkt. Bei zu hoher Temperatur geglühte Oxyde zeigen die unangenehme Eigenschaft, nach dem Erhärten zu „treiben“, d. h. es treten an einzelnen Stellen Volumvermehrungen auf.

Das mit Füllstoffen vermischte Oxyd wird im allgemeinen mit einer Chloridlösung von ca. 20° Bé, d. i. ca. 5-n., oder zuweilen auch mit einer konz. Lösung zu einem Brei angerührt. Ungefähr eine Stunde nach dem Anmachen beginnt die Erhärtung und ist nach etwa 8 Stunden beendet.

<sup>1)</sup> J. Am. Ceram. Soc. **4**, 570 (1921).

<sup>2)</sup> Chem. Metall. Engin. **25**, 233 (1922).

Ein besonderer Vorzug der Magnesiumoxychlorid-Zemente ist, dass auch bei Verwendung grosser Mengen von Füllstoffen, bis 8 Teile auf 1 Teil Oxyd, noch sehr feste Massen erhalten werden. Die Eigenschaften, besonders die Festigkeit der Zemente hängen in komplizierter Weise von der Beschaffenheit der verwendeten Füllstoffe ab.

Zur Beurteilung des Ausgangsmaterials werden in der Praxis verschiedene Eigenschaften zugleich herangezogen. So werden hauptsächlich die Festigkeit eines unter bestimmten Bedingungen erhärteten Gemisches, wobei Zug-, Druck- und Biegefestigkeit, wie auch die Grösse der Abnutzung beim Schleifen bestimmt werden, die Volumänderungen beim Erhärten, Erhärungszeit und Beständigkeit der erhärteten Produkte gegen Wasser zur Prüfung des Ausgangsmaterials benutzt.

Für die Aufklärung der die Erhärtung verursachenden Kräfte interessierte als physikalische Eigenschaft hauptsächlich die Festigkeit. Da mir keine der in der Praxis benutzten Apparate zur Verfügung standen, musste ich mich auf eine einfachere Versuchsanordnung beschränken; diese gab aber für eine Vergleichung völlig ausreichende und befriedigende Resultate. Sie lief im wesentlichen auf eine Bestimmung der Biegefestigkeit hinaus. Um weitere Komplikationen zu vermeiden, wurde fast ausschliesslich mit reinem Magnesiumoxyd gearbeitet und von der Verwendung von Füllstoffen abgesehen.

## I. Beschreibung der Versuche.

### 1. Herstellung der Zementproben.

Es wurden im wesentlichen dieselben Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Zementproben verwendet, wie bei den Versuchen mit überschüssiger Chloridlösung (vgl. Abhandlung I), und es werden auch die dort eingeführten Bezeichnungen benützt.

Bei allen Bildungsformen verstrich nach dem Anrühren eine gewisse Zeit, bevor die Erhärtung einsetzte. Es wurden keine genauen Erhärungszeiten gemessen; bei den bei 600° geglühten Oxyden begann die Verfestigung nach ca. 1—2 Stunden, also nach ungefähr der gleichen Zeit, die *Seaton* auch für die technisch verwendeten Oxyde als normal angibt. Sie trat ebenfalls rascher bei verdünnten als bei konzentrierten Lösungen ein.

Beim  $\text{MgO}_{\text{CO}, 600^\circ}$  entstand ein, je nach der Menge der Lösung verschieden konsistenter Brei, der unverändert blieb, bis die Masse nach Einsetzen des Abbindens rasch fest wurde.

Beim körnigen  $\text{MgO}_{\text{OX}, 600^\circ}$  bildete sich zunächst eine Suspension, die sich rasch in Bodensatz und Flüssigkeit trennte, und die deshalb des öfters aufgerührt werden musste. Nach einiger Zeit verwandelte sich die Suspension in einen Brei und wurde dann rasch fest.

Die Mischungen mit den bei 1100° geglähten Oxyden behielten mehr als einen Tag lang die breiartige Konsistenz und waren erst nach drei Tagen fest.

Um Versuchsstücke von geeigneter Form zu erhalten, wurden die breiartigen Massen in dünnwandige Glasröhrchen von ca. 4 mm innerer Weite gefüllt und darin der Erhärtung überlassen. Nach 2 bis 3 Tagen wurden die Glasröhrchen entfernt; bei den aus  $\text{MgO}_{\text{co. 600}^\circ}$  hergestellten Proben lösten sich die Stäbchen vielfach von selbst von der Wandung der Formen ab und sie konnten leicht herausgezogen werden, bei den andern Bildungsformen mussten die Glasröhrchen meistens sorgfältig zerschlagen werden.

## 2. Chemische Zusammensetzung und Wassergehalt der Zementproben.

Die chemische Zusammensetzung der Zementproben ist natürlich gegeben durch die bei der Darstellung gewählten Mengen von Oxyd und Chloridlösung.

Dagegen war zu erwarten, dass sich der Wassergehalt beim Austrocknen und Wiederwässern je nach der Zusammensetzung verschieden verändern würde, und es war zu hoffen, dass sich gerade aus dem Verhalten bei der Wasserabgabe gewisse Schlüsse über den Charakter der Verbindungen in diesen Zementen ziehen liessen.

Zementproben der verschiedensten Zusammensetzung wurden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. In bestimmten Zeitintervallen wurden sie herausgenommen und der Gewichtsverlust bestimmt.

Die Zusammensetzung der zu diesen Versuchen verwendeten Proben ist in Tabelle 1 wiedergegeben, die bei den Versuchsreihen 24 und 30 angegebenen Zahlen sind aus den verwendeten Mengen Ausgangsmaterial berechnet. Da die Abwägung nicht sehr genau erfolgte, haften diesen Zahlen gewisse Unsicherheiten an. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Stäbchen analysiert. Vergleicht man die so erhaltene Zusammensetzung mit der aus den verwendeten Mengen Ausgangsmaterial berechneten, so kommt man zu einer befriedigenden Übereinstimmung, wie dies aus Kolonne 6 der Tabelle 1 folgt, bei der die obere Zahl aus den Ausgangsmaterialien berechnet, die untere aus den Analysendaten erhalten wurde.

Die für die Versuchsreihe 23 angegebenen Werte sind aus den Analysen berechnet.

In Kolonne 6 und 7 der Tabelle sind, wie bei der Zusammenstellung der Analysenresultate in Abhandlung I, die Anzahl der Molekeln Magnesiumoxyd, resp. Wasser angegeben, die auf eine Molekel Magnesiumchlorid kommen. Die Proben der Versuchsreihen 24, 30.1 und

30.2 waren aus wechselnden Mengen Magnesiumoxyd und 5-n. Magnesiumchloridlösung hergestellt, die Anzahl Molekeln Wasser auf eine Molekel Magnesiumchlorid war daher konstant, während die Anzahl der Magnesiumoxyd-Molekeln sich änderte. Bei den Versuchen 30.2 und 30.4 wurden 6-n. Lösungen und bei der Versuchsreihe 23 5-n., 6-n. und 8-n. Lösungen verwendet, deshalb wurden hier sowohl für Magnesiumoxyd wie für Wasser wechselnde Verhältnisse erhalten.

**Tabelle 1.**

*Zusammensetzung einiger Zementproben und Wassergehalt nach dem Austrocknen.*

1 Vers. Nr.	2 Dar- stellungs- art	3 4 5 6 7 Zusammensetzung frisch dargest.					8 9 nach rascher Austrockn. auf 1 Mol MgCl <sub>2</sub>		10 11 nach längerer Trocknung auf 1 Mol MgCl <sub>2</sub>	
		in Prozenten					auf 1 Mol MgCl <sub>2</sub> Mole		auf 1 Mol MgCl <sub>2</sub> Mole	
		MgCl <sub>2</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O	MgO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Mole H <sub>2</sub> O weniger Mole MgO	H <sub>2</sub> O	Mole H <sub>2</sub> O weniger Mole MgO
24.1	MgO OX 600° 5-n., 5 : 8	13,2	34,5	52,3	6,2 5,6	21,0	11,9	5,7	10,6	4,4
24.2	MgO OX 600° 5-n., 2 : 4	14,1	29,7	56,2	5,0 4,6	21,0	11,1	6,1	9,0	4,4
24.3	MgO OX 600° 5-n., 2 : 5	15,0	25,2	59,8	3,9 3,6	21,0	10,0	6,1	8,5	4,9
24.4	MgO OX 600° 5-n., 1 : 3	16,0	22,4	61,6	3,3 3,1	21,0	9,4	6,1	7,4	4,3
24.5	MgO OX 600° 5-n., 1 : 4	16,6	17,4	66,0	2,5 2,3	21,0	8,8	6,3	6,4	4,1
24.6	MgO OX 600° 5-n., 1 : 5	17,1	14,5	68,4	2,0 1,7	21,0	8,5	6,5	5,9	4,2
23.3	MgO OX 600° 5-n., 2 : 5	15,6	23,5	60,9	3,6	20,7	9,3	5,7	6,9	3,3
23.4	MgO OX 600° 6-n., 2 : 5	17,6	24,5	57,9	3,3	17,7	9,3	6,0	6,9	3,6
23.5	MgO OX 600° 8-n., 2 : 5	22,3	23,2	54,5	2,4	12,9	8,0	5,6	—	—
30.1	MgO CO <sub>2</sub> 600° 5-n., 1 : 2	14,1	29,7	56,2	5,0 4,8	21,0	(12,0)	(7,6)	5,2	0,4
30.2	MgO OX 600° 6-n., 1 : 2	16,5	28,9	54,6	4,2 4,1	17,5	10,0	5,8	4,8	0,7
30.3	MgO CO <sub>2</sub> 600° 5-n., 1 : 4	16,6	17,4	66,0	2,5 2,5	21,0	8,7	6,2	3,3	0,8
30.4	MgO OX 600° 6-n., 1 : 4	19,3	16,9	63,8	2,1 1,7	17,5	8,2	6,1	2,7	1,0

Den Verlauf der Wasserabgabe geben Fig. 1 für einige Proben der Versuchsreihe 24 und Fig. 2 und 3 für die Versuchsreihe 30 wieder. Auf der Abszisse ist die Zeit, auf der Ordinate der Gewichtsverlust in Prozenten aufgetragen. Danach erfolgt der grösste Teil der Wasserabgabe sehr rasch. Die Kurven gehen hierauf bei einem ziemlich ausgeprägten Knickpunkt in einen fast horizontalen Ast über, und es erfolgt nur noch sehr langsame Wasserabgabe. Bei Verwendung nur kleiner Mengen Material, wie bei der Versuchsreihe 24 wurde die Wasserabgabe schon nach einem Tag sehr langsam. Bei der Versuchsreihe 30, wo sehr grosse Mengen, d. h. ca. 15 gr. zur Verwendung kamen, war die prozentuale Wasserabgabe etwas langsamer. Die Wasserabgabe war grösser bei den ursprünglich wasserreicheren Produkten.

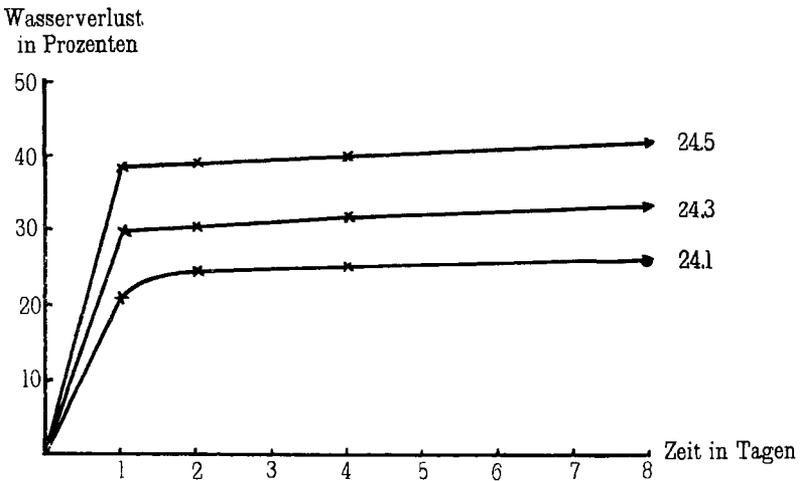


Fig. 1.

Der Knickpunkt in der Entwässerungskurve schien anzudeuten, dass hier eine Änderung in der Art der Wasserbindung vorlag, und deshalb wurde der Wassergehalt der Produkte bei diesem Punkt ermittelt. In Kolonne 8 der Tabelle 1 sind die Anzahl der Molekeln Wasser pro Molekel Magnesiumchlorid eingetragen, die, wie man sieht, zwischen ca. 12 und 8 schwankt. Nimmt man an, dass je eine Molekel des Wassers an eine Molekel Magnesiumoxyd gebunden ist, subtrahiert daher von der Anzahl der Molekeln Wasser die Anzahl der Molekeln Magnesiumoxyd, so kommt man zu den Zahlen von Kolonne 9 der Tabelle 1. Diese Zahl nun ist bei allen Versuchen annähernd konstant und schwankt um 6,0; einzig 30.1 macht eine Ausnahme, doch scheint hier ein Fehler vorzuliegen. Die Abweichungen von 6,0 sind wohl auf die Unsicherheit der Bestimmungsmethode zurückzuführen. 6,0, die Anzahl der „freien“ Wassermolekeln entspricht nun gerade dem ge-

wöhnlichen Wassergehalt des krystallisierten Magnesiumchlorids. Die Zementproben verhalten sich also bei der Wasserabgabe weitgehend verschieden von den krystallisierten Oxychloriden. Nach den Resultaten von Abhandlung I beträgt der Wassergehalt der krystallisierten Oxychloride beim Knickpunkt der Entwässerungskurve ca. 10 Molekeln auf 1 Molekel Magnesiumchlorid und ist unabhängig vom Magnesiumoxydgehalt, und ermittelt man in derselben Weise den „freien“ Wassergehalt, so kommt man auf Werte, die zwischen 4,4 und 6,7 schwanken. Dieses Ergebnis scheint für die Beurteilung der Bindungsart des Chlorids in den festen Zementen von Wichtigkeit zu sein.

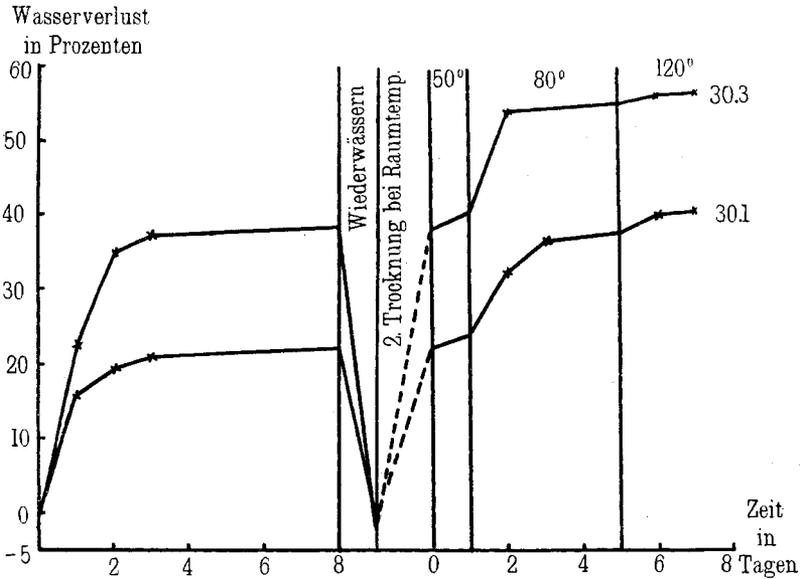


Fig. 2.

Trotz Verwendung verschiedener Bildungsformen war kein charakteristischer Unterschied bei den entsprechenden Proben zu bemerken; wenn wirklich solche Unterschiede existierten, waren diese nur klein und überstiegen nicht die Fehlergrenzen der Versuche.

Wurden die Stäbchen weiter bei gewöhnlicher Temperatur entwässert, so war die Menge des abgegebenen Wassers proportional der Dauer der Austrocknung und die schliesslich erhaltene Zusammensetzung hing von der Menge der verwendeten Substanz und der Trocknungszeit ab. In Kolonne 10 und 11 der Tabelle 1 ist der Wassergehalt und der „freie“ Wassergehalt in Molekeln pro 1 Molekel Magnesiumchlorid für die Versuchsreihen 24 und 23 wiedergegeben. Die Proben von 23 wurden 5 Wochen, die von 24 4 Wochen getrocknet.

Die gleichlang getrockneten Proben zeigten wieder, trotz grossen Unterschieden in der Zusammensetzung, auf molekulare Verhältnisse

umgerechnet annähernd gleichen „freien“ Wassergehalt, was besagt, dass die Geschwindigkeit der langsamen Wasserabgabe wesentlich unabhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung ist.

Die Proben von Versuch 30 wurden, nachdem sie 8 Tage entwässert worden waren, in eine Vakuumexsiccator gebracht, in dem sich unten destilliertes Wasser befand. Es erfolgte eine sehr rasche Wasseraufnahme aus der Dampfphase, und schon nach einem Tag war der Wasserverlust mehr wie ausgeglichen.

Frühere Versuche hatten gezeigt, dass auch bei längerem Aufbewahren in einer Wasserdampfatmosfera nicht viel mehr Wasser aufgenommen wird, als ursprünglich vorhanden war, im Maximum ca. 10%.

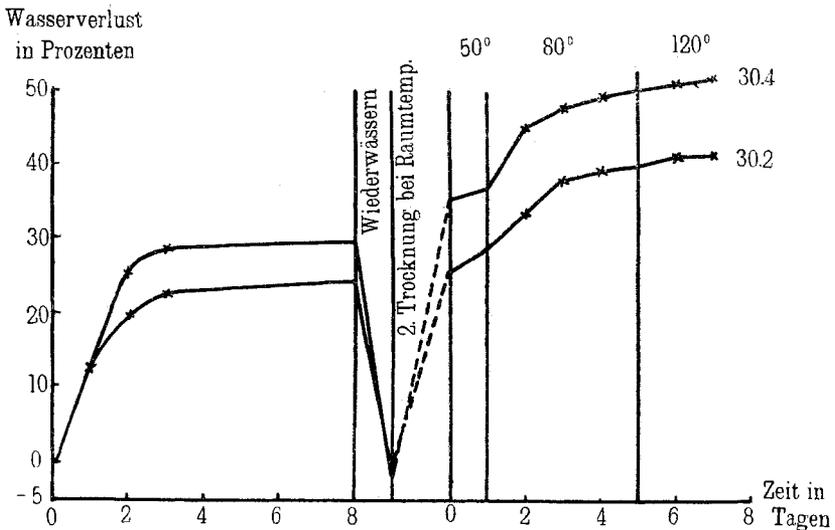


Fig. 3.

In Fig. 2 und 3 ist die aufgenommene Wassermenge als negative Wasserabgabe eingetragen. Sie betrug bei 30.3 und 30.4, also den ursprünglich wasserreicheren Produkten etwas mehr, als bei 30.1 und 30.2.

Die Proben wurden hierauf wieder wie vorher bis zur Abgabe der Hauptwassermenge, d. h. 4 Tage lang getrocknet. Dann wurde die Temperatur des Exsiccators auf 50° erhöht, und die Wasserabgabe bei dieser Temperatur verfolgt. Da, wie aus den Fig. 2 und 3 zu ersehen ist, die Gewichtsabnahme auch bei 50° nur langsam erfolgt, wurde nach einem Tag die Temperatur auf 80° gesteigert. Hier erfolgte zunächst eine raschere Wasserabgabe, die aber nach ca. 2 Tagen langsamer wurde. Nach 4 Tagen wurde die Temperatur auf 120° gesteigert, ohne dass dadurch die Geschwindigkeit der Wasserabgabe wesentlich erhöht wurde.

Auf die Bedeutung der verschiedenen Geschwindigkeiten der Wasserabgabe bei den verschiedenen Temperaturen soll nicht weiter eingegangen werden. In den Kolonnen 10 und 11 der Tabelle 1 ist nur noch der Wassergehalt in Molekeln pro 1 Molekel Magnesiumchlorid angegeben. Die Anzahl der „freien“ Wassermolekeln liegt zwischen 0,4 und 1,0 und nimmt mit abnehmendem Magnesiumoxydgehalt zu.

### 3. Verhalten der Zementproben in Magnesiumchloridlösung.

Zementproben verschiedener Zusammensetzung wurden in 5-n. und 8-n. Magnesiumchloridlösung gelegt und ihre Veränderung verfolgt.

Besonders in der 8-n. Lösung schied sich nach ca. 2 Tagen in der Nähe der Zementstäbchen ein feiner nadeliger Niederschlag aus. Nach den Erfahrungen von Abhandlung I muss dies darauf zurückzuführen sein, dass in den erhärteten Produkten noch unverändertes Oxyd vorhanden ist, das sich in der konz. Lösung zunächst auflöst, um sich nachher als krystallisiertes Oxychlorid auszuscheiden.

Nach einem Tag aus der Lösung genommen, waren die Proben aus der 5-n. Lösung ganz weich, während die Stäbchen in der 8-n. Lösung an Festigkeit zugenommen hatten. Die Bruchfläche der letzteren erschien inhomogen, indem ein innerer kreidiger Kern von einer äussern durchscheinenden Schale umgeben war.

Wurden die Stäbchen über Phosphorpentoxyd getrocknet, so nahm ihre Festigkeit stark zu, und auch diejenigen aus 5-n. Lösung wurden fester, als die ursprünglichen Proben.

Wie ausgedehnte mikrometrische Messungen zeigten, erlitten die Zementproben unter Magnesiumchloridlösung keine wesentlichen Volumveränderungen.

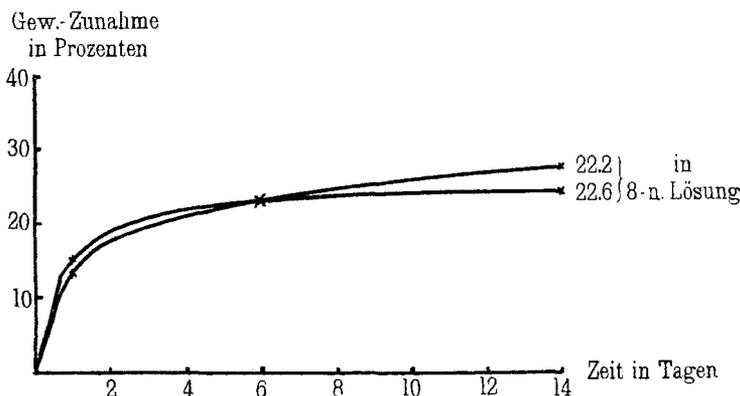


Fig. 4.

Zur Ermittlung der Gewichtsveränderung wurden die Proben von Zeit zu Zeit aus der Lösung genommen, auf Filtrierpapier abgetrocknet und gewogen. In Fig. 4 ist die Gewichtszunahme für zwei

verschiedene Proben in 8-n. Lösung eingetragen. Danach war die allgemeine Erscheinung die, dass in den Lösungen gleicher Konzentration zunächst alle Proben eine sehr rasche Gewichtszunahme erlitten. Im weiteren nahm das Gewicht nur noch langsam zu, aber deutlich um so rascher, je grösser der Oxydgehalt des ursprünglichen Produktes war, also mit umso weniger Chloridlösung der Zement angerührt worden war.

Bei der ersten raschen Gewichtszunahme werden wohl noch vorhandene Hohlräume mit Flüssigkeit ausgefüllt, während die langsame Gewichtszunahme darauf zurückzuführen sein wird, dass weiter Magnesiumchlorid aus der Lösung in den festen Körper aufgenommen wird.

**Tabelle 2.**

*Gewichtszunahme der Zementproben in Magnesiumchloridlösung.*

Konz. der Chlorid- Lösung	Vers. Nr.	Zusammensetzung des Ausgangsmaterials			Gew.- Zunahme 1. Einlage		Gew.- Zunahme nach 2 Mon.		Mol. MgO auf 1 MgCl <sub>2</sub>
		MgCl <sub>2</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O	feucht	trocken	feucht	trocken	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5-n.	22.2	14,1	29,7	56,2	9,8	11,8	—	—	—
	22.4	16,0	22,4	61,6	12,8	13,8	—	—	—
	22.6	17,1	14,5	68,4	6,1	4,6	23,1	15,5	1,2
8-n.	22.2	14,1	29,7	56,2	28,3	43,0	50,8	58,1	1,8
	22.4	16,0	22,4	61,6	26,0	43,0	43,4	51,8	1,4
	22.6	17,1	14,5	68,4	24,4	38,0	29,0	40,0	0,9

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der verwendeten Proben und die Gewichtszunahme in Prozenten nach längerem Verweilen in der Chloridlösung. Die Proben in der 5-n. Lösung wurden nach 6, diejenigen in der 8-n. Lösung nach 12 Tagen herausgenommen, und nach der Wägung 2 Tage im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet. In Kolonne 6 ist die Gewichtszunahme im feuchten Zustand und in Kolonne 7 die Gewichtszunahme nach dem Entwässern, unter Berücksichtigung des Wasserverlustes, den das Ausgangsmaterial zeigte, eingetragen.

Hierauf wurden die Proben ein zweites Mal in die gleichen Magnesiumchloridlösungen gelegt. Nach einem Tage hatten sie ungefähr das gleiche Gewicht wie vor dem Entwässern erreicht, worauf eine weitere langsame Gewichtszunahme erfolgte. Nach ungefähr 2 Monaten wurden sie aus der Lösung genommen und nach der Wägung 4 Tage lang im Vakuumexsiccator entwässert.

Die Resultate sind in Kolonne 8 und 9 der Tabelle 2 eingetragen. Von 22.2 und 22.4 in 5-n. Lösung liessen sich keine Bestimmungen

mehr machen, da hier die Stäbchen ganz weich wurden, zusammenklebten und sich deshalb nicht unversehrt abtrocknen und wägen liessen.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, dass in den 8-n. Lösungen die Gewichtszunahme viel grösser war, als in den 5-n. Lösungen.

Ferner ergibt sich, dass, besonders bei sehr langer Versuchsdauer, die Gewichtszunahme beträchtlich grösser ist in den ursprünglich an Magnesiumoxyd reicheren Produkten, und das sowohl im feuchten, wie im getrockneten Zustand.

Zum Schluss wurden die Proben analysiert. In der letzten Kolonne der Tabelle 2 sind, wie bei den frühern Tabellen die Anzahl Molekeln Magnesiumoxyd, die auf 1 Molekel Magnesiumchlorid kommen, angegeben.

Nach diesen Resultaten war, auf Molekeln Magnesiumchlorid bezogen, der Oxydgehalt in den ursprünglich oxydreichsten Produkten immer noch am grössten. Dem Aussehen der Bruchfläche nach zu schliessen, die noch einen kreidigen Kern mit durchscheinender äusserer Hülle zeigte, war die Chloridaufnahme auch nach 2 Monaten noch nicht beendet. Wahrscheinlich war diese äussere Hülle für das Magnesiumchlorid sehr wenig durchlässig. Es ist deshalb auch nicht zu verwundern, dass das Chlorid und Oxyd in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu einander stehen:

Umso auffallender ist es, dass auf eine Molekel Magnesiumchlorid nur zwischen 0,9 und 1,9 Molekeln Magnesiumoxyd kommen, während nach Abhandlung I beim krystallisierten Oxychlorid im Minimum 2,5 gefunden wurden.

Dieser bemerkenswerte Unterschied muss wohl darauf zurückgeführt werden, dass im vorliegenden Falle die Reaktion topochemisch verläuft. Man wird sich etwa vorzustellen haben, dass durch Adsorption in den engen Kapillaren der erhärteten Produkte die Konzentration des Chlorides so stark gesteigert wird, dass sich eine an Magnesiumchlorid viel reichere Verbindung bilden kann.

#### *4. Untersuchungen über die Festigkeit der Zementproben.*

##### a) Untersuchungsmethode.

Da, wie erwähnt, kein in der Technik üblicher Festigkeitsprüfungsapparat zur Verfügung stand, bediente ich mich folgender Einrichtung: Die nach der oben beschriebenen Methode hergestellten ca. 4 mm dicken Stäbchen wurden über einen 1 cm breiten Spalt gelegt, und mittels einer Schnur eine Wageschale daran gehängt. In diese wurden, von 100 zu 100 gr fortschreitend, solange Gewichte gelegt, bis das Stäbchen durchbrach. Als Festigkeit ist das Gewicht in Kilogramm angegeben, bei dem der Bruch eintrat. Es handelt sich also gewissermassen um die Bestimmung der Biegefestigkeit.

Die so erhaltenen Werte schwankten auch bei gleich hergestellten Stäbchen beträchtlich, in gewissen Fällen bis 50%. Es wurden stets 5—10 Bestimmungen mit dem gleichen Material ausgeführt und daraus das Mittel genommen, so dass die im folgenden mitgeteilten Zahlen doch als einigermaßen zuverlässig gelten können.

b) Abhängigkeit der Festigkeit vom Mengenverhältnis von Magnesiumoxyd zu Magnesiumchloridlösung.

Zementproben, die mit verschiedenen Mengen von Magnesiumoxyd und 5-n. Magnesiumchloridlösung angerührt worden waren, wurden 3 Tage nach dem Anmachen in oben beschriebener Weise auf ihre Festigkeit geprüft.

Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen, mit einem feinkörnigen und einem grobkörnigen Oxyd, sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	1	2	3	4	5	6	
Mengenverhältnis MgO : MgCl <sub>2</sub> -Lsg.	5 : 8	2 : 4	2 : 5	1 : 3	1 : 4	1 : 5	
Festigkeit	Vers. 22.1—6 MgO OX fein	2,9	2,0	1,7	1,7	1,0	0,8
	Vers. 24.1—6 MgO OX grob	1,8	1,6	1,0	0,7	0,5	0,2

In der zweitobersten Kolonne ist das Verhältnis der angewandten Menge Oxyd zu Chloridlösung angegeben. Wie man sieht, handelt es sich um Proben vom gleichen Material wie in den Tabellen 1 und 2, wo die genaue Zusammensetzung angegeben ist.

*Bei beiden Oxyden ist also die Festigkeit umso grösser, je weniger Flüssigkeit zum Anmachen des Zementes verwendet wurde.*

Wurden die Stäbchen in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt, so änderte sich die Festigkeit im allgemeinen beim Lagern nicht mehr wesentlich, wohl aber wenn sie an der Luft liegen blieben, wobei wahrscheinlich sowohl die Wasserabgabe, wie die Kohlensäureaufnahme eine Rolle spielten.

c) Abhängigkeit der Festigkeit von der Konzentration der Magnesiumchloridlösung.

Feinkörniges MgO<sub>OX 600</sub> wurde mit Magnesiumchloridlösungen verschiedener Konzentration im Verhältnis von 2 : 5 angerührt, und die entstehenden Proben nach 3 Tagen auf ihre Festigkeit geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe 23.1—5 sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die genaue Zusammensetzung der 3 erhärteten Proben ist aus der Tabelle 1 zu ersehen.

**Tabelle 4.**

Versuchs-Nr. . .	23.1	23.2	23.3	23.4	23.5
Konzentration der Lösung . . . .	3-n.	4-n.	5-n.	6-n.	8-n.
Festigkeit . . .	weich	weich	1,3	1,5	2,0

Es folgt daraus, dass, entsprechend den Umsetzungen im Reagensglas, die Masse in verdünnteren Lösungen weich blieb, dann innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches die Festigkeit rasch anstieg und nachher mit zunehmender Konzentration weiter langsam wuchs. Dieses Resultat deckt sich mit den Erfahrungen der Technik.

Weitere Versuche ergaben, dass die Konzentration, bei der Verfestigung eintrat, stark abhängig von der Bildungsform des Ausgangsmaterials war. Verglichen mit den entsprechenden Versuchen in Abhandlung I ergab sich, dass Verfestigung im allgemeinen erst bei einer wenig höhern Konzentration eintrat als für die gleiche Bildungsform die Umsetzung im Reagensglas einsetzte.

d) Abhängigkeit der Festigkeit von der Bildungsform.

Schon die beiden vorigen Abschnitte enthielten einige Angaben über den Einfluss der Bildungsform auf die Festigkeit der Zementproben. Einige weitere Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie beziehen sich alle auf 5-n. Lösungen. Bei den in den ersten drei Kolonnen angegebenen Beispielen waren 2 gr Oxyd auf 4 cm<sup>3</sup> Lösung, bei den übrigen 2 gr. auf 5 cm<sup>3</sup> angewendet worden.

**Tabelle 5.**

Mengenverhältnis	2 : 4				2 : 5			
	MgO CO <sub>3</sub> 600°	MgO OX feinkörnig	MgO OX grobkörnig	MgO CO <sub>3</sub> 600°	MgO CO <sub>3</sub> 1100° nach 5 Tagen	MgO OX feinkörnig	MgO OX grobkörnig	MgO OX v. Vers. 30
Festigkeit . . .	2,5	2,6	1,9	1,5	0,7	1,7	1,0	weich

Das Auffallende bei diesen Zahlen ist, dass Oxyd aus Carbonat und feinkörnigem Oxalat unter den gewählten Bedingungen Produkte von fast gleicher Festigkeit geben, während sich die Oxyde aus verschiedenem Oxalat recht verschieden verhalten. Grobkörniges Oxyd aus Oxalat ergab beträchtlich weniger feste Produkte.

Stark abweichende Resultate zeigte das bei den spätern Versuchen (30) verwendete, relativ grobkörnige Oxyd aus Oxalat, das entsprechend seinem Verhalten im Reagensglas (Abhandlung I) in 5-n. Lösung noch weich blieb und erst in 6-n. Lösung fest wurde.

Dieser Unterschied zweier äusserlich gleicher Bildungsformen erscheint noch wenig abgeklärt, doch mag er z. T. auf den etwas verschiedenen geleiteten Brennprozess zurückzuführen sein, der eine verschiedene Grösse und Aggregation der primären Teilchen verursacht.

Ein bei 1100° geglühtes Oxyd aus Carbonat ergab, 5 Tage der Erhärtung überlassen, nur etwa die Hälfte der Festigkeit des bei 600° geglühten Oxyds. Die Festigkeit nahm aber mit der Zeit stark zu und nach 15 Tagen waren die Produkte aus beiden ungefähr gleich fest.

e) Erhärten bei höherer Temperatur.

Nach den Ergebnissen von Abhandlung I war zu erwarten, dass die Konzentration der Chloridlösung unter sonst gleichen Bedingungen um so grösser sein musste, wenn noch Verfestigung eintreten sollte, je höher die Temperatur war.

MgO<sub>CO<sub>2</sub> 600°</sub> wurde im Verhältnis von 1 : 3 mit Magnesiumchloridlösung angerührt, in Röhren gegossen, diese in Reagensgläser gestellt und bestimmte Zeiten in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gehängt. Es ergab sich wirklich, dass die Konzentration, bei der Erhärtung eintrat, mit der Temperatur zunahm, und zwar von 5-n. bei gewöhnlicher Temperatur auf 8-n. bei 95°.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Abhandlung I ergibt sich also, dass die Konzentration, bei der bei den verschiedenen Temperaturen Erhärtung eintrat stets etwas höher war als die, bei der in Reagensglas starke Umsetzung beobachtet wurde.

Die Proben brauchten nur kurze Zeit, ca. 10 Minuten, erhitzt zu werden, um ihre Fähigkeit zu erhärten zu verlieren.

Bei höherer Konzentration trat nach mehreren Tagen eine ganz langsame Erhärtung ein, doch wurden die Produkte nicht sehr fest.

f) Erhärten in andern Magnesiumsalzlösungen.

Die Magnesiumsalzlösungen, in denen die Umsetzung des Oxyds im Reagensglas verfolgt worden war, wurden auch zur Herstellung von Zementproben herangezogen. Es wurden 2 gr MgO<sub>CO<sub>2</sub> 600°</sub> mit 5 cm<sup>3</sup> der entsprechenden 5-n. Lösung angerührt und zu den üblichen Stäbchen gegossen.

Die Ergebnisse der Festigkeitsproben an diesen Produkten sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Art der Lösung	MgCl <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Mg(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Festigkeit . . .	1,7	1,5	0,7	0,2

Die Festigkeit, welche die Proben erreichten, entspricht der in Abhandlung I gefundenen Wirksamkeit der verschiedenen Salzlösungen

auf Oxyd. Sie nimmt ebenfalls in der Reihenfolge: Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat ab. Beim Nitrat blieb die Masse bei den gewählten Bedingungen noch ganz weich.

5. Änderung der Festigkeit beim Austrocknen und Wiederwässern.

Mit den gleichen Proben, an denen die Wasserabgabe beim Austrocknen studiert wurde, wurden zugleich auch Festigkeitsbestimmungen ausgeführt. Es sollen von den verschiedenen Versuchsreihen, die im wesentlichen gut miteinander übereinstimmten, hier nur die Ergebnisse von 30.1—4 mitgeteilt werden. Näheres über die Mengenverhältnisse beim Mischen und die genaue Zusammensetzung dieser Proben findet sich in Tabelle 1.

Die Proben wurden zunächst 20 Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und von Zeit zu Zeit die Festigkeit bestimmt. Hierauf wurden sie in eine Wasserdampf-atmosphäre gelegt, und Gewichtszunahme und Änderung der Festigkeit verfolgt.

Nach Erreichung eines konstanten Gewichtes wurden sie bis zur Abgabe der Hauptwassermenge bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, und hierauf wie in Abschnitt 2 näher ausgeführt, die Temperatur im Exsiccator gesteigert und die Veränderung der Festigkeit weiter verfolgt.

In den Figuren 5 und 6 sind die gefundenen Festigkeiten in Abhängigkeit von der Wasserabgabe in Prozenten, bezogen auf das Anfangsgewicht, eingetragen. Die Pfeile geben die Richtung des Verlaufs der Kurven an.

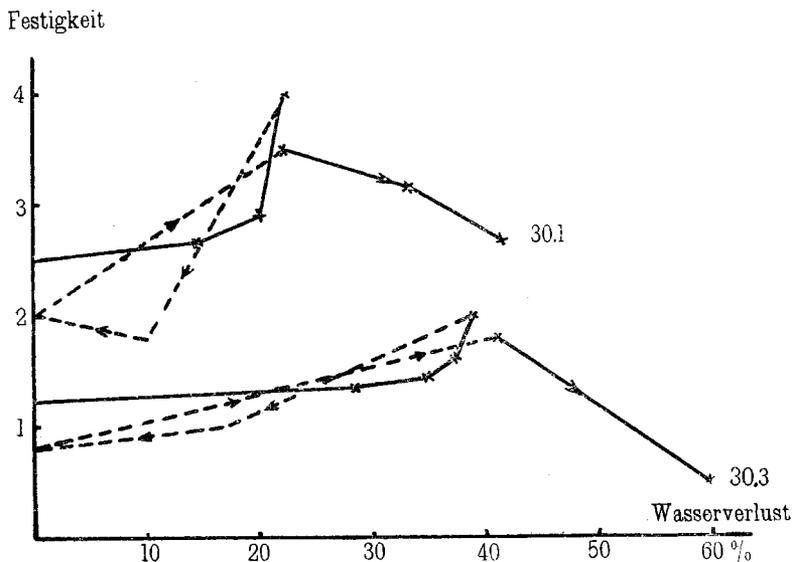


Fig. 5.

Die Kurven für das Wiederwässern und zweite Entwässern geben nicht den wahren Verlauf der Festigkeitsänderung wieder, da gegen Ende der Versuche nicht mehr so viele Bestimmungen gemacht werden konnten, weil das Material auszugehen drohte. Sie sind deshalb hier nur strichpunktiert gezeichnet.

Der Verlauf der Festigkeitsveränderung war in allen vier Fällen ähnlich. Zunächst nahm die Festigkeit mit abnehmendem Wassergehalt nur langsam zu. Erst nach Abgabe der Hauptwassermenge stieg sie auf einmal rasch an.

Beim Wiederwässern sank die Festigkeit, wie aus 30.2 hervorgeht, schon bei der Aufnahme von kleinen Mengen von Wasser sehr stark und wurde beträchtlich niedriger als bei den ursprünglichen Proben.

Es ist anzunehmen, dass auch bei der zweiten Austrocknung die Festigkeit erst nach Abgabe der Hauptwassermenge stark anstieg. Die erreichte Festigkeit blieb etwas kleiner, als die bei der ersten Austrocknung gefundene.

Beim Weiterentwässern bei höherer Temperatur konnte die Festigkeit noch weiter langsam ansteigen, erreichte ein Maximum und nahm nachher ziemlich rasch ab.

Während der allgemeine Verlauf der Kurven bei allen Proben ein ähnlicher war, zeigten sie doch im einzelnen interessante und charakteristische Unterschiede, besonders was den Betrag der Verfestigung und Entfestigung anbelangt.

Festigkeit

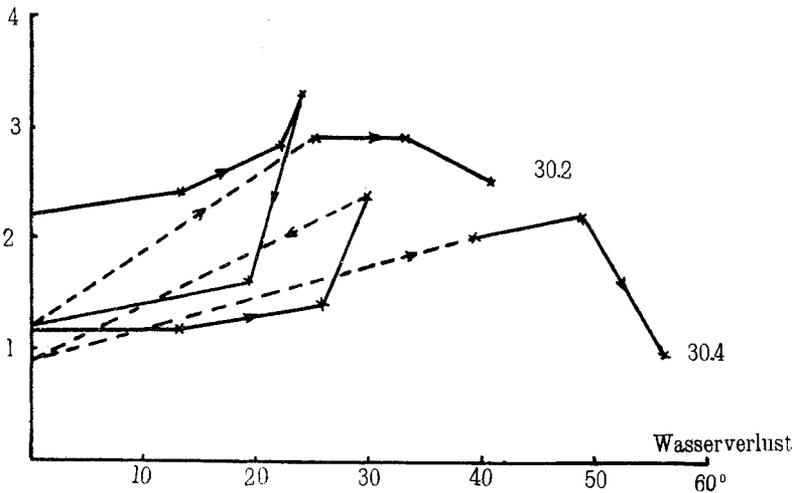


Fig. 6.

In Tabelle 7 ist die Festigkeitszunahme resp. -abnahme für die verschiedenen ausgezeichneten Punkte der Kurven zusammengestellt,

wobei die relative Festigkeitszunahme resp. -abnahme bezogen ist auf die Anfangsfestigkeit gleich 100.

Diese Zahlen zeigen, dass bei beiden Bildungsformen die ursprünglich wasserreicheren Produkte beim ersten Austrocknen eine grössere relative Festigkeitszunahme erlitten.

Beim Wiederwässern nahm bei den ursprünglich wasserreicheren Proben die Festigkeit wieder relativ stärker ab. Von den zwei verschiedenen Bildungsformen zeigten die Stäbchen aus  $MgO_{OX}$  eine grössere Entfestigung.

Tabelle 7.

Vers.- Nr.	Darstellung	Urspr. Festig- keit	1. Trocknung		Wiederwäss.		2. Trocknung		Trockn. 120°	
			Festigkeits- zunahme	total   relat.	Festigkeits- abnahme	total   relat.	Festigkeits- zunahme	total   relat.	Festigkeits- abnahme	total   relat.
30.1	$MgO_{CO_2}$ 600° 5-n. 1:2	2,5	1,5	60	2,2	88	1,7	68	1,0	40
30.3	$MgO_{CO_2}$ 600° 5-n. 1:4	1,2	0,8	67	1,2	100	1,0	83	1,3	109
30.2	$MgO_{OX}$ 600° 6-n. 1:2	2,2	1,1	50	2,1	96	1,7	77	0,4	18
30.4	$MgO_{OX}$ 600° 6-n. 1:4	1,2	1,2	100	1,5	125	1,3	109	1,2	100

Bei der zweiten Austrocknung war die Zunahme der Festigkeit grösser als das erste Mal, vermochte aber nicht den durch die grosse Abnahme beim Wiederwässern verursachten Fehlbetrag wettzumachen, so dass die Proben nicht mehr so fest wurden wie bei der ersten Entwässerung. Wiederum zeigten die wasserreicheren Produkte, und von den Bildungsformen die aus  $MgO_{OX}$  die grössere Festigkeitszunahme.

Die schliesslich bei der Austrocknung bei 80° und 120° beobachtete Festigkeitsabnahme war grösser bei den wasserreichen Proben und von den beiden Bildungsformen entfestigten sich die Stäbchen aus  $MgO_{CO_2}$  stärker.

Von besonderem Interesse erschien die Frage, ob das Maximum der Festigkeit in irgend einer Beziehung zur chemischen Zusammensetzung stand. In Tabelle 8 ist deshalb die ungefähre Zusammensetzung, die die Produkte beim Festigkeitsmaximum aufwiesen, zusammengestellt.

In der zweit- und drittletzten Kolonne der Tabelle sind wie üblich die Anzahl der Molekeln Magnesiumoxyd und Wasser, die auf eine Molekel Magnesiumchlorid kommen, und in der letzten Kolonne die

der „freien“ Molekeln Wasser, also der nicht an Magnesiumoxyd zu Hydroxyd gebundenen, eingetragen. Da das Maximum der Festigkeit nicht scharf ermittelt werden konnte, sind diese Daten nicht sehr genau. Immerhin sieht man deutlich, dass die Festigkeit der verschiedenen Proben bei sehr verschiedenem Wassergehalt wieder abzunehmen begann, und sich keine stöchiometrischen Beziehungen ergaben.

**Tabelle 8.**  
*Zusammensetzung beim Festigkeitsmaximum.*

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung in Proz.			Auf 1 Mol. MgCl <sub>2</sub> kommen Mol.		
	MgCl <sub>2</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O	MgO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O minus MgO („freies“ H <sub>2</sub> O)
30.1	18,6	38,9	42,5	5,0	12,1	7,1
30.3	27,8	29,5	42,7	2,5	8,0	5,5
30.2	24,8	43,4	31,8	4,2	6,9	2,7
30.4	37,8	33,2	29,0	2,1	4,1	2,0

Beachtenswert ist der grosse Unterschied, den die beiden Bildungsformen zeigten. Während beim MgO<sub>CO<sub>2</sub></sub> die Festigkeit schon bei einem „freien“ Wassergehalt von noch ca. 6 Molekeln wieder abnahm, war dies beim MgO<sub>OX</sub> erst etwa bei 2,5 Molekeln der Fall.

Bei der gleichen Bildungsform lag das Festigkeitsmaximum bei den ursprünglich wasserärmeren Proben bei einem höhern Wassergehalt.

#### *6. Mikroskopische Beobachtungen an den erhärteten Produkten.*

Wie im I. Teil der Arbeit leistete auch hier das Mikroskop wertvolle Dienste. Allerdings boten die erhärteten Produkte der mikroskopischen Beobachtung einige Schwierigkeiten; Dünnschliffe liessen sich nicht herstellen.

Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen kam fast ausschliesslich MgO<sub>OX</sub> zur Verwendung, da es sich wegen seiner regelmässigen Form besonders dazu eignete.

Wurde das noch flüssige Gemisch von Oxyd und Chloridlösung auf Glas gegossen, so wurde die untere Seite beim Erhärten vollkommen glatt und erschien unter dem Mikroskop homogen. Dagegen konnte auf der aussenliegenden freien Oberfläche, besonders wenn das Präparat etwas ausgetrocknet war, und ebenfalls an dünnen etwas durchscheinenden Kanten eine Struktur erkannt werden. An diesen Stellen war deutlich zu sehen, dass die erhärteten Produkte aus MgO<sub>OX</sub> sich aus kleinen Körnern zusammensetzten, deren Grösse ungefähr der des verwendeten Oxyds entsprach, bei Verwendung von feinkörnigem also kleiner waren als bei grobkörnigem. Bei Proben aus gleichem Oxyd, aber verschiedenen Mengen von Chloridlösung waren die Körner umso grösser, je mehr Lösung angewendet worden war. Die Ver-

festigung kam also dadurch zustande, dass sich die Oxydkörner in der Chloridlösung ausdehnten, bis sie sich berührten und zusammenbackten. Bei Verwendung von viel Lösung mussten sich daher die Körner stärker vergrössern, bevor Verfestigung eintrat.

Es wurde auch versucht, Sorelzementproben zu färben und so die Struktur deutlicher zu machen. Von farbigen Schwermetallsalzen gab Kobaltchlorid noch die besten Resultate; doch kam auch bei diesem auf glatten Flächen nur schwach die körnige Struktur zum Vorschein, indem an den Grenzen der Körner die Färbung etwas heller war.

Etwas deutlichere Bilder wurden mit alizarinsulfosaurem Natrium erhalten. In eine ca.  $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung dieses Farbstoffes gelegt, nahmen die Proben eine rotviolette Farbe an. Unter dem Mikroskop sahen sie zunächst fast homogen aus. Mit der Zeit trat eine Differenzierung im Farbton ein, indem sich der Grund aufhellte und darauf dunklere Körner zurückblieben. Die Grösse dieser Körner entsprach der des Ausgangsmaterials und nahm mit der Menge der zum Anrühren des Zementes verwendeten Lösung zu. Mit der Zeit nahmen die Körner an Zahl und Grösse ab und verschwanden schliesslich ganz.

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die Farbe beim Austrocknen verblasste, und da die verschiedenen Körner verschieden rasch austrockneten, so erschienen die noch feuchten dunkel, während die schon ausgetrockneten heller waren.

Zu den unangenehmen Eigenschaften des Sorelzementes gehört es bekanntlich, dass er durch Wasser ausgelaugt wird, dabei weich wird und leicht zu einer Suspension zerteilt werden kann. Diese Suspensionen lassen sich sehr bequem unter dem Mikroskop untersuchen, und da sich die Reaktionen beim Auslaugen pseudomorph abspielen, hat man so ein einfaches Mittel, um Einblick in die Struktur der erhärteten Produkte zu erhalten.

Bei noch relativ frischen Proben zeigten die Körner dieser Suspensionen fast vollkommen die Form des Ausgangsmaterials, sahen also aus wie z. B. Fig. 13 von Abhandlung I, nur dass die Kanten und Ecken zum Teil etwas abgerundet erschienen.

Wurden Proben, die vorher getrocknet worden waren, ausgelaugt, so waren die Körner nicht mehr vollkommen intakt. Sie waren stark strukturiert und zerfielen leicht zu kleinen rundlichen Gebilden, „Sekundärteilchen“.

Beim Glühen, wobei der Sorelzement in Oxyd übergeführt wurde, wurden die Proben weich und liessen sich leicht zu einem Pulver zerdrücken. Eine wässrige Suspension dieses Pulvers zeigte unter dem Mikroskop zum Teil noch die Körner des Ausgangsmaterials, doch waren diese stark unterteilt und zum grossen Teil in die „Sekundärteilchen“ zerfallen.

Bei diesen Präparaten konnten nirgends Spuren von Überresten von Nadelchen von krystallisiertem Oxychlorid beobachtet werden.

Auch bei 1100° geglühtes Oxyd ergab Zemente, die nach dem Auslaugen nur die Formen des Ausgangsmaterials zeigten.

Proben aus  $MgO_{CO_2}$  und 6-n. Lösung, die auf 50° erhitzt worden waren und deshalb weich blieben, zeigten dagegen, nach sehr langem Lagern ausgelaugt, neben unveränderten Oxydformen deutlich Nadelchen. Dabei waren diese Produkte auch beim langen Lagern nur ganz wenig fest geworden.

Ebenso waren bei den lange Zeit mit Magnesiumchloridlösung behandelten Produkten nach dem Auslaugen Nadelchen zu beobachten, und zwar stammten sie aus der äusseren durchscheinenden Schale, während der kreidige Kern zu kleinen „Sekundärteilchen“ zerfiel.

Die mikroskopischen Beobachtungen ergeben also übereinstimmend, dass beim gewöhnlichen Erhärtungsprozess kein krystallisiertes Oxychlorid von mikroskopisch sichtbarer Grösse entsteht, *sondern dass sich die Umsetzung ausschliesslich im Innern der Körner abspielt*, wobei diese zunächst vollständig intakt bleiben. Erst bei weiteren Reaktionen, wie sie z. B. beim Austrocknen oder Glühen eintreten, wird der innere Zusammenhang in den Körnern gelockert und diese zerfallen nachher leicht in kleinere Gebilde, die „Sekundärteilchen“.

Krystallisiertes Oxychlorid tritt bei den hier in Betracht kommenden Mischungsverhältnissen von Oxyd zu Chloridlösung nur auf, wenn das Oxyd zuerst in Hydroxyd verwandelt wurde, oder wenn die erhärteten Produkte längere Zeit unter konz. Chloridlösung aufbewahrt werden.

### *7. Einige Beobachtungen über das Verhalten von Sorelzement gegenüber fremden Salzlösungen.*

Es sollen hier anhangsweise noch einige Beobachtungen über das Verhalten der Oxychloridzementproben gegenüber konz. Fremdsalzlösungen, hauptsächlich Schwermetallsalzlösungen mitgeteilt werden, die, obschon lückenhaft, doch einige interessante Erscheinungen zeitigten.

Die verschiedenen Lösungen zeigten sehr weitgehende Unterschiede.

In Ferrichlorid, Aluminiumchlorid und Stannichlorid lösten sich die Zementproben unter Bildung klarer Sole langsam auf. Die in Lösung gegangenen Mengen waren recht beträchtlich.

Während das aus Stannichlorid erhaltene Sol beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfiel, entstanden in Ferrichlorid und Aluminiumchlorid sehr beständige kolloide Lösungen; die erstere war intensiv dunkelbraun.

In Cuprichlorid, Cadmiumchlorid und Kobaltchlorid zerfielen die Stäbchen unter Bildung eines voluminösen Niederschlages. Dabei blieb z. T. die äussere Form des Ausgangsmaterials noch erhalten, in

Kobaltchlorid waren diese Teilchen rötlichviolett, in Cuprichlorid grünlich.

Beim Auswaschen der Niederschläge in Cuprichloridlösung entstand nach dem zweiten oder dritten Erneuern des Wassers ein grünlich-weisses opaleszierendes, recht beständiges Sol.

In Zinkchlorid und Nickelchlorid wurden die Stäbchen sehr hart. Beim Nickelchlorid war gut zu beobachten, wie die Fremdsalzlösung langsam ins Innere der Stäbchen drang. Nach einem Tag war nur etwa die Hälfte des Durchmessers der Proben grün gefärbt, während innen noch ein weisser Kern vorhanden war. Nach zwei Tagen waren die Stäbchen ganz vom Fremdsalz durchdrungen, doch war die Farbe innen noch etwas heller.

Wurden diese Proben mit Wasser ausgelaugt, so blieben sie fest. Das Waschwasser enthielt hauptsächlich Magnesiumchlorid und nur sehr wenig Nickel- resp. Zinkionen.

In Calciumchlorid und Bariumchlorid blieben die Stäbchen erhalten, wurden aber sehr weich.

Wurde Magnesiumoxyd in reine konzentrierte Lösungen von Ferrichlorid, Kobaltchlorid oder Cuprichlorid in Mengenverhältnissen, wie sie bei der Sorelzementherstellung zur Anwendung kamen, gegeben, so trat starke Erwärmung ein und es entstand ein Brei, der nur beim Eintrocknen etwas fest wurde.

Wurde nur ein Teil der Magnesiumchloridlösung durch Ferrichlorid ersetzt, so trat unter Erwärmung rasche Erhärtung ein. Dabei nahmen die Oxydkörner verschiedene Mengen von Ferrichlorid auf und waren deshalb verschieden dunkel gefärbt, einzelne sogar fast weiss, und solche aus  $MgO_{OX}$  hergestellte Proben zeigten unter dem Mikroskop deutlich die körnige Struktur.

In entsprechenden Mengen von Nickel- und Zinkchloridlösung gab Magnesiumoxyd erhärtende Produkte, deren Festigkeit nur wenig geringer war, als mit einer analogen Magnesiumchloridlösung hergestellte Proben.

Ich möchte mir vorbehalten, diese Erscheinungen weiter zu verfolgen.

## II. Deutung der Ergebnisse.

### Die Ursachen des Erhärtens.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Abhandlung I gestatten diejenigen der vorliegenden Arbeit, sich ein Bild vom Vorgang der Erhärtung beim Sorelzement zu machen, das ganz kurz entwickelt werden soll.

1. Zunächst soll eine genauere Definition einiger im weitern gebrauchten Bezeichnungen gegeben werden und unter Zuhilfenahme der Vorstellungen über die Wirkungsweise der Adhäsionskräfte das

Bild vom Aufbau der hier in Betracht kommenden dispersen Produkte etwas präzisiert werden.

Unter Körnern werden im folgenden stets die grössten mikroskopisch abgrenzbaren Gebilde bezeichnet. Bei Produkten aus krystallisiertem Ausgangsmaterial sind es die aus den ursprünglichen Krystallen entstandenen pseudomorphen Gebilde.

Die kleinsten, röntgenographisch als krystallisiert nachgewiesenen Teilchen entsprechen den Primärteilchen. Sie sind an ihren Berührungspunkten infolge der Adhäsionskräfte zusammen verkittet.

Unter diesen Adhäsionskräften, die z. B. auch *Sauerwald*<sup>1)</sup> zur Erklärung der bei gepressten Metallpulvern beobachteten Verfestigungen herangezogen hat, hat man sich die über den Gitterverband hinausreichenden Molekularkräfte vorzustellen. Sie nehmen bekanntlich mit der Entfernung sehr rasch ab, und deshalb treten sie nur auf zwischen Teilchen, die sich sehr eng berühren.

Da nach der Bildungsweise des Oxyds die Bedingungen gegeben sind, dass die Primärteilchen stellenweise nur durch Zwischenräume von der Dicke von Atomdurchmessern voneinander getrennt liegen, so ist begreiflich, dass die Adhäsionskräfte stark wirken, und die Körner sehr stabile Gebilde darstellen.

Im weitem ist es aber wahrscheinlich, dass die Verteilung der Primärteilchen durch das ganze Korn keine vollständig gleichmässige ist, sondern zwischen Bezirken mit dichter Lagerung sich lockerere Zonen befinden. In diesen Zonen sind natürlich die Adhäsionskräfte geringer und man kommt so zu der weitem Aufteilung der Körner in Sekundärteilchen.

Diese Unterteilung in Sekundärteilchen ist je nach der Bildungsform des Oxyds sehr verschieden und scheint z. B. beim Oxyd aus Oxalat zunächst sehr wenig ausgeprägt zu sein, was aus dem Bild, das diese Körner unter dem Mikroskop zeigen, hervorgeht. Erst bei weitem Eingriffen, wie Glühen bei höherer Temperatur, und beim Austrocknen oder Glühen der erhärteten Produkte tritt eine ausgeprägte Unterteilung auf, die bis zum Zerfall in die Sekundärteilchen führen kann.

2. Um eine Verfestigung der Körner unter sich, also Erhärtung zu erhalten, müssen diese in so enge Berührung miteinander gebracht werden, dass auch zwischen ihnen Adhäsionskräfte auftreten können. Dies wird durch die chemische Umsetzung, die beim Mischen mit Magnesiumsalzlösung eintritt, erreicht.

Sowohl die Versuche über das Verhalten des Oxyds zu überschüssiger Salzlösung, wie die Versuche am erhärteten Material ergeben übereinstimmend, dass die Reaktion bei der Erhärtung topochemisch verläuft.

---

<sup>1)</sup> l. c.

Die Salzlösung durchdringt rasch das ganze disperse Korn und ein grosser Teil der Primärteilchen tritt zu gleicher Zeit in Reaktion. Was dabei für chemische Verbindungen entstehen, lässt sich noch nicht ganz genau angeben. Ihre Zusammensetzung ist abhängig von der Konzentration der Lösung und der Beschaffenheit des Oxyds; daneben bleibt stets etwas Oxyd unverändert. Wichtig ist, dass die entstehenden Produkte immer kolloider Natur sind. Ob die kleinsten Teilchen ein wohldefiniertes Raumgitter besitzen oder amorph sind, kann vorläufig ebenfalls nicht angegeben werden, spielt aber für die weitem Betrachtungen keine entscheidende Rolle<sup>1)</sup>.

Bei dieser Umsetzung wird die feste Phase vermehrt, beansprucht also mehr Raum, was sich darin äussert, dass sich die Körner als Ganzes ausdehnen. Bei dem für die Darstellung der Zemente gewählten Mischungsverhältnis von Oxyd zu Chloridlösung wird dieser Ausdehnung bald dadurch eine Grenze gesetzt, dass sich die Körner gegenseitig berühren.

Infolge des von innen wirkenden Ausdehnungsdruckes werden die Körner aneinandergedrückt, und da sie von gelartiger Beschaffenheit sind, etwas deformiert. Allerdings lassen sie sich nicht so weit deformieren, dass die Hohlräume zwischen den Körnern vollständig ausgefüllt werden. Eine gegenseitige Berührung existiert deshalb nur an einzelnen Stellen, und nur dort treten die Adhäsionskräfte in Wirksamkeit und rufen die Verfestigung hervor.

Die Frage, inwieweit die Adhäsionskräfte durch die verschiedene chemische Natur der das System aufbauenden Stoffe beeinflusst werden, muss dabei noch offen gelassen werden, und zwar vor allem, weil das morphologische Moment zu stark ins Gewicht fällt.

3. Diese Vorstellungen erlauben es, das Beobachtungsmaterial befriedigend zu erklären. Es ist ohne weiteres einleuchtend, dass eine Änderung der Konzentration oder des Mischungsverhältnisses von Oxyd und Chloridlösung die Festigkeit in der beobachteten Weise beeinflussen muss.

Im weitem ergibt sich, dass die Eigenschaften der Zemente sehr stark von der Bildungsform des Oxydes, d. h. der Art, wie die Teilchen zusammengefasst sind, abhängig sein werden.

Unter sonst gleichen Bedingungen wird die Festigkeit um so grösser sein, je feinkörniger das Oxyd ist, weil dadurch die Gesamtberührungsfläche der Körner um so grösser wird.

Der Reaktionsverlauf, und deshalb die Verfestigungserscheinungen werden aber auch vom innern Aufbau der Teilchen beeinflusst.

Erhöhte Brenntemperatur und verlängerte Brenndauer erhöhen stets den Dispersitätsgrad, bewirken also eine Herabsetzung der

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Von *Maeda*, l. c. 5, 95 (1926), sind in den erhärteten Produkten auf röntgenographischem Wege kristallisierte Oxychloridteilchen nachgewiesen worden.

Reaktionsgeschwindigkeit. Wie besonders die Versuche in überschüssiger Lösung zeigten, ist dies bis zu einem gewissen Grade vorteilhaft, weil dadurch einer Umwandlung in Hydroxyd vorgebeugt wird. Zu stark gesinterte Oxyde dagegen reagieren zu langsam und geben aus diesem Grunde nicht vorteilhafte Zemente.

Über die Einflüsse, die eine Folge der Verschiedenheit der Bildungsform, in der Praxis also Magnesit, sind, lassen sich dagegen keine genaueren Aussagen machen, weil darüber zu wenig bekannt ist. Dabei sind nicht nur Einflüsse zu berücksichtigen, die auf chemischen Verunreinigungen beruhen, sondern auch solche, die rein eine Folge der Bildungsbedingungen sind. Es ergibt sich daraus, dass gerade bei den technischen Produkten eine grosse Mannigfaltigkeit zu erwarten ist, und dass es daher schwer hält, gewisse Normen für die Herstellung geeigneter Oxyde aufzustellen.

4. Die Versuche über die Festigkeitsänderung beim Austrocknen und Wiederwässern der Zementproben gestatten es, einen noch etwas tiefern Einblick in die Wirkungsweise der Adhäsionskräfte, d. h. die Ursachen der Erhärtung zu erhalten.

Die Körner sind nach der Erhärtung immer noch feucht, also etwas weich und von Flüssigkeitshüllen umgeben, so dass die festen Teilchen sich nicht direkt berühren, die Adhäsionskräfte sich noch nicht voll auswirken können. Beim Austrocknen verschwinden die Flüssigkeitshüllen, dadurch entstehen allerdings an Stellen mit dicken Feuchtigkeitsschichten neue Hohlräume. An den Stellen, wo die Schichten nur wenig Atome betragen, werden sich, wenn sich die Wassermolekeln verflüchtigen, die festen Teilchen weiter nähern, und die Adhäsionskräfte erhöht werden.

Nach der Kapillaritätstheorie nimmt die Dampfdruckerniedrigung mit der Feinheit der Kapillaren zu, das Wasser wird deshalb aus den engsten Zwischenräumen zuletzt entweichen. Erst nach Abgabe der Hauptwassermenge verflüchtigt sich das Wasser auch hier und vergrößern sich die Adhäsionskräfte. Der Verlauf der Festigkeitskurven beim Entwässern wird also so vollständig verständlich.

Beim Einbringen in eine Wasserdampfatosphäre bilden sich die Flüssigkeitsschichten wieder aus, und zwar zuerst in den engsten Zwischenräumen, die Festigkeit nimmt deshalb sofort stark ab. Da, wie die mikroskopischen Beobachtungen an ausgelaugten Präparaten zeigten, beim Austrocknen auch der Zusammenhalt der Sekundärteilchen in den Körnern gelockert wird, so sinkt die Festigkeit unter den Anfangswert. Die grossen Körner bei den Proben aus  $MgO_{ox}$  werden dabei stärker unterteilt, als die kleinen bei denen aus  $MgO_{co_2}$ , die Festigkeit nimmt deshalb bei diesen mehr ab.

Beim Austrocknen bei höherer Temperatur nimmt das Volumen der festen Phase wieder ab, indem sich die wasserhaltigen Oxychloride zersetzen. Die Hohlräume müssen sich deshalb vergrößern. Dies

wird an den Stellen geschehen, wo sie ohnehin schon am grössten sind; denn da, wo die Primärteilchen eng gelagert sind, werden beim Verflüchtigen eines Teils der Substanz die Adhäsionskräfte die übrigbleibenden festen Teilchen zusammenziehen, während die Stellen lockerer Bindung aufgerissen werden. Dies sind vor allem die Berührungsflächen der Körner und in zweiter Linie die Stellen zwischen den Sekundärteilchen.

Beim starken Austrocknen und schliesslich beim Glühen nimmt deshalb die Festigkeit wieder ab, und die Zementproben zerfallen in die Körner des Ausgangsmaterials und weiter in die Sekundärteilchen.

Die Festigkeitsabnahme braucht gar nicht bei einer bestimmten chemischen Zusammensetzung einzutreten. Der Beginn der Auflockerung wird vielmehr rein durch morphologische Faktoren bedingt sein, und wird umso eher einsetzen, je kleiner und je weniger starr die Körner sind, wie dies z. B. beim  $MgO_{CO_2}$  im Vergleich zu  $MgO_{Ox}$  der Fall ist.

Wie man sieht, lassen sich die Beobachtungen aus diesen Vorstellungen heraus bis in die Einzelheiten befriedigend erklären.

5. Diese Anschauungen scheinen auch zum Verständnis des Erhärtungsvorganges bei den übrigen Mörteln und Zementen etwas beizutragen.

Allen Erhärtungsreaktionen ist gemeinsam, dass mit einer Flüssigkeit zu Brei angerührte feinpulverige Stoffe infolge chemischer Reaktionen in volumreichere Produkte übergehen, andererseits braucht nicht jede solche Reaktion zu erhärtenden Produkten zu führen.

Bedingung dafür, dass Erhärtung eintritt, ist, dass die festen Teilchen der neu entstehenden Produkte so eng mit einander in Berührung kommen, dass die Adhäsionskräfte in Wirksamkeit treten können. Eine besonders enge Aneinanderlagerung ist viel leichter möglich bei kleinen Teilchen, und dies ist der Grund, weshalb Prozesse, bei denen kolloide Substanzen entstehen, besonders harte Produkte liefern.

Andererseits ist das Auftreten des kolloiden Zustandes bei solchen Reaktionen noch keine genügende Bedingung dafür, dass Erhärtung eintritt. Besitzen die Teilchen ein grosses Adsorptionsvermögen für Wasser, so können sie sich mit Wasserhüllen umgeben, und die Adhäsionskräfte können sich nicht mehr betätigen. Die Masse bleibt also, wie dies z. B. beim Ablöschen des Kalkes der Fall ist, weich.

Dagegen kann auch bei der Bildung gröber krystallisierter Produkte eine Verfestigung eintreten, insofern nur die Kryställchen eine grosse Oberfläche besitzen und so die Möglichkeit der engen Aneinanderlagerung und Wirksamwerden der Adhäsionskräfte gegeben ist. Es ist deshalb möglich, dass z. B. beim Abbinden des Gipses nur krystallisierte Produkte entstehen.

Dies macht es verständlich, weshalb das Bindevermögen des Sorelzementes für Fremdsubstanzen so viel grösser ist als die des

Gipses. Denn die deformierbaren Gelkörner des Magnesiumoxyd-Chloridgemisches können die festen Füllstoffe viel besser umhüllen und verkitten, als die starren Gipskryställchen.

Neben diesen morphologischen Faktoren spielt natürlich bei den verschiedenen Zementen, was die Grösse der auftretenden Adhäsionskräfte anbelangt, auch die chemische Zusammensetzung eine grosse Rolle.

Die hier mehr nur andeutungsweise gegebenen Anschauungen scheinen weiter zu führen, als die rein physikalisch-chemischen oder kolloid-chemischen Theorien, und da sie auf beiden fussen, sind sie dazu geeignet, die scheinbar zwischen beiden herrschenden Gegensätze zu beseitigen.

### Zusammenfassung.

1. Das Verhalten der beim Mischen von Magnesiumoxyd und Magnesiumchloridlösung entstehenden festen Massen wurde untersucht.

2. Die Entwässerungskurve dieser Produkte zeigt einen deutlichen Knickpunkt; er liegt bei einem Wassergehalt von 6 Molekeln auf 1 Molekel Magnesiumchlorid, nach Abzug des an Magnesiumoxyd zu Hydroxyd gebundenen Wassers. Die Oxychloridzemente unterscheiden sich also in dieser Beziehung wesentlich von den krystallisierten Oxychloriden.

3. Unter konz. Magnesiumchloridlösung aufbewahrt, nehmen die Zementproben weiter langsam Magnesiumchlorid auf, und es entstehen schliesslich Produkte, die mehr als 1 Mol. Magnesiumchlorid auf 1 Mol. Oxyd enthalten.

4. Die Festigkeit der Zementproben ist umso grösser, je weniger Lösung zum Anrühren der Mischung verwendet wurde.

5. Verfestigung tritt erst oberhalb einer bestimmten Konzentration ein, und die Festigkeit steigt nachher weiter mit zunehmender Konzentration.

6. Die Festigkeit der Zementproben ist in komplizierter Weise abhängig von der Bildungsform des Ausgangsmaterials; feinkörniges Oxyd ergibt härtere Massen.

7. Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration, bei der noch Erhärtung eintritt, zu.

8. Bei Erhärtung in andern Magnesiumsalzen nimmt unter sonst gleichen Bedingungen die Festigkeit vom Chlorid zum Bromid, zum Sulfat, zum Nitrat ab.

9. Beim Austrocknen der Zementproben nimmt die Festigkeit mit fortschreitendem Wasserverlust zunächst nur wenig zu, um nachher rasch anzusteigen. Beim Wiederwässern sinkt die Festigkeit rasch unterhalb den Anfangswert und ändert sich nachher nur noch wenig.

Beim Austrocknen bei höherer Temperatur nimmt von einem gewissen Punkt an die Festigkeit wieder ab. Der Beginn der Festigkeits-

abnahme steht in keiner stöchiometrischen Beziehung zum Wassergehalt der Zementproben, sondern ist rein durch die morphologischen Verhältnisse bedingt.

10. Nach den mikroskopischen Untersuchungen entstehen beim normalen Abbinden keine krystallisierten Oxychloride, sondern die Erhärtung kommt dadurch zustande, dass die Lösung ins Innere der Magnesiumoxydkörner eindringt, dort eine chemische Reaktion stattfindet, wodurch die Körner ausgedehnt werden, bis sie sich gegenseitig berühren und zusammen verkitten.

11. Es wurden einige Beobachtungen über das Verhalten von Magnesiumoxychloridzementen zu Fremdsalzlösungen gemacht.

12. Unter Berücksichtigung der Wirkungsweise der Adhäsionskräfte wurden Vorstellungen über die Ursachen des Erhärtens des Sorelzementes entwickelt und andeutungsweise auch auf die übrigen Mörtel und Zemente übertragen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

---

### Sur quelques acides polyméthylène-dicarboniques monométhylés et quelques-uns de leurs dérivés.

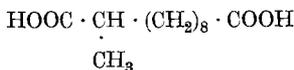
par P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser et G. Malet.

(5. II. 27.)

Les dérivés monométhylés des acides bibasiques symétriques supérieurs sont peu connus et la dernière édition de *Beilstein* fait, à cet égard, seulement mention de l'acide  $\beta$ -méthyl-décane-1,10-dicarbonique; comme les acides polyméthylène-dicarboniques déjà décrits<sup>1)</sup>, leurs dérivés méthylés, faisant l'objet de ce mémoire, étaient destinés aux recherches de M. le professeur *L. Ruzicka*, sur les cétones du groupe de la muscone.

La plupart des matières premières employées dans ce travail ont été déjà décrites dans des mémoires précédents<sup>2)</sup>.

#### Acide 1-méthyl-nonane-1,9-dicarbonique.

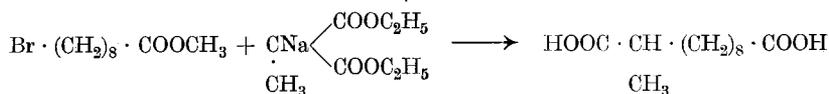


Cet acide a été préparé par condensation de l'éther de l'acide méthyl-malonique avec l'éther méthylique de l'acide bromo-pélar-gonique, obtenu lui-même par l'action de l'acide bromhydrique sec

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 264 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 1074 (1926) et **10**, 113 (1927).

sur l'acide oxy-pélargonique, produit accessoire de la réduction de l'éther azélaïque, par la méthode de *Bouveault*.



L'éther méthylique de l'acide bromo-pélargonique employé distillait à 144—146°, sous 10 mm.;  $D_{15} = 1,170$ .

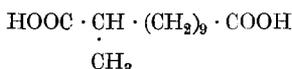
En chauffant sur le bain-marie, un mélange de 100 gr. de cet éther avec l'éther monométhyl-malonique sodé provenant de 75 gr. d'éther méthyl-malonique et de 9,2 gr. de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu, la réaction est encore alcaline au bout de 20 h.; on la complète en chauffant encore le mélange pendant 3 h. en autoclave à 140°.

L'éther composé distille surtout vers 200°, sous 2 mm.; les 102 gr. obtenus sont saponifiés; l'acide, extrait au moyen de l'éther après acidulation, est décomposé en chauffant jusqu'à 190°, puis le produit restant distillé: 75 gr. passent vers 219°, sous 3 mm.; on les cristallise dans l'éther de pétrole et obtient ainsi 47 gr. d'acide fondant à 76—80°; facilement soluble dans le benzène, cet acide est cristallisé dans l'éther de pétrole additionné d'un peu de benzène, puis dans l'eau chaude qui fournit par refroidissement de petites aiguilles plates blanches très brillantes de point de fusion 80—80,5°.

0,1162 gr. subst. ont donné 0,2665 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1006 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Calculé	C 62,61	H 9,56%
	Trouvé	,, 62,55	,, 9,62%

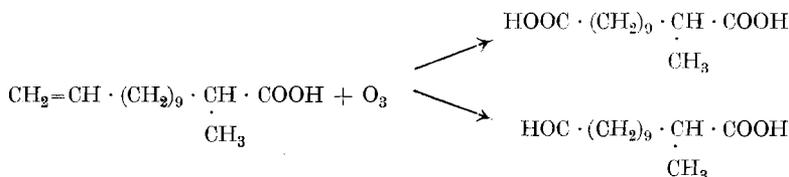
#### Acide 1-méthyl-décane-1,10-dicarbonique.



Cet acide a été préparé par trois méthodes:

- 1° Ozonisation de l'acide  $\alpha$ -méthyl-tridécylénique.
- 2° Réaction de l'éther de l'acide méthyl-malonique sur l'éther de l'acide bromo-décylique.
- 3° Réaction du cyanure de potassium sur le 2,11-dibromo-undécane et saponification du dinitrile formé.

#### I. Ozonisation de l'acide $\alpha$ -méthyl-tridécylénique.



On dirige un courant d'ozone dans 580 gr. d'acide  $\alpha$ -méthyl-tridécylénique dissous dans 5800 gr. de tétrachlorure de carbone, puis

décompose l'ozonide formé, par l'eau tiède, tout en distillant lentement le solvant.

Le nouvel acide bibasique et l'aldéhyde-acide sont retirés du mélange par le carbonate de sodium en solution et mis en liberté par l'acide sulfurique étendu de la solution sodique, d'abord extraite à l'éther; les 563 gr. de produit ainsi obtenu, sont distillés sous 1 mm.:

170—200°	163 gr.	
200—215°	280 gr.	la distillation a lieu surtout
215—280°	18 gr.	vers 210°, c'est l'acide.
résidu	80 gr.	

Les têtes distillant de 170 à 200°, contiennent de l'acide-aldéhyde, qu'on en peut retirer en les agitant avec du bisulfite de sodium; la combinaison qui se précipite, est filtrée, lavée à l'éther, puis décomposée par une solution d'acide oxalique à chaud; on obtient ainsi 45 gr. d'aldéhyde; les parties non combinées au bisulfite, fournissent après redistillation, une certaine quantité d'acide bibasique.

En oxydant 30 gr. de cette semialdéhyde dissous dans 200 gr. d'eau et la quantité de potasse nécessaire, par 18 gr. de permanganate de potassium, on observe que la décoloration a lieu facilement; après filtration du peroxyde de manganèse, on précipite l'acide de sa solution alcaline et obtient 28 gr. d'acide distillant à 210—215°, sous 1 mm. et qui, recristallisé plusieurs fois dans le mélange benzène-éther de pétrole, fond à 76°, c'est-à-dire comme l'acide produit directement.

Ce dernier a été cristallisé dans le même mélange et on retrouve 262 gr. d'acide fondant à 71—73° et

27 gr. d'acide fondant à 67—69°

289 gr. soit environ 50%, sur l'acide méthyl-tridécyénique employé.

En recristallisant quatre fois cet acide dans le mélange benzène-éther de pétrole, il cristallise sous forme de faisceaux de jolies aiguilles blanches fondant à 76—76,5°.

0,1418 gr. subst. ont donné 0,3326 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1265 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C 63,93	H 9,83%
	Trouvé „ 63,97	„ 9,91%

*Ether méthylique:* Liquide de D<sub>15</sub> = 0,966; Eb.<sub>13 mm</sub> = 187—188°

*Ether éthylique:* Liquide de D<sub>15</sub> = 0,940; Eb.<sub>12 mm</sub> = 197°.

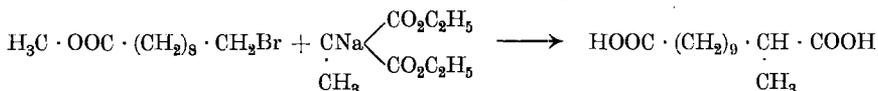
*La semialdéhyde* bout à 184—186°, sous 1 mm.; liquide incolore cristallisant à froid, mais avec un peu de difficulté et s'oxydant facilement à l'air, de telle sorte que le point de fusion du produit cristallisé dans l'éther de pétrole froid, qui est de 40°, baisse peu à peu, si on continue les recristallisations et tombe déjà à 38—39°, après une troisième recristallisation; d'autre part l'analyse de l'aldéhyde a donné 1% de carbone en moins que la quantité théorique, probablement par suite de la présence d'une certaine quantité d'acide, dans le produit analysé.

*Semicarbazone.* Elle est peu soluble dans l'éther froid et cristallise bien dans l'alcool 80° et dans l'éther acétique; F = 129,5—130,5°.

0,1806 gr. subst. ont donné 0,3883 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1552 gr. H<sub>2</sub>O

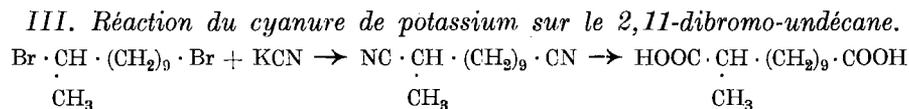
C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Calculé	C 58,95	H 9,47%
	Trouvé	„ 58,64	„ 9,54%

II. Réaction de l'éther de l'acide méthyl-malonique sur l'éther méthylique de l'acide bromo-décyclique.



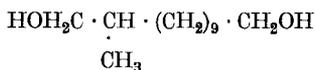
La condensation a eu lieu entre 300 gr. d'éther méthylique de l'acide bromo-décyclique, 200 gr. de méthyl-malonate d'éthyle, 25 gr. de sodium et 50 gr. d'alcool absolu, en solution benzénique, en chauffant ce mélange pendant deux jours sur le bain-marie. Après avoir lavé la solution benzénique à l'eau, et chassé le solvant par distillation, l'éther malonique composé est saponifié par la potasse caustique, puis l'acide mis en liberté et chauffé; le départ d'acide carbonique a lieu surtout entre 150 et 180° et il reste 260 gr. d'acide dicarboxylique brut. On le purifie par transformation en éther méthylique, dont 235 gr. passent à 190—193°, sous 16 mm.

Après saponification de cet éther, l'acide est encore purifié par dissolution dans le carbonate de sodium; remis en liberté, il fond à 70° et se montre, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, identique à l'acide obtenu précédemment par ozonisation de l'acide méthyl-tridécylénique.



Cette réaction a été déjà décrite à propos de l'acide iso-dodécylénique et comme on l'a vu, le rendement en est mauvais. L'acide fondant à 63—64°, est distillé sous 1 mm. et la fraction passant entre 200 et 210°, redistillée puis cristallisée plusieurs fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; le point de fusion est alors à 75—76° et ne subit pas de dépression, si on mélange ce produit avec de l'acide 1-méthyl-décane-1,10-dicarbonique obtenu par une autre méthode.

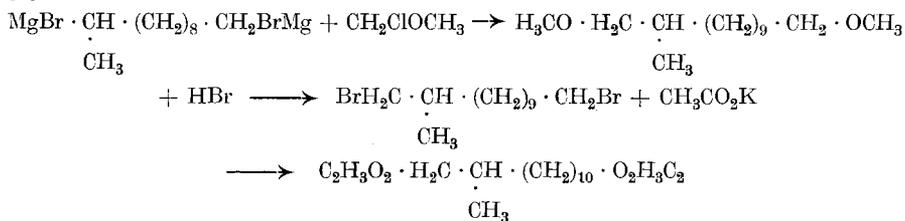
2-Méthyl-dodécane-1,12-diol.



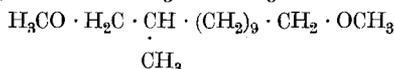
Ce glycol a été préparé suivant deux méthodes:

*Ire Méthode.* La première méthode consiste à faire réagir l'éther chloro-méthylique sur le magnésien du 2,11-dibromo-undécane, avec production du 1,12-diméthoxy-2-méthyl-dodécane; ce dernier par

traitement à l'acide bromhydrique à chaud, donne le dibromure correspondant que l'acétate de potassium transforme en acétate du glycol cherché:



*1,12-Diméthoxy-2-méthyl-dodécane.*



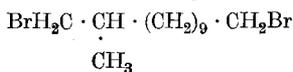
On a employé 700 gr. de 2,11-dibromo-undécane, 110 gr. de magnésium et 358 gr. d'éther chloro-méthylque, en présence d'éther absolu; le magnésium étant bien activé, la dissolution de la plus grande partie du métal se fait assez facilement et la réaction de l'éther chloro-méthylque sur le magnésien, dégage passablement de chaleur. On chauffe encore un peu le mélange à l'ébullition, alors que tout est ajouté, puis on le traite avec de l'eau glacée et extrait le produit avec de l'éther; le solvant chassé, laisse 520 gr. d'une huile qui est distillée sous 16 mm.:

110—155°	54 gr.	
155—175°	224 gr.	la température monte rapidement de 155 à 173°
175—200°	98 gr.	liquide brun de D <sub>15</sub> = 0,935.
résidu	125 gr.	

La portion distillant entre 155 et 175°, mais pour la plus grande partie entre 173 et 175°, est un liquide clair de D<sub>15</sub> = 0,875. Pendant la distillation, il y a départ d'un peu d'acide bromhydrique, ce qui semble indiquer que le magnésium a réagi d'une façon incomplète sur le brome secondaire du dibromo-undécane.

En redistillant les têtes et les queues de la distillation, on obtient encore 25 gr. de produit qui est ajouté au coeur et le tout est refracionné; les 245 gr. de produit distillant entre 156 et 168°, sous 12 mm., doivent être en majeure partie constitués par le dérivé diméthoxylé du méthyl-dodécane, tandis que 17 gr., isolés des têtes et distillant à 77—78° sous 11 mm., sont apparemment du méthoxy-dodécylénol, formé par le départ d'acide bromhydrique.

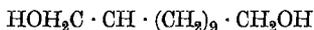
*1,12-Dibromo-2-méthyl-dodécane.*



Ce corps a été préparé par traitement à 170—180° du diméthoxy-méthyl-dodécane, avec l'acide bromhydrique sec; il distille pendant

cette opération, de l'eau, du bromure de méthyle et un peu d'huile. Après distillation et rectification du dibromure, on obtient 195 gr. passant entre 190 et 200°, sous 8 mm. et de  $D_{15} = 1,275$ .

*2-Méthyl-dodécane-1,12-diol.*



Ayant constaté par un essai, que l'ébullition du dibromure précèdent avec un mélange d'acétate de potassium et d'acide acétique, pendant 8 h. ne donnait qu'une réaction très incomplète, on a supprimé l'acide acétique et porté la température jusqu'à 190—200°, pendant 40 h., afin de réaliser la formation du diacétate du glycol; on a employé 25 gr. de dibromure et un poids égal d'acétate de potassium sec.

Le diacétate du glycol est lavé à l'eau, extrait à l'éther et distillé sous 3,5 mm.; il passe d'abord quelques gouttes de têtes, 17 gr. de produit de  $D_{15} = 0,947$ , entre 175 et 177°, puis quelques grammes de queues jusqu'à 210°; les 17 gr. de diacétate sont saponifiés par de la potasse alcoolique et les 11,5 gr. d'huile brune qui en résultent, sont soumis à la distillation: la plus grande partie du produit passe à 176—177°, sous 4 mm.; huile de  $D_{15} = 0,917$ ; point de solidification = + 11°.

0,1444 gr. subst. ont donné 0,3819 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1720 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	Calculé C 72,22	H 12,97%
	Trouvé „ 72,13	„ 13,23%

Ce glycol possède une propriété curieuse: lorsqu'on l'abandonne à lui-même dans un endroit frais, il se transforme spontanément en une masse de cristaux blancs fondant plus haut que le produit primitif; la cristallisation de cette masse dans le benzène, donne des cristaux fondant vers 42°.

*II<sup>me</sup> Méthode.* La réduction des éthers méthylique et éthylique de l'acide 1-méthyl-décane-1,10-dicarbonique fournit facilement le glycol correspondant; en employant par exemple 270 gr. d'éther diméthylique, 405 gr. de sodium et 4200 gr. d'alcool absolu, la réduction reste claire jusqu'à la fin et on obtient environ 55% du rendement théorique en glycol, sans compter les récupérations en acide non réduit, qui sont d'ailleurs assez faibles, dans la réduction des acides méthylés.

Le glycol obtenu par cette deuxième méthode distille à 186—189°, sous 8,5 mm. et à 169—172°, sous 1 mm.; il est un peu plus pur que celui fourni par le premier procédé et cristallise en beaux cristaux incolores fondant à 18°.

Ce glycol offre la même propriété de se transformer spontanément, avec le temps, en un produit de point de fusion différent et les cristaux incolores donnent une masse cristalline blanche; cette transformation peut avoir lieu assez vite, c'est à dire dans l'espace de 24 h.

et même si la température ambiante est un peu au-dessus de celle du point de fusion 18°, si l'on amorce le glycol fondu avec un peu du produit fondant plus haut. Le glycol fondant haut cristallisé plusieurs fois dans le benzène, donne des cristaux de F = 40°.

Par la fusion, le glycol fondant haut redonne le produit de F = 18°.

Ce glycol possédant un atome de carbone asymétrique, il est donc probable qu'il faut attribuer le phénomène qui vient d'être signalé, à une isomérisie optique: le glycol fondant à 18°, serait un mélange des deux isomères droit et gauche, pouvant donner dans certaines conditions un polymère racémique.

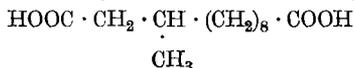
0,1780 gr. subst. ont donné 0,4717 gr. CO<sub>2</sub> et 0,2122 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 72,22	H 12,96%
	Trouvé „ 72,28	„ 13,24%

Le dibromure correspondant à ce glycol a été préparé en dirigeant un courant d'acide bromhydrique dans le glycol chauffé vers 120°, mais le dibromure produit est toujours un peu trop pauvre en brome et la distillation lui fait subir une légère décomposition, accompagnée de dégagement d'un peu d'acide bromhydrique; il est probable, par conséquent, qu'il y a formation d'un composé éthylénique; la densité trop faible du produit confirme cette supposition: D<sub>15</sub> = 1,246.

Le dosage de plusieurs préparations de ce dibromure a donné des résultats accusant de 0,7 à 2,5% de brome en moins que la quantité théorique et un produit distillé a fourni un pourcentage en halogène encore plus faible.

#### Acide 2-méthyl-décane-1,10-dicarbonique.



Cet acide a été déjà préparé par *Komppa*<sup>1)</sup>, qui ne lui a toutefois pas attribué la constitution ci-dessus, mais bien celle de l'acide undécane-dicarbonique normal, ayant cru employer comme point de départ l'éther *ψ*-bromundécyclique, alors qu'il s'agissait sûrement de son isomère: CH<sub>3</sub> · CHBr · (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> · COOR.

Les propriétés de l'acide de *Komppa* ne correspondent aucunement à celles de l'acide brassylique et ce dernier acide ayant été obtenu d'autre part par *Krafft* et *Seldis*<sup>2)</sup>, en employant également l'acide bromo-undécyclique, il en découlait que deux acides ayant 13 atomes de carbone, pouvaient être préparés en opérant la condensation malonique, sur le produit de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide undécylénique ou l'un de ses éthers, ce qui impliquait pour ce produit même, l'existence de deux isomères. Cette présence de deux isomères a été mise en évidence par *Walker* et *Lumsden*<sup>3)</sup>, qui ont pu expliquer ainsi les résultats divergents obtenus par plusieurs chimiste

<sup>1)</sup> B. **34**, 897 (1901).

<sup>3)</sup> Soc., **79**, 1191 (1901).

<sup>2)</sup> B. **33**, 3574 (1901).

et ont indiqué en outre divers procédés de préparation de ces isomères, dont l'un de la formule:  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$ , fond à  $51^\circ$  (acide bromundécyclique de *Nördlinger*<sup>1)</sup> et l'autre de la constitution suivante:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$ , fond à  $35^\circ$  (acide bromundécyclique de *Brunner*<sup>2)</sup>).

L'acide bromé fondant à  $35^\circ$ , a été préparé, pour ces essais, suivant les indications de *W.* et *L.*, en dirigeant de l'acide bromhydrique gazeux dans l'acide undécyclénique fondu, en agitant; l'absorption est forte et on évite une élévation de température, en refroidissant extérieurement le mélange, avec de la glace; dans ces conditions 1000 gr. d'acide undécyclénique ont fourni 500 gr. d'acide bromé recristallisé dans l'éther de pétrole glacé et fondant à  $36^\circ$ .

La condensation malonique a été faite en employant 475 gr. de l'éther méthylique de cet acide bromo-undécyclique, 330 gr. d'éther malonique, 46 gr. de sodium et de l'alcool absolu en excès, qui ont été chauffés en autoclave à  $150^\circ$ , pendant 3 h.; l'éther malonique est distillé et 650 gr. passent jusqu'à  $225^\circ$ , sous 8 mm. en laissant seulement 30 gr. de résidus; une redistillation sous la même pression donne 90 gr. de têtes passant entre  $90$  et  $180^\circ$  et 560 gr. entre  $217$  et  $220^\circ$ , qui sont saponifiées; après mise en liberté de l'acide dimalonique et extraction de celui-ci à l'éther, on le décompose entre  $120$  et  $190^\circ$ ; l'acide dicarboxylique qui en résulte est distillé: 300 gr. distillent entre  $230$  et  $240^\circ$ , sous 8 mm. en laissant 25 gr. de résidu; ces 300 gr. d'acide, cristallisés dans deux parties de benzène donnent 273 gr. de produit pur fondant à  $82^\circ$ .

0,1421 gr. subst. ont donné 0,3315 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1261 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

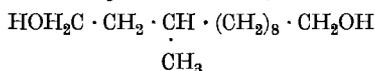
$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Calculé C	63,94	H	9,83%
	Trouvé „	63,63	„	9,86%

Cet acide distille à  $210$ — $211^\circ$  sous 1 mm. et à  $237$ — $238^\circ$  sous 7 mm.

*Ether méthylique:* Eb.  $_{8\text{ mm}}$  =  $175$ — $176^\circ$ ;  $D_{15}$  = 0,975.

*Ether éthylique:* Eb.  $_{8\text{ mm}}$  =  $187$ — $189^\circ$ ;  $D_{15}$  = 0,947.

### 3-Méthyl-dodécane-1, 12-diol.



Liquide incolore épais, ressemblant à de la glycérine, obtenu par réduction de l'éther diméthylique de l'acide précédent, au moyen du sodium et de l'alcool absolu; ce glycol distille sous 8 mm. à  $190$ — $191^\circ$ ;  $D_{15}$  = 0,916.

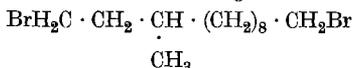
0,1655 gr. subst. ont donné 0,4362 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1925 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Calculé C	72,22	H	12,96%
	Trouvé „	71,88	„	12,93%

<sup>1)</sup> B. **23**, 2357 (1890).

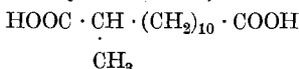
<sup>2)</sup> B. **19**, 2226 (1886).

*1,12-Dibromo-3-méthyl-dodécane.*

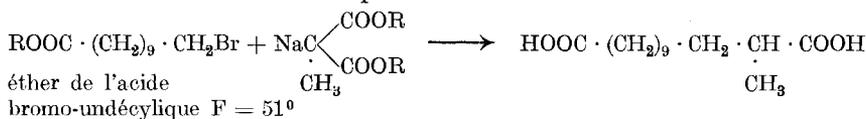


Obtenu en dirigeant un courant d'acide bromhydrique sec sur le glycol correspondant chauffé à 150°. Liquide de  $D_{15} = 1,272$ , distillant à 187,5—189°, sous 7 mm.; l'analyse a donné 45,4% de brome au lieu de 46,78% théoriques.

**Acide 1-méthyl-undécane-1,11-dicarbonique.**



Cet acide a été fourni par la réaction suivante:



La matière première de cette synthèse a été obtenue en suivant les indications de *Walker* et *Lumsden*, c'est à dire en dirigeant de l'acide bromhydrique gazeux dans une solution toluénique refroidie d'acide undécylénique; le rendement en acide bromé a été d'environ 100% du poids de l'acide undécylénique employé. Cet acide bromé donne les éthers suivants:

*Ether méthylique:*  $\text{Eb.}_{8 \text{ mm}} = 164,5^\circ$ ;  $F = 15,8^\circ$ .

*Ether éthylique:*  $\text{Eb.}_{8 \text{ mm}} = 172\text{--}174^\circ$ ; liquide incolore de  $D_{15} = 1,1295$ , se solidifiant vers  $+10^\circ$ .

La condensation malonique a été faite en chauffant 1 h. sur le bain-marie, 765 gr. de méthylmalonate d'éthyle avec un éthylate obtenu au moyen de 96 gr. de sodium granulé, 200 gr. d'alcool absolu et 800 gr. de benzène, puis en ajoutant peu à peu 1220 gr. d'éther bromo-undécyclique; après 10 h. de chauffe à 100°, la réaction est devenue neutre; la distillation de l'éther composé sous 9 mm., donne 1400 gr. de produit passant entre 210 et 225° et présentant un point fixe d'ébullition vers 224°; après saponification de cet éther par la potasse caustique, l'acide est mis en liberté par l'acide chlorhydrique en chauffant, car il y a très facilement précipitation d'un sel acide insoluble difficile à décomposer, puis chauffé comme d'habitude jusqu'à 190°; la décomposition a lieu surtout vers 150° et laisse 940 gr. d'acide bibasique fondant à 64°, qui sont distillés sous 4 mm. et passent vers 220°; par cristallisation dans un mélange de parties égales de benzène et d'éther de pétrole, on obtient 815 gr. d'acide de  $F = 84$  à 85°. Les eaux-mères de cette cristallisation donnent une partie acide et décolorant le brome, restant liquide, qui passe entre 180 et 215°, sous 8 mm., tandis que les parties passant au-dessus, fournissent encore un peu de bon acide.

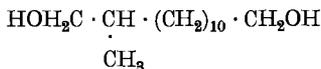
Plusieurs recristallisations dans le mélange indiqué, font monter le point de fusion de l'acide à 87,5—88,5°.

0,1712 gr. subst. ont donné 0,4074 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1561 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C 65,11	H 10,08%
	Trouvé „ 64,90	„ 10,13%

L'éther méthylique de cet acide est un liquide distillant à 185°, sous 9 mm.

*2-Méthyl-tridécano-1,13-diol.*



La réduction de 735 gr. d'éther méthylique de l'acide 1-méthyl-undécane-1,11-dicarbonique, par le même poids de sodium et dix fois plus d'alcool absolu, est assez paresseuse, mais la solution reste presque incolore et tout à fait claire.

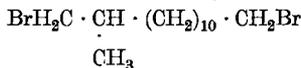
On obtient 380 gr. de glycol passant vers 195°, sous 9 mm. et regagne de l'acide donnant 140 gr. d'éther distillant bien.

Le glycol cristallisé dans du benzène contenant environ 50% d'éther de pétrole donne 355 gr. de cristaux fondant à 46—47°; recristallisé plusieurs fois ce produit fournit des cristaux incolores conservant le même point de fusion.

0,1696 gr. subst. ont donné 0,4528 gr. CO<sub>2</sub> et 0,2015 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 73,04	H 13,04%
	Trouvé „ 72,82	„ 13,20%

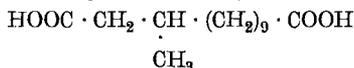
*1,13-Dibromo-2-méthyl-tridécano.*



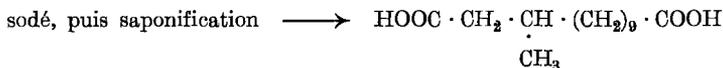
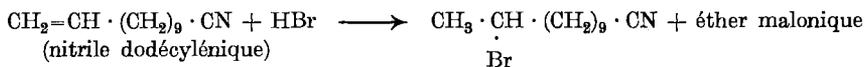
Par traitement du glycol précédent avec l'acide bromhydrique gazeux à 130°; 400 gr. de glycol ont fourni 565 gr. de dibromure passant vers 196°, sous 8 mm.; l'analyse donne toutefois une teneur en brome trop faible, soit 42,38%, au lieu de 44,94% théoriques, par suite de la formation d'un peu de produit éthylénique, comme c'est le cas également, avec les autres glycols  $\alpha$ -méthylés étudiés.

Huile de D<sub>15</sub> = 1,229, se prenant en masse pâteuse par refroidissement avec de la glace; Eb. <sub>9 mm</sub> = 198—200°.

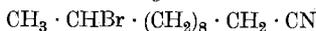
**Acide 2-méthyle-undécane-1,11-dicarbonique.**



Réactions:



*2-Bromo-11-cyano-undécane.*



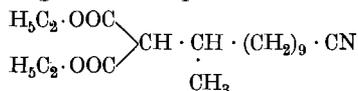
On sature par l'acide bromhydrique, en refroidissant un peu, 700 gr. de nitrile dodécylénique; on laisse pendant la nuit en contact avec l'excès d'acide bromhydrique, reprend au benzène, lave à l'eau puis au carbonate de sodium; le solvant chassé laisse 1000 gr. de bromonitrile; celui-ci ne peut pas être distillé sans décomposition partielle avec départ d'acide bromhydrique, aussi l'employe-t-on sans autre purification; liquide de  $D_{15} = 1,100$ .

0,3336 gr. subst. ont donné 0,2370 gr. AgBr

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NBr}$	Calculé Br 30,75%
	Trouvé „ 30,23%

Une petite partie du bromo-nitrile ayant subi la distillation, avait une  $D_{15} = 1,080$  et seulement 24,6% de brome.

La *condensation malonique* est effectuée sur ce bromo-nitrile en laissant pendant 40 h. sur le bain-marie, 160 gr. de ce produit avec 110 gr. d'éther malonique, 16 gr. de sodium et 200 gr. d'alcool absolu. L'éther malonique est distillé sous 5 mm.; il y a des têtes jusqu'à 210°, composées probablement de nitrile dodécylénique ou plutôt, en grande partie du moins, iso-dodécylénique, formé à côté de la condensation; vers 215°, il passe 130 gr. du composé:



qui redistillé, bout vers 210°, sous 4 mm.

Après saponification de ce produit à la potasse alcoolique, l'acide tribasique qui en résulte est décomposé à la chaleur; l'acide bibasique restant est éthérifié par l'alcool méthylique; l'éther fractionné donne un peu de têtes vers 140°, sous 8 mm. (éther iso-dodécylénique) tandis que l'éther de l'acide bibasique passe à 182—185°;  $D_{15} = 0,958$ ; le rendement est de 90 gr.

L'acide lui-même fond d'abord à 67—68° et après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué et dans le mélange benzène et éther de pétrole, à 68,5—59,5°.

0,1171 gr. subst. ont donné 0,2804 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1051 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	Calculé C 65,11	H 10,08%
	Trouvé „ 65,30	„ 9,97%

*3-Méthyl-tridécane-1,13-diol.*



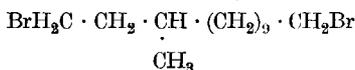
Par réduction de 415 gr. d'éther méthylique de l'acide 2-méthyl-undécane-1,11-dicarbonique par une fois et demie, la quantité de sodium et dix fois la quantité d'alcool absolu, on a obtenu environ 55% du rendement théorique en glycol distillant à 196—197°, sous 8 mm.;

ce glycol est un liquide incolore, très épais, se prenant en cristaux vers  $-8^{\circ}$ ;  $D_{15} = 0,912$ ; il présente la même propriété qui a été signalée à propos du 2-méthyl-dodécane-1,12-diol: au bout de quelques mois, on l'a trouvé transformé en une masse cristalline blanche, qui chauffée lentement, n'a été entièrement fondue qu'à  $24^{\circ}$ .

0,1298 gr. subst. ont donné 0,3496 gr.  $CO_2$  et 0,1549 gr.  $H_2O$

$C_{14}H_{30}O_2$	Calculé C 73,04	H 13,04%
Trouvé „	73,46	„ 13,26%

*1,13-Dibromo-3-méthyl-tridécane.*

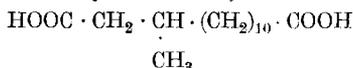


Obtenu en traitant le glycol ci-dessus par l'acide bromhydrique gazeux à  $110-120^{\circ}$ ; 200 gr. de glycol ont fourni près de 300 gr. de dibromure brut distillant sans décomposition, à la même température que le glycol, à peu près; liquide de  $D_{15} = 1,241$ .

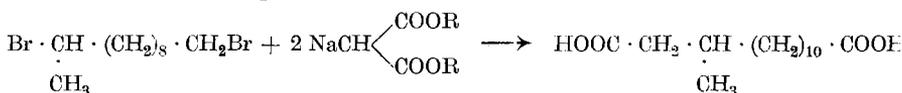
0,3620 gr. subst. ont donné 0,3810 gr. AgBr

$C_{14}H_{28}Br_2$	Calculé Br 44,94%
Trouvé „	44,79%

**Acide 2-méthyl-dodécane-1,12-dicarbonique.**



Cet acide a été préparé par condensation du 2,11-dibromo-undécane avec l'éther malonique sodé:



On a chauffé en autoclave à  $150^{\circ}$ , pendant 3 h., 1000 gr. de dibromure, avec 1070 gr. d'éther malonique, dont on a fait le dérivé sodé en le mélangeant avec une solution de 146,5 gr. de sodium dans un excès d'alcool absolu; l'éther dimalonique est saponifié, extrait à l'éther après acidulation du mélange, puis chauffé peu à peu de  $100$  à  $190^{\circ}$ . Les 850 gr. d'acide dicarboxylique restant après le départ de l'acide carbonique, sont éthérifiés au moyen de l'alcool méthylique, en présence d'un peu d'acide sulfurique; l'éther diméthylique est distillé puis saponifié; le produit de la saponification est lui-même distillé et fournit 620 gr d'acide encore impur, contenant surtout comme impureté de l'acide tridécylénique, en grande partie iso, formé par la réaction alcaline sur le brome secondaire, avec production d'une double liaison. L'enlèvement de ces impuretés peut du reste avoir lieu assez facilement par traitement au benzène.

L'acide 2-méthyl-dodécane-1,12-dicarbonique recristallisé plusieurs fois dans l'alcool étendu, présente un point de fusion fixe à  $75,2^{\circ}$ ; il est facilement soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène bouillant

mais peu à froid, très peu soluble dans l'éther de pétrole; il distille à 239—241°, sous 4 mm.

Le rendement est d'environ 35%, sur le poids du dibromure de départ.

0,1423 gr. subst. ont donné 0,3452 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1345 gr. H<sub>2</sub>O

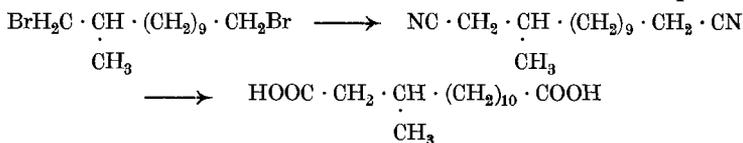
C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	Calculé	C 66,18	H 10,30%
	Trouvé	„ 66,16	„ 10,50%

*Ether diméthylrique*: Liquide de D<sub>15</sub> = 0,957; Eb.<sub>9mm</sub> = 194—196°.

*Ether diéthylrique*: Huile de D<sub>15</sub> = 0,938; Eb.<sub>9mm</sub> = 205—207°.

*Contrôle de la constitution de cet acide.*

Le mode de préparation de cet acide pouvant prêter à quelque doute sur la constitution du produit obtenu, nous avons cherché une autre manière de le faire, en employant une méthode et une matière première tout à fait sûres; la méthode suivante a été adoptée:



*Dinitrile de l'acide 2-méthyl-dodécane-1,12-dicarbonique.*

Le 1,12-dibromo-2-méthyl-dodécane préparé à partir du 2-méthyl-dodécane-1,12-diol, obtenu lui-même par réduction d'un éther de l'acide 1-méthyl-décane-1,10-dicarbonique, dont la constitution est certaine a été traité en solution alcoolique par du cyanure de potassium, pendant trois jours, sur le bain-marie. Le point d'ébullition de ce dinitrile est à 229—232°, sous 16 mm.; D<sub>15</sub> = 0,901.

L'analyse de ce dinitrile donne un résultat un peu trop faible en carbone, indiquant par là une impureté provenant évidemment de l'imperfection du dibromure employé.

*Saponification de ce dinitrile.* On chauffe pendant 12 h. sur le bain-marie:

87 gr. dinitrile  
 435 gr. acide sulfurique conc.  
 435 gr. alcool méthylique

et après avoir chassé l'alcool, on lave le produit à l'eau puis avec une solution de carbonate de sodium qui enlève 12 gr. qu'on soumet encore une fois au même traitement.

L'éther obtenu ne contient plus d'azote et 72 gr. distillent à 208—215° sous 17 mm., en laissant 12 gr. de résidus.

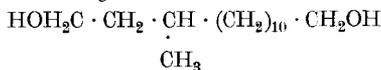
Après saponification de l'éther, l'acide est mis en liberté et purifié par extraction de sa solution dans le carbonate de sodium, au moyen de l'éther; on le cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis par cristallisations dans l'acide acétique, dans l'alcool et dans l'éther acétique, on finit par l'obtenir au même point de fusion

que l'acide préparé par la première méthode et le mélange des deux préparations fond également à la même température.

Dans les eaux-mères des cristallisations se trouvent d'autres acides qui n'ont pas été étudiés et qui proviennent des impuretés du dibromure de départ, particulièrement d'un bromure éthylénique.

La réduction de l'éther diméthylrique de l'acide préparé par cette deuxième méthode, fournit le même glycol, distillant à 204—205° sous 8 mm. et fondant à +17°, que celui obtenu par l'autre acide et l'identité de ces deux acides est donc complète.

*3-Méthyl-tétradécane-1,14-diol.*

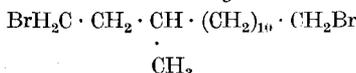


Obtenu par réduction de l'éther diméthylrique de l'acide 2-méthyl dodécane-1,12-dicarbonique, préparé à partir du dibromure dérivant de l'alcool undécylénique, par la méthode de *Bouveault*; le glycol est extrait à l'éther; c'est un liquide épais, incolore, se prenant en une masse blanche, semblable à de la paraffine, si on le refroidit un peu vite et en lamelles incolores, si le refroidissement est lent; point de fusion = +17°; Eb. 8 mm = 204—205°; D<sub>20</sub> = 0,909.

0,1639 gr. subst. ont donné 0,4415 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1932 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 73,77	H 13,11%
	Trouvé „ 73,47	„ 13,10%

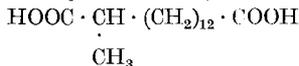
*1,14-Dibromo-3-méthyl-tétradécane.*



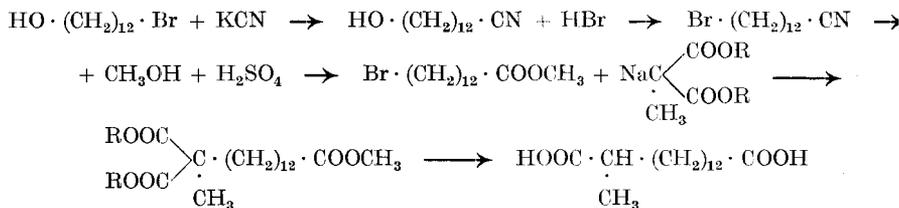
Par saturation à 130—150° du glycol par l'acide bromhydrique rendement environ 85% de la théorie: liquide de D<sub>15</sub> = 1,218 fondant vers 8°; Eb. 8 mm = 207—208°; peu soluble dans l'alcool.

Une analyse a donné 42,2% de brome au lieu de 43,2 théoriques

**Acide 1-méthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.**



Cet acide peut être préparé par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous avons choisi celle qui nous a paru la plus simple et qui comporte les réactions suivantes:



*Monobromhydrine du dodécane-1,12-diol.*

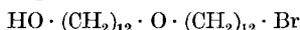
Préparée par la bromuration incomplète du dodéca-méthylène-glycol par le passage d'acide bromhydrique gazeux dans la solution froide du glycol dans cinq fois plus d'éther et en laissant deux jours en contact avec l'excès d'acide bromhydrique; il y a dans ces conditions déjà production de dibromure et il reste cependant du glycol inaltéré; après avoir lavé à l'eau et chassé l'éther par distillation, on reprend le tout avec un grand excès d'éther de pétrole; en refroidissant avec de la glace, le glycol est précipité et on le sépare par filtration; étant parti de 600 gr. de glycol, on retrouve ainsi 380 gr. inattaqués, tandis que le solvant laisse par distillation 300 gr. d'un mélange de bromhydrine et de dibromure du glycol.

Ce procédé donnant un rendement laissant à désirer, on a essayé d'autres moyens pour se procurer la bromhydrine.

En chauffant par exemple pendant deux jours sur le bain-marie, le glycol avec de l'acide bromhydrique à 60%, en excès de 50% sur la quantité théorique devant suffire au remplacement d'un hydroxyle par le brome et en opérant comme ci-dessus quant au traitement subséquent, le rendement a été à peu près le même, soit 200 gr. du mélange bromhydrine et dibromure du glycol, sur 380 gr. de glycol employé.

Les 500 gr. de ce mélange obtenus dans ces deux essais ont été distillés: 340 gr. passent à 170—180°, sous 8 mm., tandis qu'il reste 150 gr. indistillables, cristallisant bien dans l'alcool et donnant après plusieurs recristallisations des cristaux blancs fondant à 55°; en traitant ces cristaux à 150° par l'acide bromhydrique sec, il y a production de 130 gr. de 1,12-dibromo-dodécane fondant à 36°.

Le dosage de brome de ces cristaux donne 17,12%, au lieu de 18,81% théoriques, correspondant à l'éther bromé:



qui doit probablement se produire pendant la distillation, entre deux molécules de bromhydrine, par la réaction:



La bromhydrine a été séparée du dibromure du glycol dans les 340 gr. distillés, au moyen de sa combinaison avec le chlorure de calcium calciné, et on a obtenu ainsi 140 gr. de bromhydrine pure.

Des essais, dans le but de préparer la bromhydrine, en partant du dibromure, ont été infructueux, par contre on a pu réaliser un rendement un peu meilleur que par la bromuration directe du glycol, en traitant le monoacétate de celui-ci par l'acide bromhydrique et en éliminant ensuite le groupe acétyle du bromo-acétate du glycol, par saponification modérée.

En acétylant par exemple 100 gr. de glycol avec 25% d'anhydride acétique en excès, et un peu d'acétate de sodium, en chauffant le mélange

pendant 24 h. sur le bain-marie, on obtient après lavage, éloignement d'un peu de glycol inaltéré par dissolution du produit dans l'éther de pétrole et enfin par traitement au chlorure de calcium: 70 gr. de mono-acétate combinés et 25 gr. de diacétate, comme résidu.

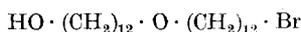
Ce monoacétate, qui distille vers 185°, sous 8 mm., est traité par l'acide bromhydrique sec à 130° et fournit 76 gr. de bromo-acétate deux fois distillé; Eb.<sub>3,5 mm</sub> = 160—161°; D<sub>15</sub> = 1,083.

Le dosage de brome donne toutefois un résultat un peu trop faible, soit 24,61%, au lieu de 26,05% théoriques, probablement par suite de la présence d'un peu de diacétate dans le monoacétate, résultant d'une insuffisance de lavage de la combinaison chlorocalcique de ce dernier.

La bromhydrine est obtenue par saponification de ce bromo-acétate par la quantité théorique de potasse caustique dissoute dans dix fois son poids d'alcool absolu, en laissant plusieurs jours en contact, en agitant à froid; après avoir chassé l'alcool, on enlève le glycol qui s'est reformé, par traitement à l'éther de pétrole, puis purifie la bromhydrine restante par sa combinaison chlorocalcique. Rendement 50 gr., soit 50% sur le glycol de départ. Elle distille à 155—156°, sous 4 mm., se prend en masse vers 25°, et après plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu, elle fond nettement à 28,6°.

0,200 gr. subst.	ont donné	0,1401 gr. AgBr
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OBr	Calculé Br	29,86%
	Trouvé „	30,18%

A la distillation, elle a laissé le même résidu déjà obtenu en distillant la bromhydrine brute, et fondant à 55°, soit l'éther bromé:



*Oxy-nitrile.*



On chauffe 4 jours sur le bain-marie:

230 gr. bromhydrine du dodéca-méthylène-glycol
62 gr. cyanure de potassium
62 gr. eau et 460 gr. alcool

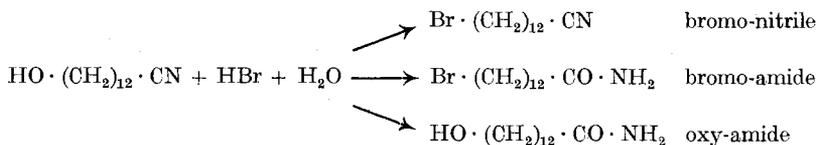
Ayant constaté après deux jours la présence d'un peu d'huile inattaquée, au fond du ballon, on a ajouté encore 20 gr. de cyanure de potassium. Cet oxy-nitrile distille à 173—175°, sous 4 mm. et se prend en masse à 23—24°; il est très soluble dans l'alcool, soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole; obtenu 152 gr. de produit distillé.

*Bromo-nitrile et éther bromo-tridécyclique.*



On traite l'oxy-nitrile par l'acide bromhydrique gazeux à 130°; l'action de l'acide bromhydrique, en présence de l'eau formée par le

remplacement de l'hydroxyle par le brome, est complexe et fournit plusieurs produits:



L'amide se sépare déjà, en partie, pendant le passage de l'acide bromhydrique et on finit de l'enlever du produit par traitements à l'éther de pétrole et à l'alcool et par distillations répétées.

Le bromo-nitrile, saponifié par cinq fois son poids d'alcool méthylique, contenant 50% d'acide sulfurique concentré, en chauffant 10 h. au bain-marie, donne l'éther bromo-tridécyclique, distillant à 174—179°, sous 4 mm.;  $D_{15} = 1,090$ .

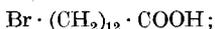
0,2320 gr. subst.	ont donné	0,1464 gr. AgBr
$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br}$	Calculé Br	26,05%
	Trouvé „	26,85%

Le produit qui a été séparé du bromo-nitrile est un mélange de bromo-amide et d'oxy-amide; en le traitant par l'éther de pétrole, bouillant et laissant refroidir, la plus grande partie de l'oxy-amide cristallise et le solvant distillé, laisse un corps plus lourd que l'eau, cristallisant à froid et fondant après avoir été recristallisé dans l'alcool, à 42—43°; le dosage de brome correspond à celui de la bromo-amide:

0,1887 gr. subst.	ont donné	0,1205 gr. AgBr
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{ONBr}$	Calculé Br	27,39%
	Trouvé „	27,18%

Ce corps chauffé avec le mélange acide sulfurique et alcool méthylique, fournit également l'éther bromo-tridécyclique, distillant vers 175°, sous 4 mm.

L'oxy-amide (non analysée) fond à 82—84°; traitée par l'acide bromhydrique à 130°, elle donne un produit soluble dans le carbonate de sodium et plus lourd que l'eau qui doit être l'acide bromo-tridécyclique:



éthérifié, cet acide donne en effet aussi, de l'éther bromo-tridécyclique.

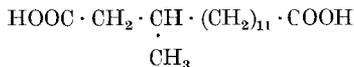
#### *Acide 1-méthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.*

La condensation de l'éther bromo-tridécyclique avec l'éther méthyl-malonique a été effectuée dans le benzène et avec de l'éthylate sec; l'acide malonique mis en liberté après saponification, cristallise; on le chauffe jusqu'à 190° et l'acide dicarboxylique restant est purifié par dissolution dans le carbonate de sodium, et extraction de la solution obtenue; on en fait également l'éther diméthylque:  $\text{Eb.}_{5 \text{ mm}} = 193\text{—}195^\circ$ ;  $D_{15} = 0,941$ .

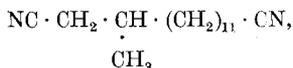
Saponifié, cet éther fournit un acide fondant à 87° et distillant vers 228—230°, sous 4 mm.; plusieurs recristallisations dans le benzène, mélangé à l'éther de pétrole, font monter le point de fusion à 93,5—94,5°, où il reste constant.

0,1537 gr. subst. ont donné 0,3770 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1494 gr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{30}O_4$     Calculé C 67,13    H 10,49%  
                   Trouvé „ 66,90        „ 10,80%

**Acide 2-méthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.**

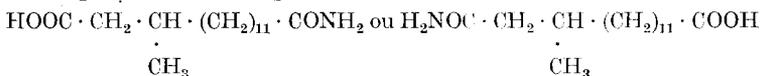


Le dinitrile de cet acide:



a été préparé à partir du 1,13-dibromo-2-méthyl-tridécane, déjà décrit, par l'action du cyanure de potassium. En employant 530 gr. de dibromure, 230 gr. de cyanure, 250 gr. d'eau et 1500 gr. d'alcool, et faisant bouillir ce mélange pendant 3 jours, on a obtenu 360 gr. de dinitrile passant à 227°, sous 9 mm. à la deuxième distillation;  $D_{15} = 0,908$ .

La saponification de ce dinitrile a été effectuée sur 320 gr. de produit, au moyen de 180 gr. de potasse caustique, 500 gr. d'alcool et 180 gr. d'eau, en chauffant le tout pendant deux jours, sur le bain-marie; mis en liberté, l'acide devient solide et, repris par du benzène chaud, fournit une solution qui laisse déposer des cristaux fondant à 109°, et après recristallisation dans le benzène à 110—111°; l'analyse a montré qu'on était en présence d'un acide-amide:



et que par conséquent la saponification avait été incomplète.

0,1373 gr. subst. ont donné 0,3381 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1347 gr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{31}O_3N$     Calculé C 67,37    H 10,88%  
                   Trouvé „ 67,16        „ 10,90%

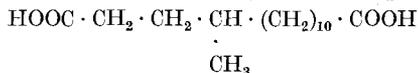
On a retraité à la potasse alcoolique le produit pendant trois jours encore, puis un jour à 150° et un jour à 190°, en autoclave; cette fois, l'acide qui ne contenait plus d'azote, a été distillé et purifié encore par la rectification de son éther diméthylque distillant à 203—204°, sous 8 mm.;  $D_{15} = 0,950$ .

L'acide lui-même distille à 215—220°, vers 1 mm., fond d'abord à 68—69°, et après de nombreuses recristallisations dans divers solvants à 76—77°; cet acide présente la particularité curieuse de fondre plus de 10° plus bas, une fois qu'il a été fondu une première fois; après un certain temps cependant, l'acide reprend son point de fusion primitif, soit 76—77°. Ce phénomène, déjà signalé par

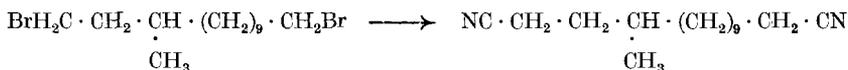
M. le Prof. *L. Ruzicka*<sup>1)</sup>, doit probablement être rapproché de ceux du même genre mentionnés dans le présent mémoire (voir: 2-méthyl-dodécane-1,12-diol, 3-méthyl-tridécane-1,13-diol, éther diméthylque de l'acide 1-méthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique):

0,1227 gr. subst. ont donné 0,3022 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1185 gr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{30}O_4$     Calculé C 67,13    H 10,49%  
                   Trouvé „ 67,17        „ 10,73%

**Acide 3-méthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.**



Le dinitrile de cet acide a été préparé en faisant réagir le cyanure de potassium sur le 1,13-dibromo-3-méthyl-tridécane:



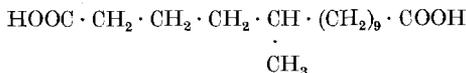
Liquide incolore, peu odorant, obtenu avec un rendement de 94% de la théorie, en produit distillé passant à 177—178°, sous 3 mm.; D<sub>15</sub> = 0,905.

0,1636 gr. subst. ont donné 0,4624 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1683 gr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{28}N_2$     Calculé C 77,40    H 11,30%  
                   Trouvé „ 77,08        „ 11,43%

On a constaté que ce dinitrile est difficile à saponifier et après l'avoir fait bouillir avec un assez grand excès de potasse alcoolique pendant deux jours, on s'est aperçu que la saponification était loin d'être terminée et on a dû pour la finir, chauffer le mélange en autoclave à 140°; l'acide purifié d'abord par dissolution dans le carbonate de sodium, a été distillé: il passe sous 3 mm. à 226—227°. En partant de 169 gr. de dinitrile, on a obtenu 123 gr. d'acide fondant à 68—68,4°; ce produit, recristallisé plusieurs fois dans le mélange benzène et éther de pétrole, présente alors un point de fusion stable à 69—69,6°.

0,1324 gr. subst. ont donné 0,3244 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1300 gr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{30}O_4$     Calculé C 67,13    H 10,49%  
                   Trouvé „ 66,82        „ 10,90%

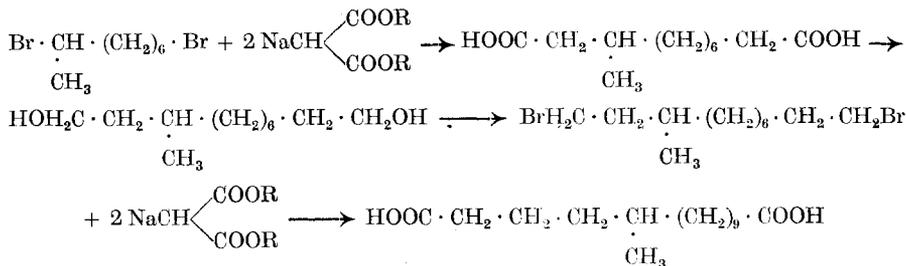
**Acide 4-méthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.**



En collaboration avec M. *Max Stoll*.

On est parti pour la préparation de cet acide du 2,8-dibromo-octane, dont le mode d'obtention sera décrit ultérieurement et le chemin suivi a été indiqué ci-dessous:

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 1013 (1926).

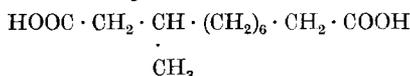


Le 2,8-dibromo-octane employé pour ces condensations distillait à 133—138°, sous 15 mm. à la première distillation et après rectification et enlèvement d'un peu de têtes, à 137—138°;  $D_{15} = 1,449$ .

0,3090 gr. subst. ont donné 0,4255 gr. AgBr

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_2$	Calculé Br 58,82%
Trouvé „	58,59%

*Acide 2-méthyl-nonane-1,9-dicarbonique.*



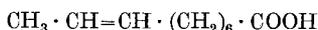
*Acide décylénique (iso)*

La double condensation malonique a été faite sur 1700 gr. de dibromo-octane, 1700 gr. de malonate de méthyle, 287 gr. de sodium et 3 Kos d'alcool, en chauffant pendant 3 jours sur le bain-marie; l'examen du produit a montré que la condensation n'avait eu lieu qu'à moitié, probablement sur un des côtés du dibromure et on a chauffé alors de nouveau le tout en autoclave, à 180°, pendant 20 h.; le produit ne contient plus de brome.

Le traitement a été effectué comme d'habitude et après le départ d'acide carbonique, l'acide restant a été transformé en éther méthylique qui a été soumis à la distillation; on a séparé de cette manière un éther de l'acide décylénique, résultant de l'action de l'agent alcalin sur le brome secondaire et l'éther diméthylique de l'acide cherché, passant sous 15 mm. à 174—178°;  $D_{15} = 0,955$ .

L'éther de ce dernier acide est saponifié, et l'acide après purification par dissolution dans le carbonate de sodium et extraction de la solution du sel sodique, est, après avoir été remis en liberté, soumis à des extractions à l'éther de pétrole à chaud, puis enfin distillé: il passe à 210—215°, sous 5 mm., mais ne cristallise pas bien et revient facilement de ses solutions, en huile; le point de fusion pris sur l'acide qui s'est solidifié en masse, au bout d'un certain temps, est à 40—42°, mais ce point de fusion ne représente sûrement pas celui de l'acide tout à fait pur. Cet acide n'a pas été purifié plus loin et a été employé tel quel pour la préparation de l'éther méthylique, devant servir à la fabrication du glycol.

L'acide décylénique obtenu accessoirement dans cette condensation malonique, doit être, d'après l'expérience acquise dans des réactions analogues<sup>1)</sup>, l'acide iso:

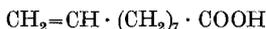


Cet acide décylénique iso, du moins pour la plus grande partie, est un liquide incolore de  $D_{15} = 0,930$ , distillant après plusieurs rectifications à  $155-157^\circ$ , sous 14 mm. et fondant d'une manière assez vague entre  $-6$  et  $0^\circ$ ; odeur grasse rappelant un peu le beurre.

0,1208 gr. subst. ont donné 0,3116 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1172 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	Calculé C 70,59	H 10,59%
	Trouvé „ 70,35	„ 10,78%

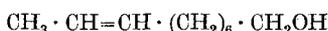
Signalons que *Ad. Grun* et *Th. Wirth*<sup>2)</sup> ont découvert l'acide décylénique ordinaire:



dans le beurre et qu'ils l'ont reproduit synthétiquement.

L'*éther méthylique de l'acide iso-décylénique* est un liquide de  $D_{15} = 0,896$ , d'odeur assez forte et agréable de  $\text{Eb.}_{20 \text{ mm}} = 121-123^\circ$ .

*Alcool iso-décylénique*:



Par réduction de 27 gr. d'éther méthylique de l'acide iso-décylénique, dissous dans 130 gr. d'alcool absolu, par 14 gr. de sodium, avec un rendement en alcool brut de 83% de la théorie; distillé sous 18 mm., l'alcool passe presque entièrement à  $123-125^\circ$ ; liquide de  $D_{15} = 0,853$ , à odeur rappelant les autres alcools gras voisins.

*Son acétate* est un liquide incolore de  $D_{15} = 0,887$  et de  $\text{Eb.}_{15 \text{ mm}} = 126-127^\circ$ .

### *3-Méthyl-undécane-1,11-diol.*



La réduction de 250 gr. d'éther diméthylique de l'acide 2-méthyl-nonane-1,9-dicarbonique par la méthode de *Bouveault* a donné 50% en glycol; celui-ci est un liquide très épais distillant à  $192-195^\circ$ , sous 15 mm. et de  $D_{15} = 0,923$ .

### *1,11-Dibromo-3-méthyl-undécane.*



Par l'action de l'acide bromhydrique sec sur le glycol précédent chauffé à  $130^\circ$ . Liquide incolore de  $D_{15} = 1,297$ , passant à la distillation sans décomposition, à  $185-188^\circ$ , sous 15 mm.;  $D_{15} = 1,297$ .

0,3139 gr. subst. ont donné 0,3575 gr. AgBr

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_2$	Calculé Br 48,78%
	Trouvé „ 48,44%

<sup>1)</sup> *Helv.* **9**, 1074 (1926) et **10**, 113 (1927).

<sup>2)</sup> *B.* **55**, 2197 et 2206 (1922).

*Acide 4-méthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.*

La condensation malonique a été faite en employant 160 gr. du dibromure ci-dessus, 141 gr. de malonate de méthyle, 23 gr. de sodium et un excès d'alcool absolu, en chauffant ce mélange pendant 15 h. au bain-marie, temps au bout duquel la réaction n'était plus alcaline et le produit ne contenait plus de brome.

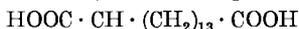
L'éther malonique composé a été saponifié directement et l'acide mis en liberté, chauffé comme d'habitude; après le départ d'acide carbonique, on trouve 130 gr. d'acide dicarboxylique brut, qui est transformé en éther méthylique; ce dernier, distillé, passe vers 205—210°, sous 14 mm., à une première distillation, puis après rectification à 210—215°, sous la même pression.

L'acide obtenu par saponification de cet éther, est purifié par dissolution dans le carbonate de sodium et extraction de la solution; remis en liberté, il cristallise et fond à 55—56°, après une cristallisation dans l'éther de pétrole contenant un peu de benzène. On le distille: Eb. <sub>2,5 mm</sub> = 229—230° (un peu de résidu) et le recristallise de nombreuses fois dans divers solvants; son point de fusion monte alors à 60—61°.

0,1729 gr. subst. ont donné 0,4264 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1631 gr. H<sub>2</sub>O

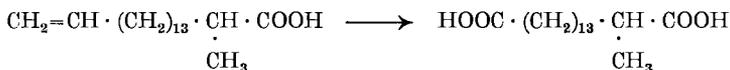
C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C 67,13	H 10,49%
	Trouvé „ 67,26	„ 10,48%

**Acide 1-méthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique ou α-méthyl-thapsique.**



Plusieurs méthodes ayant comme objectif la préparation de cet acide, ayant été essayées sans succès, ne seront donc pas mentionnées, afin de ne pas allonger inutilement ce mémoire et nous nous en tiendrons à la description des trois procédés, qui ont conduit au résultat cherché.

*Ire Méthode.* Elle consiste à oxyder l'acide α-méthyl-heptadécylénique, soit par le permanganate, soit par l'ozone, de manière à le couper à sa liaison éthylénique:



*Oxydation permanganique:* On oxyde 68 gr. d'acide α-méthyl-heptadécylénique dissous dans la quantité nécessaire de carbonate de sodium en solution aqueuse, en agitant avec une solution à 4% de 130 gr. de permanganate de potassium, qui est ajoutée peu à peu; les  $\frac{3}{4}$  du permanganate sont décolorés déjà à froid et le reste, en chauffant le mélange sur le bain-marie; si l'on ajoute davantage d'oxydant, soit encore 26 gr. de permanganate, celui-ci continue

à être mangé. On filtre, concentre la solution à un litre environ et met l'acide organique en liberté par l'acide chlorhydrique; il se précipite huileux à chaud, mais se prend par refroidissement. On le retire par l'éther dans lequel il est facilement soluble et obtient ainsi 65,5 gr. d'acide brut qu'un traitement à l'éther de pétrole débarrasse d'un peu d'une impureté huileuse; la partie insoluble dans l'éther de pétrole fournit, chauffée avec de l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique, 53,5 gr. d'éther diméthylique passant vers 200°, sous 3 mm. L'acide résultant de cet éther rectifié, est purifié par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool à 75%; on obtient alors des paillettes fondant à 82—83°, que quatre autres recristallisations semblables amènent au point de fusion de 88,5—89°.

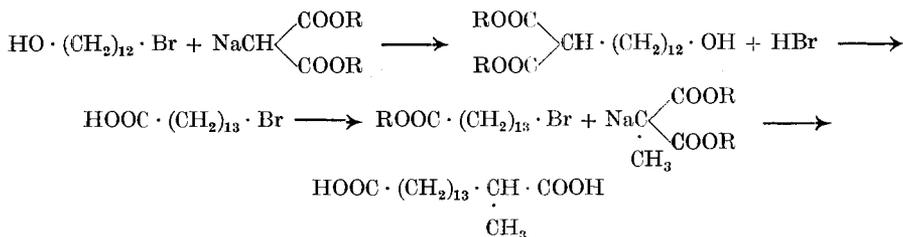
*Oxydation par l'ozone:* On soumet à un courant d'ozone 60 gr. d'acide  $\alpha$ -méthyl-heptadécylénique dissous dans 600 gr. de tétrachlorure de carbone. Après décomposition de l'ozonide et purification par dissolution dans une solution de carbonate de sodium, on obtient 60 gr. d'acide brut qui sont transformés en éther diméthylique, passant après rectification à 172—180° (surtout 172—175°), sous 1 mm. environ; l'acide provenant de la saponification de cet éther, est purifié comme celui préparé par oxydation permanganique, et fond au même point, après plusieurs cristallisations.

0,1277 gr. subst. ont donné 0,3172 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1233 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C 68,00	H 10,66%
Trouvé „	67,74	„ 10,73%

L'acide  $\alpha$ -méthyl-thapsique distille à 223—225°, sous 0,2 mm. environ; recristallisé encore dans l'éther acétique contenant un peu d'éther de pétrole, il donne des cristaux de F = 89—90°. Son *éther diméthylique* est un liquide incolore de D<sub>15</sub> = 0,9465, qui, refroidi dans de la glace, se prend en une masse fondant à 3—4°; si on l'abandonne cependant un certain temps, à la température du laboratoire, il se solidifie de lui-même en une combinaison cristalline blanche, fondant alors à 19—21°; cette formation peut aussi être très rapide: lorsqu'on refroidit lentement par exemple l'éther, on voit vers la température de 2 à 3°, des cristaux se former, puis subitement le tout se prend en masse en même temps que la température monte à 19°; la prise en masse a lieu en quelques heures, à la température ordinaire, lorsqu'on amorce l'éther avec un peu de la combinaison fondant haut. Des faits du même genre ont été déjà signalés dans ce mémoire, particulièrement pour le 2-méthyl-dodécane-1,12-diol. L'éther employé pour ces essais distillait à 210—213°, sous 8 mm.

*II<sup>me</sup> Méthode.* On est parti de la monobromhydrine du dodécaméthylène-glycol, décrite précédemment, et on a suivi le chemin indiqué ci-dessous:



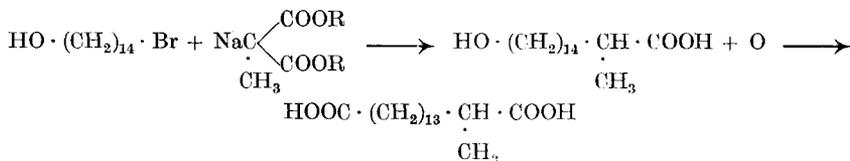
On avait espéré pouvoir bromer l'éther composé résultant de la condensation de la bromhydrine et de l'éther malonique sodé, sans provoquer une décomposition de ce produit et éviter ainsi la formation de produits de condensation de l'acide oxy-myristique, mais cet espoir ne s'est pas réalisé et on a constaté pendant le passage de l'acide bromhydrique, la production d'eau, de bromure d'éthyle et d'acide carbonique; l'examen des produits de la réaction a indiqué que l'éther malonique composé avait été saponifié avec départ d'acide carbonique et qu'on avait obtenu de l'acide bromo-myristique et une cire résultant de l'action de la chaleur sur l'acide oxy-myristique.

La cire est saponifiée et soumise à l'action de l'acide bromhydrique, de préférence après étherification, mais il faut constater que toute l'opération ne fournit pas un bon rendement en acide bromo-myristique et que cette partie du procédé influence très défavorablement le rendement final.

Les produits intermédiaires de cette méthode n'ayant pas été purifiés pour l'analyse, nous nous contenterons d'indiquer que le résultat est le même que pour la première méthode et que l'acide  $\alpha$ -méthylthapsique obtenu, mélangé avec celui déjà décrit, ne provoque pas de dépression au point de fusion.

### III<sup>me</sup> Méthode.

Le principe de cette troisième méthode est le suivant:



### Monobromhydrine du tétradéca-méthylène-glycol.



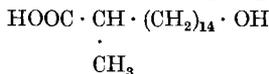
Elle a été préparée par l'introduction d'acide bromhydrique sec dans du glycol pulvérisé dissous et en partie tenu en suspension dans trois fois son poids d'éther; le glycol finit par entrer entièrement en solution et à ce moment on a arrêté, l'addition d'acide bromhydrique le traitement subséquent a été fait comme pour la préparation de la bromhydrine du dodéca-méthylène-glycol. Cette bromhydrine distille

à 192—195°, sous 12 mm. et possède une  $D_{35} = 1,123$ ; cristallisée dans l'alcool elle présente le  $F = 46,4^{\circ}$ .

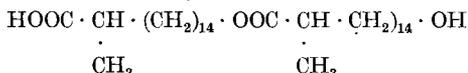
0,1738 gr. subst. ont donné 0,1102 gr. AgBr

$C_{14}H_{29}OBr$     Calculé Br 27,31%  
 Trouvé „ 26,99%

*Acide  $\alpha$ -méthyl-junipérique.*



La condensation entre la monobromhydrine et l'éther de l'acide méthyl-malonique a été faite comme d'habitude et après 6 h. sur le bain-marie la solution était devenue neutre; l'échauffement nécessaire à la décomposition de l'acide malonique, transforme, comme on pouvait s'y attendre, l'acide méthyl-junipérique formé en un éther, semblant correspondre, d'après la titration, à la formule:



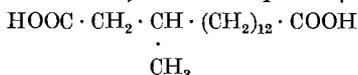
et qui, saponifié par la potasse alcoolique, fournit par acidulation de la solution alcaline, l'acide méthyl-junipérique, fondant à 61° et après deux recristallisations dans le benzène à 62—63°.

0,1016 gr. subst. ont donné 0,2642 gr.  $CO_2$  et 0,1071 gr.  $H_2O$

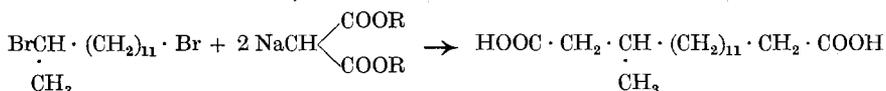
$C_{17}H_{34}O_3$     Calculé C 71,33    H 11,89%  
 Trouvé „ 70,92    „ 11,71%

L'oxydation de cet acide méthyl-junipérique par l'acide chromique en solution acétique, fournit l'acide méthyl-thapsique à l'état impur; mais qui, purifié convenablement, ne donne pas de dépression au point de fusion, par son mélange avec l'acide préparé par la première méthode

**Acide 2-méthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique ou  $\beta$ -méthyl-thapsique.**



A été préparé par condensation malonique pratiquée sur les deux atomes de brome du 2,13-dibromo-tridécane:



Les proportions suivantes ont été employées: 400 gr. de 2,13 dibromo-tridécane, 385 gr. d'éther malonique, 54 gr. de sodium e 550 gr. d'alcool absolu, qu'on chauffe pendant 30 h. sur le bain-marie L'éther malonique distillant vers 270°, sous 3 mm., mais mal, on préfère le saponifier directement, puis l'acide est décomposé par la chaleur ce qui laisse 343 gr. d'acide bibasique brut, qui sont éthérifiés par l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique; l'éther est soumis à la distillation fractionnée, qui permet de diviser le produit en deux fractions

dont l'une distillant entre 160 et 173°, sous 9 mm., de  $D_{15} = 0,882$ , est constituée par de l'éther pentadécylénique, en grande partie iso, et l'autre passant entre 210 et 222° est en majeure partie l'éther de l'acide cherché.

Ces deux fractions dont le poids respectif est de 47 et de 162 gr., sont saponifiées et fournissent après extraction à l'éther des solutions alcalines et acidulation de celles-ci, les acides iso-pentadécylénique et  $\beta$ -méthyl-thapsique. En cristallisant deux fois ce dernier dans le benzène, en refroidissant pour faciliter la cristallisation, on obtient 107 gr. d'acide fondant à 76° et 6 gr. d'acide un peu moins pur.

Une préparation faite plus tard en employant deux kilogrammes de 2,13-dibromo-tridécane, nous a fourni 750 gr. d'acide.

Recristallisé plusieurs fois encore dans le benzène puis dans l'éther acétique, cet acide se présente sous forme de petits cristaux blancs grenus ayant un point de fusion fixe à 77,2—77,4°; il est facilement soluble dans l'éther.

0,1157 gr. subst. ont donné 0,2888 gr.  $\text{CO}_2$  et 0,1101 gr.  $\text{H}_2\text{O}$

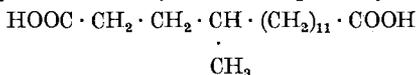
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$	Calculé	C 68,00	H 10,66%
	Trouvé	,, 68,08	,, 10,57%

Les deux acides résultant de la condensation malonique peuvent être également séparés par distillation dans le vide, l'acide monobasique passant à une température bien plus basse que l'acide dicarboxylique, qui distille vers 250°, sous 3 mm.

*Ether diméthylrique*: Liquide incolore de  $D_{15} = 0,946$ ; Eb.  $_{3,5\text{ mm}} = 198—200^\circ$ .

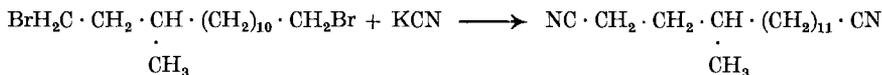
*Ether diéthylrique*: Liquide incolore de  $D_{15} = 0,931$ ; Eb.  $_{3,5\text{ mm}} = 209—211^\circ$ .

**Acide 3-méthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique ou  $\gamma$ -méthyl-thapsique.**



Cet acide a été obtenu par deux méthodes:

*Ire Méthode.*



*Dinitrile de l'acide  $\gamma$ -méthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique.*

On chauffe 205 gr. de 1,14-dibromo-3-méthyl-tétradécane avec 85 gr. de cyanure de potassium, 50 gr. d'eau et 660 gr. d'alcool, pendant 3 h. sur le bain-marie puis encore quelques heures en autoclave, à 150°, pour terminer la réaction, qui semble déjà très avancée, à en juger d'après le poids du bromure de potassium qui s'est déposé; le nitrile est distillé sous 8 mm: 133 gr. passent entre 235 et 245° et cristallisent partiellement; on purifie le dinitrile par cristallisation dans deux parties

d'alcool 95°, en refroidissant la solution et obtient ainsi 100 gr. de produit pur. Recristallisé dans l'alcool dilué, il fournit des paillettes blanches fondant à 36,6—36,8°.

0,1440 gr. subst. ont donné 0,4098 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1489 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub>	Calculé C 77,86	H 11,45%
	Trouvé „ 77,61	„ 11,49%

La saponification du dinitrile a eu lieu en chauffant 100 gr. de dinitrile, 60 gr. de potasse caustique et 200 gr. d'alcool, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque: après avoir chassé l'alcool, on met en liberté l'acide qui se sépare en huile à chaud, mais devient solide par refroidissement; on le reprend par l'éther, puis le cristallise dans le benzène, en refroidissant la solution avec de la glace. En comptant un peu d'acide obtenu par saponification des eaux-mères du dinitrile, le rendement est de 106 gr. d'acide fondant vers 73°; plusieurs recristallisations dans le benzène et dans l'éther acétique, amènent le point de fusion à 78—78,4°, où il reste fixe. Cet acide bout à 238—240°, sous 1 mm. environ.

0,1469 gr. subst. ont donné 0,3661 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1386 gr. H<sub>2</sub>O

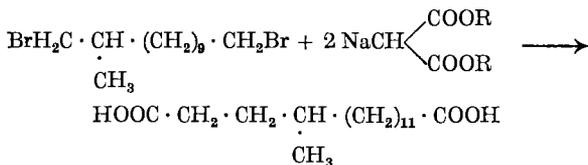
C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C 68,00	H 10,66%
	Trouvé „ 67,97	„ 10,48%

*Ether diméthylique*: Liquide incolore de D<sub>15</sub> = 0,948, devenant solide vers +15°; Eb.<sub>4 mm</sub> = 203—204°.

*Ether diéthylique*: Liquide incolore de D<sub>15</sub> = 0,934; Eb.<sub>8 mm</sub> = 223—225°.

### II<sup>me</sup> Méthode.

Elle consiste à pratiquer la condensation malonique sur les deux atomes de brome du 1,12-dibromo-2-méthyl-dodécane:

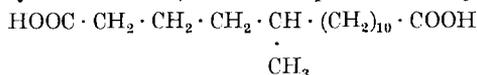


On employe 186 gr. de dibromure, 186 gr. d'éther malonique, 25 gr. de sodium et de l'alcool absolu, qu'on chauffe pendant 3 h. en autoclave, à 140°; l'acide dimalonique chauffé laisse 150 gr. d'acide dicarboxylique brut, qui sont éthérifiés par l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique; l'éther méthylique passe à 210—220°, sous 9 mm.; on le saponifie et l'acide qui en résulte est cristallisé dans le benzène, ce qui fournit 68 gr. d'acide fondant à 74°; purifié davantage par des cristallisations répétées, cet acide fond au même point que l'acide préparé par la première méthode.

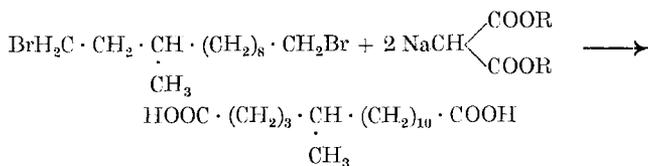
On a employé pour faire cette condensation, les 1,12-dibromo-2-méthyl-dodécanes provenant des deux procédés de préparation qui ont été décrits, et dans les deux essais le résultat a été le même, sauf

que pour l'acide issu de la condensation du dibromure résultant de la bromuration du 2-méthyl-dodécane-1,12-diol, la purification a été plus laborieuse, conséquence des impuretés de ce dibromure.

**Acide 4-méthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique ou  $\delta$ -méthyl-thapsique.**



Il a été préparé par la synthèse malonique en chauffant 142 gr. de 1,12-dibromo-3-méthyl-dodécane, 145 gr. d'éther malonique et 19,2 gr. de sodium dissous dans l'alcool absolu, à 150° pendant 3 h., en autoclave:



L'éther dimalonique est saponifié puis l'acide mis en liberté, chauffé à 110—190°, jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique; les 115 gr. d'acide dicarboxylique brut provenant de cette opération sont éthérifiés par l'alcool méthylique: l'éther passe vers 200°, sous 3 mm. et reste liquide dans un mélange de glace et de sel. Cet éther, saponifié, fournit l'acide cherché; il distille à 252—253°, sous 3 mm. et cristallisé dans deux parties de benzène, il fond à 78°; recristallisé dans l'alcool dilué, il offre un point de fusion fixe à 78,8—79°. Facilement soluble dans l'éther et les autres solvants usuels.

0,1682 gr. subst. ont donné 0,4195 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1613 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	Calculé	C 68,00	H 10,66%
	Trouvé	,, 68,02	,, 10,66%

*Ether diméthylrique:* Huile incolore de D<sub>15</sub> = 0,950; Eb. 3 mm = 200—202°.

*Ether diéthylrique:* Huile incolore de D<sub>15</sub> = 0,931; Eb. 9 mm = 234—236°.

Laboratoire de la maison *Chuit, Naef & Cie., M. Naef & Cie.,* successeurs, à Genève.

## Formation des sulfures de phosphore à partir de l'hydrogène phosphoré

par **Louis Delachaux.**

(7. II. 27.)

L'hydrogène phosphoré  $\text{PH}_3$  a été purifié par liquéfaction et distillation, puis desséché sur du chlorure de calcium et du pentoxyde de phosphore avant d'être introduit, en quantité exactement mesurée, dans l'éprouvette contenant une quantité pesée de soufre.

Il va sans dire qu'avant ces opérations, tout l'appareillage, relié à une pompe à mercure, avait été débarrassé de gaz étrangers.

L'éprouvette était ensuite portée progressivement à la température de l'expérience. On note la température et la pression, à des intervalles de temps déterminés.

*Exemple d'une réaction.*

Poids de  $\text{PH}_3 = 19,9$  mg. (=18,2 mg. de P.)

Poids de S = 45 mg.

Temps en min.	Pression P.	T - 273	$\frac{P}{T}$
0	151 mm.	14,5	0,525
30	209	74	602
60	476	327	793
90	614	415	892
120	673	450	930
150	692	468	933
180	690	464	935
210	687	464	932
Ap. refroid.	228	15	791

L'analyse des substances restant dans l'éprouvette après la réaction indique:

1) *que le gaz est de l'hydrogène sulfuré pur.* En effet, la quantité de soufre dosée dans le gaz de l'éprouvette après la réaction est de 27,9 mg. Le volume de l'éprouvette était de 74  $\text{cm}^3$ . Ce volume d'hydrogène sulfuré correspond à 29,2 mg. de soufre.

2) *que le solide contient tout le phosphore et le reste du soufre sous forme d'un mélange de sulfures de phosphore de composition centésimale de 49% de phosphore et 51% de soufre<sup>1)</sup>.*

<sup>1)</sup> Par analyse, on n'a retrouvé que 17,4 mg. de phosphore total au lieu de 18,2, qui avaient été introduits. La différence n'est pas considérable, mais nous paraît cependant plus forte que les erreurs d'expérience. Comme nous avons toujours retrouvé par l'analyse un peu moins de phosphore (0,5 à 1 mg.) dans les produits de la réaction, on peut admettre que les parois de l'appareil retenaient cette quantité.

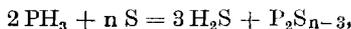
Le rapport  $\frac{P}{T}$  devient constant à partir de 450°, ce qui indique qu'à cette température la réaction est terminée.

Des expériences semblables ont été faites en variant les proportions du soufre et de l'hydrogène phosphoré. Il serait oiseux de les reproduire, d'autant plus qu'elles sont publiées ailleurs<sup>1)</sup>.

Les conclusions qui s'en dégagent sont les suivantes:

La réaction n'est pas la même suivant que la quantité de soufre est suffisante pour que tout l'hydrogène de l'hydrogène phosphoré puisse former de l'hydrogène sulfuré, ou non.

a) Lorsqu'il y a excès de soufre, le rapport  $\frac{P}{T}$  devient constant à partir de 450°. Le gaz formé est de l'hydrogène sulfuré pur. Le produit de la réaction est un sulfure de phosphore ou du phosphore pur. La réaction:



pratiquement instantanée à partir de 450°, indique que le produit solide est formé de phosphore pur, lorsque  $n = 3$ , de  $\text{P} + \text{P}_4\text{S}_3$  pour  $n > 3$  et  $< 4,5$ , d'un mélange de sulfures pour  $n > 4,5$  et  $< 8$ , et d'un mélange de pentasulfure de phosphore et de soufre lorsque  $n > 8$ .

b) Lorsque la quantité de soufre ( $n < 3$ ) n'est pas suffisante pour transformer tout l'hydrogène de l'hydrogène phosphoré en hydrogène sulfuré, le rapport  $\frac{P}{T}$  n'est pas constant. Il continue à augmenter, même à 500°, pendant plusieurs heures. Le gaz contient un mélange d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré et le solide est du phosphore recouvert peu à peu par du sulfure de phosphore provenant de la réaction entre l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène sulfuré.

Cette constatation nous a engagés à examiner de plus près cette dernière réaction.

#### *Réaction entre l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène sulfuré.*

L'hydrogène phosphoré était purifié comme précédemment, l'hydrogène sulfuré liquéfié, fractionné, puis séché. Par suite d'un accident à l'appareillage et de manque de temps, nous n'avons pas pu pousser l'étude de cette réaction aussi loin que nous l'aurions voulu. Nous avons pu cependant faire les constatations suivantes:

a) La vitesse de la réaction est nulle jusqu'à 320°.

b) Au-dessus de cette température, le rapport  $\frac{P}{T}$  augmente d'une manière continue en fonction du temps, sans conduire à un équilibre

<sup>1)</sup> Delachaux, Thèse Lausanne 1926.

(L'étude a été poussée jusqu'à la décomposition de 30% de l'hydrogène phosphoré introduit).

c) La réaction est beaucoup plus lente que la réaction entre l'hydrogène phosphoré et le soufre, mais cependant plus rapide que la décomposition seule, par la chaleur, de chacun des composants.

d) Les produits de la réaction sont de l'hydrogène et des sulfure de phosphore. Les dosages quantitatifs des produits de la réaction ne correspondent à aucun sulfure bien défini.

Lausanne, Laboratoire de Chimie minérale et industrielle.

## Über die Anthrachinon-sulfosäuren

von Hans Eduard Fierz-David.

### 1. Die $\alpha$ -Sulfosäuren des Anthrachinons

mit Adolf Krebsler;

### 2. Die $\beta$ -Sulfosäuren und $\alpha$ -Monosulfosäure

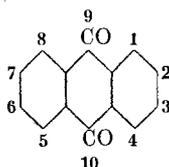
mit Walter Anderau.

(7. II. 27.)

Die technische Bedeutung der Sulfosäuren des Anthrachinon machte es wünschenswert, diese Körper einmal genauer zu beschreiben und die nachfolgenden Mitteilungen sind ein Auszug aus zwei Arbeiten welche in den Jahren 1923 bis 1925 ausgeführt wurden. Die Angaben welche in der Literatur verstreut sind, widersprechen sich oft und viele datieren aus dem Anfange der Anilinfarbenindustrie. Eine ganze Anzahl von Behauptungen sind ohne jede kontrollierbare Grundlage gemacht worden, und ich habe daher die verschiedenen Anthrachinon sulfosäuren dargestellt und deren Eigenschaften, sowie die quantitativen Verhältnisse so genau studiert, wie es die Laboratoriumsverhältnisse gestatten. Ohne auf die Literatur einzugehen, welche in den beiden Dissertationen der Herren *Adolf Krebsler* und *Walter Anderau* zusammengestellt ist, möchte ich hier nur das Wesentliche der Ergebnisse mitteilen.

1. Bei der Sulfuration des Anthrachinons<sup>1)</sup> in Gegenwart von Quecksilbersalzen bilden sich bei der Monosulfuration nicht ausschliess

<sup>1)</sup> Es ist in der ganzen Abhandlung nur von 9,10-Anthrachinon die Rede:



lich  $\alpha$ -Sulfosäuren, sondern die quantitativen Verhältnisse liegen in mancher Beziehung sehr ähnlich wie beim Naphthalin, wo ich mit *Armin Hasler* zeigen konnte<sup>1)</sup>, dass immer wechselnde Mengen an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sulfosäure gebildet werden. Unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen, die auch in der Technik analog gewählt werden, erhält man ungefähr 97%  $\alpha$ -Monosulfosäure neben 3%  $\beta$ -Monosulfosäure. Bei stärkerer Sulfuration bis zur völligen Disulfuration entstehen ungefähr 47% 1,5-Disulfosäure, 27% 1,8-Disulfosäure, 5% 1,6-Disulfosäure und 21% 1,7-Disulfosäure. Es ist in der Literatur oft behauptet worden, dass bei der Sulfuration des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilbersalzen fast nur  $\alpha$ -Sulfosäuren entstehen, neben verschwindenden Mengen von  $\beta$ -Disulfoderivaten; aber diese seinerzeit wohl aus bestimmten Gründen gemachten Angaben *R. E. Schmidt's*<sup>2)</sup> sind offenbar nie von wissenschaftlicher Seite nachgeprüft worden und daher in alle Lehrbücher kritiklos übergegangen.

Die Trennung der verschiedenen Isomeren bereitet keine besonderen Schwierigkeiten, obschon die Zahlen für die 1,6- und die 1,7-Disulfosäuren nicht genau sind. Die grosse Löslichkeit dieser beiden  $\alpha, \beta$ -Disulfosäuren erinnert stark an die Verhältnisse der 1,6- und 1,7-Disulfosäure des Naphthalins<sup>3)</sup>.

Bei der Sulfuration des Anthrachinons mit reiner Schwefelsäure treten die Sulfogruppen vorwiegend in  $\beta$ -Stellung und die quantitativen Verhältnisse sind hier bedeutend besser bekannt als bei der Sulfuration in Gegenwart von Quecksilber. Man erhält bei der gelinden Sulfuration des Anthrachinons rund 97% an  $\beta$ -Sulfosäure neben 3% an  $\alpha$ -Derivat und bei der vollständigen Sulfuration bis zum Verschwinden aller Monosulfosäure rund 50% der 2,6- und der 2,7-Anthrachinon-disulfosäure, was seinerzeit schon von *R. Gnehm*<sup>4)</sup> angedeutet wurde.

Die reinen Sulfosäuren wurden wie gewohnt durch Umsetzung der Bariumsalze, die sehr schwer löslich sind, mit reiner Schwefelsäure gewonnen, und die erhaltenen Säuren nach der Methode von *O. N. Witt*<sup>5)</sup> mittels Salzsäure gereinigt. Aus den so erhaltenen freien Sulfosäuren wurden die Salze hergestellt und deren Löslichkeiten bestimmt.

Die Analysen findet man ausführlich in den Dissertationen von *A. Krebser* und *W. Anderau*.

Darstellung der Anthrachinon- $\alpha$ -monosulfosäure<sup>6) 7)</sup>.

In guter Ausbeute wird Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure nach folgender Methode erhalten:

<sup>1)</sup> Helv. **6**, 1133 (1923).      <sup>2)</sup> Bull. soc. ind. Mulh. **84**, 428 (1914).

<sup>3)</sup> Helv. **6**, 1133 (1923) und Diss. *Hasler*, Zürich 1923.

<sup>4)</sup> *Gnehm*, Anthracenfarbstoffe.      <sup>5)</sup> B. **48**, 743 (1915).

<sup>6)</sup> B. **36**, 4194 (1903); **37**, 66 (1904) D. R. P. 149 801 (By) Frdl. VII. 294.

<sup>7)</sup> Mit *W. Anderau*.

208 gr trockenes Anthrachinon werden mit 2—4 gr geschlämmter Quecksilberoxyd oder Mercurisulfat innig verrieben und dann in der Kälte in 200 gr Oleum von 20% Schwefeltrioxyd eingetragen und bei 50° für vollständige Lösung gesorgt. Dann erwärmt man innerhalb einer Stunde auf 130—135° und tropft innerhalb zwei Stunden 50 gr Oleum von 60% Schwefeltrioxyd oder 75 gr 40-proz. Oleum zu, rührt dann noch eine Stunde weiter bei 135°, worauf man erkalten lässt. Die Sulfurationsmasse wird in 2 Liter Eiswasser gegossen und einige Zeit zum Sieden erhitzt, worauf vom grobkörnigen, unveränderten Anthrachinon abfiltriert wird. Das Filtrat ist hellbraun gefärbt und enthält die sehr leicht lösliche  $\alpha$ -Sulfosäure, welche schon seit ihrer Entdeckung durch *Schmidt* als Kaliumsalz aus der sauren Lösung abgeschieden wird. Man gibt bei Siedetemperatur 80—100 gr Kaliumchlorid in das Filtrat und rührt kräftig. Sofort beginnt sich das Kaliumsalz auszuschcheiden, weshalb man vorteilhaft an Stelle festen Kaliumchlorids eine konzentrierte, heisse Lösung von 80 gr Kaliumchlorid zugibt, um zu verhindern, dass Kaliumchlorid mitgerissen wird. Man lässt unter Rühren langsam auf 60° abkühlen und filtriert das Kaliumsalz bei dieser Temperatur auf einer vorgewärmten Nutsche ab.

Bei 60° zeigt nämlich das Kaliumsalz eine Löslichkeit von ca. 1:95, bei 18° 1:100. Man verhindert bei dieser Arbeitsweise die Verunreinigung der  $\alpha$ -Monosulfosäure mit Antrachinon-1,5-disulfosäure resp. ihrem Kaliumsalz, welches in der Kälte ziemlich schwer löslich (1 Teil in 145 Teilen Wasser), bei 60° aber noch sehr leicht löslich ist. Der Niederschlag wird mit gesättigter Kaliumchloridlösung von anhaftender Säure befreit, evtl. mit 3 Liter Wasser heiss aufgeschlämmt und mit 100 gr Kaliumchlorid gefällt. Aus den Mutterlaugen des ersten Filtrates können noch ca. 20 gr Kaliumsalz gewonnen werden, die mit wenig 1,5-disulfosaurem Kalium verunreinigt sind.

208 gr Anthrachinon ergaben . . . .	100%
60 gr Rückanthrachinon . . . .	ca. 29%
190 gr Kaliumsalz I (Mol. 326) } . . .	63%
11 gr Kaliumsalz II . . . . . }	
Verlust . . . . .	8% = 28 gr.

Bei einer Löslichkeit von 1:100 bei 18° blieben Monosulfosäure in Lösung (2 Liter) 20 gr; Verlust = 28 gr. Es hat sich also mindestens 8% Disulfosäure gebildet, was mit der beschleunigenden Wirkung des Quecksilbers in Einklang steht.

Die freie Säure wird über das Bariumsalz durch Fällen des Bariumions als Sulfat hergestellt; sie ist äusserst leicht löslich, hellgelb gefärbt und kann aus der wässrigen Lösung nur durch Ausfällen mit konz. Salzsäure in gelben Blättchen erhalten werden. Lufttrockene, krystallisierte Säure hat 3 Mol. Wasser. Wasserfrei, aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt sie ziemlich scharf bei 218°.

Zur Charakterisierung wurde das Kaliumsalz analysiert:

1,24 gr Subst. gaben 0,3291 gr  $K_2SO_4$

$C_{14}H_{17}O_2 \cdot SO_3K$  Ber. K 11,99%

(Mol.-Gew. 326,1) Gef. „ 11,91%

Das Säurechlorid schmilzt bei 214<sup>0</sup>.

Aus der freien Säure wurden, wie bei der Anthrachinon- $\beta$ -mono-sulfosäure beschrieben, die chemisch reinen Salze dargestellt, analysiert und ihre Löslichkeit im Wasser festgestellt.

Nur die Alkali-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Salze haben ein gutes Krystallisierungsvermögen.

*Salze und Löslichkeiten der Anthrachinon-1-sulfosäure.*

Kation	Kry- stall- wasser	Farbe, Krystall usw.	Löslichkeit: 100 cm <sup>3</sup> enthalten	
			bei 18 <sup>o</sup> gr	bei 100 <sup>o</sup> gr
Na	1	gelb, Blättchen, Perlmutterglanz . .	1,18	5,1
K	0	gelb, Blättchen, Perlmutterglanz . .	1,086	3,81
NH <sub>4</sub>	0	gelb, Blättchen, Perlmutterglanz . .	1,45	sehr leicht löslich
Ca	3	kräftig zitronengelb, mikrokrySTALLIN .	0,406	1,82
Sr	3	kräftig zitronengelb, mikrokrySTALLIN .	0,116	0,705
Ba	1	kräftig zitronengelb, mikrokrySTALLIN .	0,040	0,100
Mg	16	kräftig zitronengelb, mikrokrySTALLIN .	1,012	4,79
FeII	8	braun, mikrokrySTALLIN . . . . .	—	—
Co	8	bräunlich rot, mikrokrySTALLIN . . . .	—	—
Ni	8	grün, mikrokrySTALLIN . . . . .	—	—
Zn	8	hellgelb, mikrokrySTALLIN . . . . .	—	—
Cd	16	hellgelb, mikrokrySTALLIN . . . . .	—	—
Cu II	8	hellgrün, mikrokrySTALLIN . . . . .	—	—
Mn II	16	schwach braun, mikrokrySTALLIN . . . .	—	—
Pb	6	hellgelb, mikrokrySTALLIN . . . . .	—	—

Katalytische Disulfuration des Anthrachinons<sup>1)2)</sup>.

Als Ausgangsmaterial diente reines sublimiertes Anthrachinon, zur weiteren Reinigung wurde es noch aus konz. Schwefelsäure umkrystallisiert.

Ein Teil Anthrachinon wird in 3 Teilen konz. Schwefelsäure bei 130<sup>o</sup> gelöst und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Die schwarze Lösung lässt man erkalten, filtriert über Asbest und wäscht mit Wasser, dann mit Soda-lösung und wieder mit Wasser. Man erhält 75 bis 80% an reinem krystallisiertem Anthrachinon, Smp. 278—279<sup>o</sup> (unkorrigiert). Aus der Mutterlauge kann durch sorgfältige Wasserzugabe noch ca. 15%

<sup>1)</sup> B. 37, 66 (1904), D. R. P. 157 123 (By) Frdl. VIII. 230.

<sup>2)</sup> Mit A. Kresser.

reines Anthrachinon gewonnen werden. Zur Sulfuration wird das gereinigte Anthrachinon bei 140° getrocknet.

200 gr Anthrachinon werden mit 4 gr geschlämmttem Quecksilberoxyd fein zusammengerieben und eingetragen in 400 gr Oleum von 18% (d. h. 72 gr SO<sub>3</sub>) innerhalb ½ Stunde, indem man mit der Temperatur langsam gegen 80° steigt. Ist alles eingetragen, erhöht man diese auf 120°, lässt eine Stunde rühren und gibt tropfenweise 140 gr Oleum von 66% (d. h. 93 gr SO<sub>3</sub>) innerhalb 3—4 Stunden hinzu. Darauf rührt man noch 10—12 Stunden bei 120°, eine Probe soll sich im Wasser leicht und klar auflösen, und lässt auf 50° erkalten, wobei sich ein krystalliner Niederschlag bildet. Die Sulfurationsmasse verdünnt man nun mit 100 gr konz. Schwefelsäure. Über Nacht scheidet sich die 1,5-Anthrachinon-sulfosäure rein und nahezu quantitativ aus. Man filtriert über Asbest, wäscht mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und saugt scharf ab. Die freie 1,5-Säure löst man in 2 Liter heissem Wasser, filtriert und fällt mit 100 gr Kaliumchlorid, in 300 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst. Eine abfiltrierte Probe darf auf weiteren Kaliumchloridzusatz keinen Niederschlag mehr geben. Nach dem Erkalten wird filtriert, mit kaltem Wasser (200 cm<sup>3</sup>) gewaschen und getrocknet. Man erhält 192—196 gr 1,5-Kaliumsalz, d. h. 45—46%.

Die von der 1,5-Sulfosäure befreite Sulfurationsmasse versetzt man nun zur Gewinnung der 1,8-Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, nach 2—3 Tagen scheidet sich der grösste Teil der 1,8-Säure aus. Wiederum filtriert man über Asbest, saugt gut ab, löst in 1½ Liter Wasser und fällt mit 80 gr Kaliumchlorid in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Die Ausbeute beträgt 98—100 gr 1,8-Kaliumsalz, d. h. rund 23%.

An Stelle der Trennung über die freie 1,8-Säure kann man auch direkt das Kaliumsalz abscheiden. Zu diesem Zwecke giesst man das Filtrat der 1,5-Säure in 1—2 Liter Wasser und fällt mit 100 gr Kaliumchlorid in konz. Lösung. Die 1,8-Säure krystallisiert nahezu quantitativ als Kaliumsalz aus. Nach 12-stündigem Stehen wird filtriert, mit 300 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Es gelingt so 25—26% an 1,8-Kaliumsalz zu isolieren, d. h. 106—110 gr.

Die Gesamtausbeute an 1,5- und 1,8-Säure beträgt also 70—72%.

Durch Kalken der gesamten Sulfurationsmasse und Fraktionieren der Kalium-<sup>1)</sup> oder Calciumsalze lassen sich die beiden Säuren ebenfalls trennen. Nach der letzteren Methode erhält man 74—76% an 1,5- und 1,8-Säure. Jedoch ist eine Fraktionierung wegen der Schwerlöslichkeit der Salze ziemlich umständlich, man braucht zur Kalkung 10—12 Liter Wasser.

Immer aber bleiben 25—30% an Anthrachinon-disulfosäuren in Lösung. Diese sogenannten Restsulfosäuren lassen sich als Calcium-

<sup>1)</sup> *Iljinsky*, B. 36, 4194 (1903).

salze gewinnen, durch Kalkung und Verdampfen zur Trockene im ersten Fall, oder durch Eindampfen der Fraktionierungsmutterlaugen.

Eine Trennung dieser Restsalze ist leider nicht durchzuführen, die verschiedenen Sulfosäuren beeinflussen sich gegenseitig in der Löslichkeit. Eine wenn auch nur annähernde Trennung und Charakterisierung liess sich auf folgende komplizierte Art und Weise erreichen. Die Restsulfosäuren werden mehrmals sorgfältig fraktioniert, die einzelnen Fraktionen darauf chloriert und die Dichlorprodukte wiederum der fraktionierten Krystallisation unterworfen (die  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Chlorprodukte sind schwerer löslich als die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Derivate) und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert.

Die Restsulfosäuren enthalten demnach rund 4—5% 1,5-Säure, Spuren von 1,8-Säure, ca. 5% 1,6-Säure und 12—15% 1,7-Säure, wahrscheinlich neben Spuren von  $\beta$ ,  $\beta$ -, d. h. 2,6- und 2,7-Säure.

#### *1,5-Anthrachinondisulfosäure.*

Darstellung der freien Säure. Zur Gewinnung einer chemisch reinen freien Säure wird das rohe bei der Disulfuration erhaltene Kaliumsalz einmal aus Wasser unkrystallisiert, darauf in siedendem Wasser gelöst (1:40), mit Salzsäure angesäuert und mit einer heissen 30-proz. Bariumchloridlösung gefällt, bis eine abfiltrierte Probe auf weiteren Bariumchloridzusatz keinen Niederschlag mehr ergibt und darauf  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Das Bariumsalz wird nun filtriert und mit viel heissem Wasser gewaschen. Infolge seiner Schwerlöslichkeit ist die Fällung quantitativ. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Bariumsalz in der 20-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt und mit etwas mehr als der berechneten Menge reiner verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine Stunde gekocht und filtriert. Das Kochen ist unbedingt notwendig, da sonst, wegen der Schwerlöslichkeit des Bariumsalzes, der Umsatz nicht quantitativ verläuft. Die vom Bariumsulfat, das rein weiss sein soll, befreite Lösung wird nun auf dem Wasserbade eingeeengt und mit zwei Teilen konz. reiner Salzsäure versetzt. Sofort beginnt die Ausscheidung der freien Säure als Tetrahydrat in Form glänzender gelber Nadeln. Durch Abkühlen im Eisschrank erstarrt der ganze Gefässinhalt zu einem Krystallkuchen. Man filtriert, wäscht auf der Nutsche mit wenig 15-proz. Salzsäure und saugt gut ab. Zur weiteren Reinigung löst man den Nutscheninhalt in zwei Teilen heissem Wasser und wiederholt die beschriebene Fällungsoperation. Nun wird das bereits reine Produkt noch einmal aus fünf Teilen siedendem Eisessig, dem man ca.  $\frac{1}{20}$  Teil Wasser zusetzt, umkrystallisiert. Der Wasserzusatz ist notwendig, da sonst der Säure zum Teil Krystallwasser entzogen wird, was ein gutes Krystallisieren verhindert. Die noch anhaftende Salzsäure und Essigsäure wird im Vakuum über Natronkalk und Calciumchlorid entfernt, die Säure gibt unter diesen Bedin-

gungen kein Krystallwasser ab. Man erhält so ungefähr 80 % an reiner 1,5-Säure bezogen auf das angewandte rohe Kaliumsalz.

Analyse:  $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + 4 H_2O$ . Durch Titration mit 0,1-n. NaOH und Methylrot als Indikator wurde ein Molekulargewicht von 441 bis 442 gefunden statt 440,3.

Zur weiteren Prüfung auf Reinheit wurde die Säure chloriert, dabei entsteht quantitativ das reine 1,5-Dichlor-anthrachinon vom Smp. 244—245°.

Eigenschaften: Das Tetrahydrat der Säure ist nicht hygroskopisch, an der Luft vollkommen beständig. Dagegen nimmt die entwässerte Säure innerhalb 1—2 Tagen das gesamte Krystallwasser wieder auf.

Die Säure schmilzt bei 310—311° unter Zersetzung. Bei raschem Erhitzen schmilzt sie oberhalb 100° in ihrem Krystallwasser. Gemischt mit 1,8-Säure zeigt sich eine Depression von 30°.

Löslichkeit: Ein Teil wasserfreie Säure löst sich in 1,5 Teilen Wasser von 15°. In Alkohol ist sie ebenso leicht löslich, schwerer in Eisessig (ca. 1:10), Ameisensäure und Amylalkohol, sehr schwer in Aceton und Chlorbenzol. In kalter konz. Schwefelsäure ist das Tetrahydrat ziemlich gut löslich mit goldgelber Farbe, die entwässerte Säure aber sehr schwer und nur schwach gefärbt (vergleiche Trennungsmethode).

Aus Salzsäure krystallisiert die 1,5-Säure in gelben Nadeln, aus siedendem Eisessig in schwefelgelben, glänzenden, rhombenförmigen Tafeln bis zu 20 mm<sup>2</sup> Grundfläche, die zu Aggregaten vereinigt sind, ebenfalls als Tetrahydrat, aus schwach verdünnter Ameisensäure in zu Rosetten angeordneten länglichen Tafeln.

1,5-Anthrachinon-disulfosäure-chlorid. Die Darstellung des Sulfosäure-chlorides erfolgt nach bekannten Methoden<sup>1)</sup>. **A.** Aus dem Kaliumsalz: 60 gr 1,5-anthrachinondisulfosaures Kalium werden mit 90 gr Phosphorpentachlorid fein verrieben und in 200 gr Phosphoroxychlorid eingetragen. Man rührt 6 Stunden bei 120—125° Ölbadtemperatur, destilliert darauf den grössten Teil des Phosphoroxychlorids ab, gibt die breiige Masse langsam auf Eis, rührt eine Stunde, filtriert und wäscht mit Wasser, saugt scharf ab und trocknet über Phosphorpentoxyd. Es werden erhalten: 52,5 gr Sulfochlorid, d. h. 95% Ausbeute. Smp. roh: 265°. **B.** Aus der entwässerten freien Säure: 42 gr Säure, 75 gr Phosphorpentachlorid und 170 gr Phosphoroxychlorid werden wie erwähnt 12 Stunden bei 120° Ölbadtemperatur gerührt, langsam auf Eis gegossen, nach einer Stunde filtriert, gewaschen und getrocknet. Erhalten 46 gr, d. h. 100% an bereits fein krystallisiertem Sulfochlorid. Smp. roh: 270—272°.

Das Produkt ist sehr schwer löslich in Chlorbenzol, Eisessig, leicht in Nitrobenzol. Zur Analyse wurde es zweimal aus Nitrobenzol

<sup>1)</sup> *Mac Houl*, B. 13, 362 (1880); *Ullmann*, B. 52, 545 (1919); *Fierz* und *Hasler*, *Helv.* 4, 1133 (1923).

krystallisiert und im Vakuum bei 150° getrocknet. Es bildet gelbe, stark glänzende flache Nadeln vom Smp. 265—270° (je nach dem Erhitzen), Zersetzung.

0,4690 gr Subst. gaben 0,5461 gr BaSO<sub>4</sub> (nach *Liebig*)  
 0,3671 gr Subst. gaben 0,2608 gr AgCl (*Piria* und *Schiff*).  
 $C_{14}H_6O_2(SO_2Cl)_2$  Ber. S 15,83; Cl 17,51%  
 Gef. „ 15,99; „ 17,58%

Das 1,5-Sulfochlorid ist nicht so leicht verseifbar wie das 1-Sulfochlorid<sup>1)</sup>. 1 gr Sulfochlorid mit 40 cm<sup>3</sup> Wasser 3 Stunden gekocht verseift sich zu 60%, 6 Stunden gekocht zu 90%<sup>2)</sup>. Der verseifte Teil wurde zur Kontrolle als Bariumsalz bestimmt. In warmer konz. Schwefelsäure wird glatt Salzsäure abgespalten. Ebenso tritt quantitative Verseifung ein durch Kochen mit 1—2-proz. Natronlauge.

Mit Thionylchlorid im Bombenrohr erhitzt bildet sich unter Schwefeldioxyd-Abspaltung glatt das 1,5-Dichlor-anthrachinon<sup>3)</sup>. 1,5 gr 1,5-Sulfochlorid werden mit 4 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid 7 Stunden im Einschlussrohr auf 220° gehalten, in Eis gegossen, filtriert und gewaschen. Man erhält 0,95 gr, d. h. 93% an rohem 1,5-Dichlor-anthrachinon. Smp. 230°. Aus Chlorbenzol Smp. 244—245°. Mischprobe 244—245°.

1,5-Anthrachinon-disulfanilid. Es wurde aus dem Säurechlorid mit überschüssigem Anilin (6—8 Teile) durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad erhalten (momentane Reaktionswärme bei 8 Teilen Anilin 25—30°). Das überschüssige Anilin wird mit verdünnter Salzsäure entfernt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. (Es bildet sich nebenbei in geringer Menge ein roter Körper, der mit Chloroform leicht getrennt werden kann, er erwies sich als 1,5-Dianilido-anthrachinon.) Aus Nitrobenzol rötlich gelbe Prismen, Smp. 269—270° unter Zersetzung.

0,3803 gr Subst. gaben 19,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 727 mm.)  
 $C_{14}H_6O_2(SO_2NHC_6H_5)_2$  Ber. N 5,41%  
 Gef. „ 5,75%

Die Küpe des Sulfanilids ist weinrot, zeigt aber keine Affinität zur Faser.

1,5-Anthrachinon-disulfamid. Man erhält es aus dem Säurechlorid mit konzentriertem Ammoniak. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt über 350°.

Mit Pyridin erhält man aus dem Sulfochlorid quantitativ die entsprechende Pyridoniumverbindung, sie geht in Gegenwart von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln in das Pyridinsalz über. Aus Alkohol krystallisiert letzteres in gelblichen Blättchen vom Smp. 245—246°.

<sup>1)</sup> *Ullmann*, B. 52, 545 (1919).

<sup>2)</sup> Eine Probe wurde 70 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln stehen gelassen, wobei 30% verseift wurden.

<sup>3)</sup> D. R. P. 284 976 (M.) Frdl. XII. 409.

*1,8-Anthrachinon-disulfosäure.*

Darstellung der freien Säure. Die freie 1,8-Säure gewinnt man genau nach der für die 1,5-Säure beschriebenen Methode mit dem einzigen Unterschied, dass die Umsetzung des Bariumsulfosalzes mit Schwefelsäure bedeutend schwerer erfolgt infolge der sehr geringen Löslichkeit des 1,8-Bariumsalzes, man kocht darum 4—6 Stunden mit einem etwas grösseren Überschuss an Schwefelsäure und erreicht so ebenfalls quantitative Fällung.

Analyse.  $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + 5 H_2O$ , durch Titration gefundenes Molekulargewicht 457,7 bis 459,2 statt 458,3.

1,8-Anthrachinon-sulfochlorid. Die Darstellung erfolgt nach der bei der 1,5-Säure beschriebenen Methode mit einer Ausbeute von 95—100%. Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Chlorbenzol, schwer löslich in Eisessig. Das reine Chlorid bildet gelbe Prismen von derber Struktur und schmilzt bei 222—223° unter Zersetzung.

0,2507 gr Subst. gaben 0,1750 gr AgCl

0,2263 gr Subst. gaben 0,2573 gr BaSO<sub>4</sub>

$C_{14}H_6O_2(SO_2Cl)_2$  Ber. Cl 17,51; S 15,83%

Gef. „ 17,27; „ 15,61%

Das 1,8-Sulfochlorid verseift sich leichter als das 1,5-Derivat. Mit der 40-fachen Menge Wasser gekocht wurden verseift bei vierstündigem Erhitzen 100%, in 1½ Stunden 92% und in ½ Stunde 35%. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt tiefgreifende Zersetzung ein.

Erhitzt man das 1,8-Sulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid 10 Stunden im Bombenrohr auf 185°, so erhält man in schlechter Ausbeute ein unreines 1,8-Dichlor-anthrachinon.

1,8-Anthrachinon-disulfanilid. Darstellung nach beim 1,5-Derivat beschriebener Methode. (Auch hier bildet sich in geringen Mengen das 1,8-Dianilido-anthrachinon als Nebenprodukt, es lässt sich mit Äther oder Chloroform auswaschen.) Aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol gelbes, fein krystallinisches Pulver, Smp. 237—238° (Zersetzung).

0,2595 gr Subst. gaben 13,00 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 723 mm)

$C_{14}H_6O_2(SO_2NHC_6H_5)_2$  Ber. N 5,41%

Gef. „ 5,49%

Das Sulfanilid lässt sich mit 90-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade leicht verseifen, durch Wasserzusatz fällt das Anilinsalz aus.

1,8-Anthrachinon-disulfamid wie 1,5-Derivat, Smp. über 340°.

*Darstellung der 1,6- und 1,7-Anthrachinon-disulfosäure.*

Um diese beiden Disulfosäuren, die auch bei der katalytischen Disulfuration des Anthrachinons auftreten, nicht aber rein isoliert werden können, darzustellen, wurden die entsprechenden Nitrosulfosäuren 1,6- und 1,7-, sogenannte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Claus'sche Säuren, mit Sulfit in die Disulfosäuren verwandelt.

Darstellung der 1,6- und 1,7-Nitro-anthrachinon-sulfosäuren<sup>1)</sup>.

300 gr bei 160° entwässertes reines „Silbersalz“ werden langsam in 600 gr Schwefelsäure-monohydrat gelöst. Man erwärmt auf 80° und tropft während einer Stunde 80 gr Salpetersäure (d = 1,52; Theorie 70 gr) gemischt mit 80 gr Monohydrat ein. Die Temperatur steigt gegen Ende auf 90—95°. Ist alle Mischsäure eingetropft, so hält man noch ½ Stunde auf 100°. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 1½ Liter Wasser gegossen, bis zur klaren Lösung aufgewärmt, 80 gr Kochsalz hinzugefügt und erkalten gelassen. Es fallen die Nitrosäuren quantitativ aus. Man filtriert, saugt gut ab, presst aus und löst den Niederschlag wiederum in einem Liter siedendem Wasser klar auf und lässt erkalten. Die  $\alpha$ -Säure, d. h. 1,6-Nitrosulfosäure fällt aus. 150—155 gr oder rund 44%.

Das Filtrat wird auf 500 cm<sup>3</sup> eingedampft, beim Erkalten scheidet sich die 1,7-Nitrosäure aus, letztere wird nochmals umgelöst. 185 bis 190 gr oder rund 52%.

300 gr Silbersalz entsprechen 360 gr Nitrosäure, erhalten wurden 345 gr, also 95—96%.

Die Trennung lässt sich auch nach der gleichen Methode über die Kaliumsalze ausführen, oder durch Kalken des gesamten Nitrierungsgemisches, also über die Calciumsalze. Führt man die Nitrierung in 7 Teilen konz. Schwefelsäure aus, so lässt sich leicht bei 50—60° arbeiten, beim Erkalten scheidet sich alsdann die freie 1,6-Säure aus (aus Salzsäure umgelöst Smp. 255—256°, Zersetzung). Durch Zusatz von 2 Teilen Wasser zum Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen die 1,7-Säure unvollständig aus (aus Eisessig Smp. 249—250°, Zersetzung). Durch Kalkung ist sie quantitativ zu erhalten.

Umwandlung der Nitro-sulfosäuren in die Disulfosäuren<sup>2)</sup>.

120 gr entwässertes 1,6-nitrosulfosaures Natrium<sup>3)</sup> löst man in 1 Liter Wasser, neutralisiert eventuell vorhandene freie Säure mit Soda, erwärmt auf dem siedenden Wasserbade und gibt 170 gr krystallisiertes Natriumsulfit hinzu. Die Lösung wird sofort grün (Hydroxylaminverbindung) und geht allmählich in ein tiefes Rotbraun über. Nach ungefähr 3 Stunden ist der Umsatz quantitativ. In die noch heisse Lösung werden alsdann 200 gr Kaliumchlorid eingerührt, man lässt über Nacht erkalten. Erhalten 121 gr (Theorie 127 gr) tief rot gefärbtes Kaliumsalz. Zur Reinigung wird es in 500 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit 1—2 gr Kaliumchlorat gekocht. Durch das freiwerdende Chlor wird die rote Farbe vollständig zerstört, man erhält eine rein hellgelbe Lösung. Beim

<sup>1)</sup> B. **15**, 1514 (1882); **17**, 1276 (1884); **37**, 66 (1904).

<sup>2)</sup> B. **37**, 69 (1904); D. R. P. 167 169 (By); D. R. P. 164 292 (Bg); Frdl. VIII. 231—232.

<sup>3)</sup> Das Natriumsalz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser; B. **15**, 1514 (1882).

Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz aus (eventuell aussalzen) und wird zur Reinigung noch einmal umkrystallisiert.

Zur Umwandlung der  $\beta$ -Claus'schen Säure in die 1,7-Anthrachinon-disulfosäure verfährt man wie bei der 1,6-Säure. Wegen der leichten Löslichkeit des 1,7-nitrosulfosauren Natriums genügt die Hälfte des angewendeten Wassers. Zur Aufarbeitung und Reinigung ist ferner zu bemerken, dass durch Aussalzen mit Kaliumchlorid wegen der Löslichkeit des 1,7-disulfosauren Kaliums nur 75—78% an letzterem erhalten werden. Man ändert die Methode darum besser wie folgt ab: Die Reaktionsmasse wird mit 2 Teilen Wasser verdünnt, darauf mit Salzsäure das noch vorhandene Sulfit kochend zerstört, mit etwas Chlor entfärbt und mit überschüssigem Bariumchlorid das Bariumsalz neben Bariumsulfat und etwas Bariumsulfid gefällt. Durch Zersetzen der Gesamtbariumsalze mit Schwefelsäure erhält man die freie Sulfosäure, man konzentriert, fällt als Kaliumsalz und krystallisiert dieses aus 30-proz. wässrigem Alkohol.

### *1,6-Anthrachinon-disulfosäure.*

Die freie 1,6-Disulfosäure wird nach beschriebener Methode aus dem Kalium- oder Natriumsalz dargestellt, entsprechend der leichteren Löslichkeit dieser Salze kann man konzentrierter arbeiten. Die Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erfolgt leicht und quantitativ.

Die Chlorierung der Säure liefert quantitativ ein reines 1,6-Dichlor-anthrachinon, Smp. 202—203°.

Das Pentahydrat der Säure ist an der Luft beständig, im Vakuum über Natronkalk gibt es  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ab und bildet dann ein ebenfalls luftbeständiges Hydrat mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Die entwässerte Säure, ein grauweisses Pulver, nimmt dementsprechend an der Luft nur  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser auf.

0,3336 gr. Subst. 50 Stunden im Vakuum, verloren 0,0367 gr H<sub>2</sub>O

$C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + 5 H_2O - 2\frac{1}{2} H_2O$	Ber. H <sub>2</sub> O 11,00%
	Gef. „ 10,91%

Aus Salzsäure krystallisiert die 1,6-Säure in stark glänzenden gelben Nadeln mit 5 Mol. Wasser, aus Eisessig in goldgelben glasglänzenden dicken Prismen, ebenfalls mit 5 Mol. Wasser. Bei sorgfältigem Erhitzen schmilzt sie bei 215—217° unter Bräunung.

1,6-Anthrachinon-disulfochlorid. 5 gr entwässertes 1,6-Kaliumsalz, 7 gr Phosphorpentachlorid und 20 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid werden wie beschrieben zur Reaktion gebracht. Erhalten 4,5 gr Sulfochlorid, also 100%, Schmelzpunkt roh 190°. Aus Nitrobenzol (leicht löslich) gelbe glänzende Nadeln, ebenso aus Chlorbenzol, Smp. 197—198° unter Zersetzung.

0,3019 gr Subst. gaben 0,2114 gr AgCl

$C_{14}H_6O_2(SO_2Cl)_2$	Ber. Cl 17,51%
	Gef. „ 17,30%

Das 1,6-Säurechlorid verseift sich schwer, erst nach 10-stündigem Kochen von 1 gr in 50 cm<sup>3</sup> Wasser ist vollständige Lösung eingetreten. Beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in die freie Säure über.

Mit 4 Teilen Thionylchlorid im Bombenrohr 10 Stunden auf 180—190° erhitzt, erhält man zu 75—85% das 1,6-Dichlor-anthrachinon. Smp. roh 194°, aus Eisessig 197°, Mischprobe 198°.

1,6-Anthrachinon-disulfanilid. Es bildet sich kein arylirtes Amido-anthrachinon als Nebenprodukt. Aus Chlorbenzol oder Anisol gelbes krystallinisches Pulver. Smp. 227—228° unter Zersetzung.

0,1332 gr Subst. gaben 0,1232 gr BaSO<sub>4</sub>  
 $C_{14}H_6O_2(SO_2NHC_6H_5)_2$  Ber. S 12,43%  
 Gef. „ 12,70%

Krystallisiert man das Sulfanilid aus siedendem Nitrobenzol, so erhält man gelbe Krystalle, die nach dem Waschen mit Alkohol und Äther scharf bei 142—143° schmelzen. Durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure, oder durch Trocknen im Vakuum bei 120° erhält man daraus das Sulfanilid vom Zersetzungspunkt 227°. Der Körper vom Smp. 142—143° ist demnach ein Additionsprodukt von Nitrobenzol und 1,6-Sulfanilid, ähnlich wie es *Haller* und *Guyot*<sup>1)</sup> beim Diphenyl-anthron und *O. Fischer*<sup>2)</sup> beim Diamido-diphenylmethan beobachtet haben.

#### 1,7-Anthrachinon-disulfosäure.

Die freie 1,7-Säure ist sehr leicht löslich. Aus einer konzentrierten wässerigen Lösung konnte sie nicht ausgefällt werden, weder mit konz. Chlorwasserstoff (HCl-Gas) noch mit anderen Mitteln. Zur Darstellung verfährt man darum wie folgt: 30 gr reines entwässertes Kaliumsalz werden in 750 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und siedend heiss mit 16 gr kryst. Bariumchlorid in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gefällt (Theorie 16,6 gr Bariumchlorid), filtriert, sehr gut gewaschen und getrocknet. Erhalten 34 gr Bariumsalz, berechnet 34 gr. Diese Menge wird in einem Liter Wasser aufgeschlämmt mit 6 gr konz. chem. reiner Schwefelsäure (Theorie 6,6 gr) zersetzt, filtriert, eingedampft auf 50 cm<sup>3</sup>, und vom unveränderten Bariumsalz filtriert. Das Filtrat bringt man zur Trockene. — Die freie 1,7-Säure lässt sich auch gewinnen, indem man das reine Kaliumsalz in das Sulfochlorid umwandelt, siehe unten, dieses mit Wasser verseift und die nun salzsäurehaltige Sulfosäurelösung eindampft. Zur Analyse wurde die eingedampfte Säure im Vakuum über 50-proz. Kalilauge bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie enthält alsdann 4 Mol. Wasser.

0,6527 gr Subst. verloren bei 145° 0,1084 gr Wasser  
 $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + 4 H_2O$  Ber. H<sub>2</sub>O 16,37%  
 Gef. „ 16,61%

<sup>1)</sup> Bl. [3] 17, 879 (1897).

<sup>2)</sup> B. 15, 677 (1882).

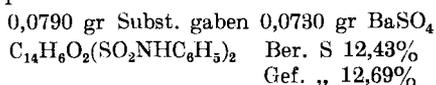
Die Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Eisessig. Man erhält sie aus diesem Lösungsmittel als gelbes Krystallpulver vom Smp. 120°? (Die Säure schmilzt bei dieser Temperatur im Krystallwasser.) An der Luft nimmt sie Wasser auf, ist also hygroscopisch, ohne aber zu zerfließen.

1,7-Anthrachinon-disulfosäurechlorid. Zu bemerken ist, dass die Bildung des 1,7-Sulfochlorides schwieriger vor sich geht als bei dem entsprechenden 1,5- oder 1,6-Derivat. Man verlängert darum die Reaktionsdauer auf 15—20 Stunden.

Aus Nitrobenzol braungelbe stark glänzende Tafeln vom Smp. 231—232°.

Das 1,7-Sulfochlorid verseift sich sehr leicht, in 20 Teilen siedendem Wasser in einer Stunde zu 100 %, ebenfalls leicht in verdünnter Natronlauge und 90-proz. Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf 220° schmilzt es langsam unter Salzsäureabspaltung und Zersetzung. Mit Thionylchlorid im Bombenrohr wurde ein unreines Dichlor-anthrachinon in schlechter Ausbeute erhalten.

1,7-Anthrachinon-disulfosäure-anilid. Die Darstellung erfolgt quantitativ, siehe S. 204. Aus Anisol und Chlorbenzol gelbe Prismen vom Smp. 237—238°.



Das Sulfanilid verküpt sich tief rot, besitzt aber keine Affinität zur Faser. Mit konz. Schwefelsäure verseift es sich sehr leicht, mit verdünnter Natronlauge, worin es sich gut löst, sehr schwer.

#### Chlorierung und Bromierung der untersuchten Anthrachinon-disulfosäuren.

Chlorierung der 1,5-Säure. Durch Behandeln der 1,5-Disulfosäure oder ihrer Salze mit Chlor<sup>1)</sup> in stat. nasc. (Kaliumchlorat und Salzsäure) werden die Sulfogruppen durch das Halogen ersetzt, und zwar in 2 Phasen, über die Chlorsulfosäure zum Dichlor-anthrachinon. Die Versuche wurden nach Patentvorschrift ausgeführt.

A. Dichlorierung. Die Dichlorierung verläuft leicht und quantitativ. Sie dient zur Charakterisierung der 1,5-Säure.

5 gr bei 150° entwässerte reine 1,5-Disulfosäure werden in 150 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 gr konz. Salzsäure gelöst, bei 90° tropft man eine heisse Lösung von 10 gr Natriumchlorat in 80 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und rührt 2 Stunden bei 95—100° (bei grösseren Ansätzen 3—4 Stunden, eine Probe im Reagenzglas darf auf weiteren Natriumchlorat-Zusatz beim Kochen kein Dichlor-anthrachinon ausscheiden). Man filtriert heiss, wäscht mit viel Wasser und trocknet. Erhalten 3,76 gr, Theorie 3.77 gr vom Smp. 243—244° roh.

<sup>1)</sup> Vergleiche D. R. P. 205 195 und 205 913 (By) Frdl. IX. 673.

1,5-Dichlor-anthrachinon ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol, Benzylalkohol, Anisol, schwerer in Eisessig, Benzol, Toluol, Alkohol, Aceton. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben glänzenden Nadeln vom Smp. 244—245°. Im Vakuum sublimiert, erhält man stark glänzende centimeterlange Spiesse.

B. Monochlorierung. Man chloriert wie beschrieben, nur mit weniger Natriumchlorat, und zwar so lange, bis bereits einige Gramme Dichlorprodukt gebildet sind.

120 gr 1,5-Kaliumsalz werden in 4,5 Liter Wasser und 600 gr Salzsäure konzentriert gelöst. Bei 90° läßt man 60 gr Natriumchlorat in 600 cm<sup>3</sup> Wasser von 80° zufließen und erhitzt mit Dampf 1½ Stunden auf 90°. Man filtriert heiss vom gebildeten Dichlor-anthrachinon ab, ca. 4 gr, und läßt erkalten. Das 1,5-chlor-anthrachinon-sulfosaure Kalium fällt aus, 90 gr, d. h. 87,7%. Immer aber, d. h. wenn man nicht so weit chloriert, dass grössere Mengen Dichlorprodukt entstehen, enthält das chlorsulfosaure Salz geringe Mengen an disulfosaurem Kalium (ca. 5—10%). Es bildet sich ein Gleichgewicht. Durch Umkrystallisieren ist das chlorsulfosaure Salz leicht zu reinigen. Glatt geht die Trennung über das Calciumsalz, auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten.

#### *1,5-Chlor-anthrachinon-sulfosäure.*

Die aus dem gereinigten Calciumsalz über das Bariumsalz nach der üblichen Methode erhaltene Chlorsulfosäure, krystallisiert aus Salzsäure oder Eisessig in zitronengelben stark glänzenden rhombischen Prismen, mit 4 Mol. Wasser, Smp. 236—237°, Zersetzung.

Analyse: 0,5954 gr Subst. verloren bei 140° 0,1030 gr Wasser

0,3994 gr Subst. gaben 0,1480 gr AgCl.

$C_{14}H_6O_2ClSO_3H + 4 H_2O$  Ber.  $H_2O$  18,26; Cl 8,99%

Gef. „ 17,30; „ 9,16%

Die Säure ist vollkommen luftbeständig. Ihre Löslichkeit in Wasser ist geringer als diejenige der Disulfosäuren: 1 Teil Säure löst sich in 2 Teilen Wasser, in organischen Lösungsmitteln dagegen besser, z. B. in Chlorbenzol oder Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst sie sich leicht mit rein gelber Farbe.

Die Bromierung der 1,5-Disulfosäure oder ihrer<sup>1)</sup> Salze wird in wässriger Lösung mit Brom unter Druck (Bombenrohr) ausgeführt. Je nach der Temperatur und der Brommenge erhält man mehr oder weniger 1,5-Dibromprodukt neben Bromsulfosäure.

3 gr Disulfosäure + 4 H<sub>2</sub>O, 8 gr Brom, 30 gr Wasser, im Bombenrohr 24 Stunden auf 240° erhitzt, darauf mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht und filtriert, ergeben 2,4 gr Dibrom-anthrachinon. Theorie 2,47 gr, Smp. roh 270° (mit Spuren von Monobrom-anthrachinon oder Anthrachinon verunreinigt). Aus Nitrobenzol glänzende, gelbe, feine

<sup>1)</sup> D. R. P. 205 195 (By) Frdl. X. 673; Bl. [4] 29, 1017 (1921).

Nadeln, Smp. 291—292°. Die Löslichkeit ist geringer als beim 1,5-Dichlor-anthrachinon.

Bromiert man 20 Stunden bei 200° mit der Hälfte des verwendeten Broms, so erhält man 30% Ausbeute an Dibromderivat, der Rest ist als Bromsulfosäure vorhanden. Letztere wurde im Filtrat als Kaliumsalz mit Kaliumchlorid gefällt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Die daraus über das Bariumsalz hergestellte freie Sulfosäure krystallisiert aus Aceton mit 2½ Mol. Wasser in gelben, glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfallen. Smp. 265—266°.

1,5-Brom-anthrachinon-sulfosaures Kalium wurde hergestellt aus der reinen Sulfosäurelösung durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat. Es krystallisiert aus Wasser in gelben, stark glänzenden Nadeln.

Bromierung der 1,5-Chlorsulfosäure. 5 gr Chlorsulfosäure mit 5 gr Brom und 40 gr Wasser 30 Stunden bei 230° erhitzt ergaben 2,5 gr 1,5-Chlor-brom-anthrachinon, d. h. 63%, vom Smp. 263°. Aus Chlorbenzol erhält man es in eigelben, glänzenden, triklinen Nadeln vom Smp. 267—268°. In konz. Schwefelsäure rötlichgelb löslich.

Chlorieren der 1,8-Disulfosäure und ihrer Salze. Die Verhältnisse sind hier ähnlich denjenigen bei der 1,5-Säure. Auch hier verläuft die Dichlorierung leicht quantitativ: 2,0476 gr 1,8-Disulfosäure + 5 aq. in 60 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure gelöst, werden bei 100° mit 4 gr Natriumchlorat in 40 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man erhält 1,232 gr 1,8-Dichlorprodukt vom Smp. 201—202°, Theorie 1,237 gr.

Aus Nitrobenzol centimeterlange, gelbe, stark glänzende Nadeln, Smp. 201—202° (Literatur 201—202°). Im Vakuum sublimiert erhält man gelbe, verwachsene Spiesse.

Die Monochlorierung wird ausgeführt wie bei der 1,5-Säure. Auch hier bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Disulfosäure, Chlorsulfosäure und Dichlor-anthrachinon. Die besten Ausbeuten an Chlorsulfosäure betragen 70—80%. Zur Reinigung benutzte man das Bariumsalz. Es lässt sich dieses leicht trennen von dem fast unlöslichen 1,8-disulfosauren Barium.

Bromierung der 1,8-Disulfosäure. 5 gr 1,8-Disulfosäure + 5 aq., 40 cm<sup>3</sup> Wasser, 10 gr Brom werden im Bombenrohr 30 Stunden auf 240° erhitzt. Erhalten 3,2 gr 1,8-Dibrom-anthrachinon, d. h. 80%, Smp. roh 220°, neben 0,8 gr durch Fällen mit Kaliumchlorid erhaltenen Kaliumsalzen. Aus Chlorbenzol krystallisiert das 1,8-Dibrom-anthrachinon in orange-gelben, centimeterlangen, strahlenden Nadeln. Smp. 232°—233°. In konz. Schwefelsäure orange-rot löslich (etwas röter als das 1,5-Derivat).

Bromiert man tiefer bei 200—220°, so erhält man nur noch ungefähr 10—15% an Dibromprodukt, der Rest ist ein Gemisch von

Bromsulfosäure mit unveränderter Disulfosäure. Eine Trennung der beiden gelang mit diesen kleinen Mengen nicht.

Bromieren von 1,8-Chlor-anthrachinon-sulfosäure. 5 gr Säure, 5 gr Brom, 30 cm<sup>3</sup> Wasser werden 30 Stunden auf 210° erhitzt. Das krystallisierte 1,8-Chlor-brom-anthrachinon wird abfiltriert und gewaschen. Erhalten 1,6 gr, rund 36%. Aus Nitrobenzol orangefarbene Nadeln, Smp. 209—210°.

Chlorierung der 1,6-Disulfosäure. Sie verläuft etwas schwerer als diejenige der  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Disulfosäuren, leichter aber als bei  $\beta$ ,  $\beta$ -Derivaten.

7 gr 1,6-Disulfosäure + 2½ aq. werden in 150 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 gr konz. Salzsäure gelöst, auf 90° erwärmt und bei dieser Temperatur 20 gr Natriumchlorat in 150 cm<sup>3</sup> Wasser in 1½ Stunden zutropft, man rührt darauf 15—20 Stunden bei 100°, filtriert heiss und wäscht mit Wasser. Ausbeute 4,5 gr 1,6-Dichlor-anthrachinon, Smp. 202° bis 203° roh, Theorie 4,7 gr. Nebenbei erhält man noch 0,2 gr 1,6-chlorsulfosaures Kalium.

Das 1,6-Dichlorprodukt ist leicht löslich in Nitrobenzol, Anisol, Chlorbenzol, Eisessig, Benzol, Toluol, schwer in Alkohol, Aceton, Äther. Aus Anisol erhält man es in feinen glänzend gelben Nadeln. Smp. 202,5—203,5°.

Chloriert man den gleichen Ansatz mit 15 gr Natriumchlorat während 9 Stunden bei 100°, so erhält man nur 40% an Dichlorprodukt neben 59% an Chlorsulfosäure (als Kaliumsalz).

Das Kaliumsalz der 1-Chlor-6-sulfosäure wurde aus Wasser umkrystallisiert und wie üblich über das Bariumsalz in die freie Sulfosäure verwandelt. Diese krystallisiert aus Eisessig in stark glänzenden schwefelgelben Blättchen mit 3 Mol. Wasser. In Aceton und Chlorbenzol schwer, in Wasser leicht löslich, ca. 1:4. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 248—249°.

Bromierung der 1,6-Disulfosäure. Die  $\alpha$ -ständige Sulfo-Gruppe lässt sich auch hier leicht durch Brom ersetzen, die  $\beta$ -ständige aber äusserst schwer.

3 gr 1,6-Disulfosäure + 2½ aq., 8 gr Brom, 30 cm<sup>3</sup> Wasser 30 Stunden auf 220° erhitzt lieferten 0,25 gr Dibromprodukt, d. h. 10%, neben 2,5 gr bromsulfosaurem Kalium.

Aus Anisol krystallisiert das 1,6-Dibrom-anthrachinon in gelben Nadeln vom Smp. 203—204° (Literatur 204°) in konz. Schwefelsäure orange-gelb löslich.

Das Kaliumsalz der 1,6-Bromsulfosäure wurde durch Krystallisation gereinigt und ebenfalls in die freie Sulfosäure verwandelt. Diese krystallisiert aus Eisessig in gelben, leicht verwitterten Blättchen vom Smp. 268—269°. Die Analysenresultate sind unscharf, deuten aber auf 4 Mol. Krystallwasser.

0,1469 gr Subst. verloren bei 150° 0,0222 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1469 gr Subst. erfordern 3,29 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH. Ber. 3,34 cm<sup>3</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BrSO<sub>3</sub>K + 4 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 16,4% Mol-Gew. 439  
 Gef. „ 15,2% „ 446

Chlorierung der 1,7-Säure. Die 1,7-Anthrachinon-sulfosäure resp. deren Kaliumsalz, verhält sich bei der Chlorierung wie eine  $\alpha$ -Disulfosäure. Die  $\beta$ -ständige Sulfogruppe ist auch hier leicht ersetzbar.

5 gr 1,7-disulfosaures Kalium (entwässert) in 150 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 gr konz. Salzsäure bei 90° mit 15 gr Natriumchlorat in 140 cm<sup>3</sup> Wasser während 7 Stunden bei 100° chloriert, ergibt 3,05 gr 1,7-Dichlor-anthrachinon (Theorie 3,12 gr).

Aus Nitrobenzol in feinen glänzenden Nadelchen erhältlich, vom Smp. 213—214°. Löslichkeit wie beim 1,6-Derivat.

0,3764 gr Subst. gaben 0,3856 gr AgCl  
 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. Cl 25,61%  
 Gef. „ 25,35%

Chloriert man 5 gr Kaliumsalz nur 3½ Stunden unter den gleichen Bedingungen, so erhält man 2,2 gr 1,7-Dichlorprodukt, d. h. 70% neben 1,1 gr Kaliumsalz der 1-Chlor-7-sulfosäure, d. h. 27%. Bei 2-stündiger Chlorierungsdauer: 32% Dichlorprodukt und 70% Kaliumsalz der 1-Chlor-7-sulfosäure.

Aus dem durch Umkrystallisieren gereinigten Kaliumsalz wird die freie Säure hergestellt (über das Bariumsalz), sie scheidet sich aus ihrer wässrigen Lösung auf Zusatz von Salzsäure nur gelatinös aus, ist demnach äusserst leicht löslich, ähnlich der 1,7-Disulfosäure. Es wurde darum die Sulfosäurelösung direkt in Salze übergeführt durch Neutralisation mit Carbonaten.

1,7-chlorsulfosaures Kalium: C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClSO<sub>3</sub>K + 1 H<sub>2</sub>O gelbes Krystallpulver, krystallisiert wahrscheinlich mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Löslichkeit 1 Teil Salz in 50 Teilen Wasser.

1,7-chlorsulfosaures Calcium, (C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2 H<sub>2</sub>O, gelbe Krystalle.

0,1638 gr Subst. verloren bei 190° 0,0063 gr Wasser.  
 0,1638 gr Subst. gaben 0,0304 gr CaSO<sub>4</sub>  
 (C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2 H<sub>2</sub>O Ber. Ca 5,57; H<sub>2</sub>O 5,01%  
 Gef. „ 5,46; „ 3,85%

Löslichkeit bei 18°: 1 Teil Salz löst sich in 75 Teilen Wasser.

Chlorierung der *Claus*'schen Säuren<sup>1)</sup>.

Um die noch unbekanntes 6- und 7-Chlor-anthrachinon-1-sulfosäuren zu erhalten, wurden auch die *Claus*'schen Säuren chloriert und versucht, in dem 1-Nitro-6- und 7-chloranthrachinon die Nitrogruppe mit Sulfit in die Sulfogruppe umzuwandeln. Leider geht die letzte Reaktion nicht, oder nur äusserst schlecht.

<sup>1)</sup> D. R. P. 214 150 (By) Frdl. IX. 674.

Chlorierung der  $\alpha$ -Säure. 10 gr nitrosulfosaures Natrium mit 600 cm<sup>3</sup> Wasser, 30 gr konz. Salzsäure und 20 gr Natriumchlorat in 200 cm<sup>3</sup> Wasser 20 Stunden bei 100° chloriert liefert 7,2 gr 1,6-Nitrochlor-anthrachinon, d. h. 90%.

Man erhält es aus Nitrobenzol in blassgelben glänzenden Blättchen vom Smp. 274—275°.

0,1643 gr Subst. gaben 0,0837 gr AgCl  
 0,1046 gr Subst. gaben 0,0501 gr AgCl  
 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClNO<sub>2</sub> Ber. Cl 12,3%  
 Gef. „ 12,6; 12,1%

Durch Reduktion mit Natriumsulfid entsteht zu 90—95% das entsprechende Amidochlorderivat.

5 gr Nitrochlorprodukt, 150 gr Wasser, 13 gr kryst. Natriumsulfid (100% Überschuss) werden 3 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert und gewaschen, erhalten 4,3 gr. Mit Stannochlorid kommt man zum gleichen Resultat.

Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, Dichlorbenzol, Anisol gibt ein reines 1-Amido-6-chloranthrachinon in dunkelroten, glänzenden feinen Nadeln. Smp. 210—211°.

Durch Acetylieren des Amidoproduktes mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat während 2 Stunden bei 130° erhält man in quantitativer Ausbeute das entsprechende Acetylprodukt. Aus Xylol orange-glänzende Nadeln (filzig), Smp. 211—212°.

Die Chlorierung der  $\beta$ -Säure wird ausgeführt wie diejenige der  $\alpha$ -Säure, doch lässt sich jene etwas leichter chlorieren (vergleiche 1,7-Disulfosäure). Ausbeute 90—95%.

Das 1,7-Nitrochlor-anthrachinon krystallisiert aus Anisol oder Chlorbenzol in gelblich weissen, glänzenden Prismen, Smp. 256—257°.

Auch die Reduktion ist hier identisch derjenigen des 1,6-Nitrochlorproduktes. Aus Anisol erhält man das 1,7-Amidochlor-anthrachinon als braunrotes krystallinisches Pulver vom Smp. 212—213°.

Das 1,7-Acetyl-amidochlor-anthrachinon bildet aus Xylol ein gelb-orange krystallinisches Pulver. Smp. 206—207°.

### Tabellarische Zusammenstellung.

*Schmelzpunkte der freien Säuren und Derivate.*  
 (Unkorrigiert).

	1, 5	1, 8	1, 6	1, 7
Disulfosäure . . .	310—311° Z	293—294° Z	215—217° Z	—
Sulfochlorid . . .	265—270° Z	222—223° Z	197—198° Z	231—232° Z
Sulfanilid . . .	269—270° Z	237—238° Z	227—228° Z	237—238° Z
Chlorsulfosäure . .	236—237° Z	183—184° Z	248—249° Z	—
Bromsulfosäure . .	265—266° Z	—	268—169°	—

(Z = unter Zersetzung).

Säuren und Salze	Krystallwassergehalt			Löslichkeit						Aussehen <sup>1)</sup>				
	1,5	1,8	1,6	1,7	1,5		1,8		1,6		1,5	1,8	1,6	1,7
	18°	100°	18°	100°	18°	100°	18°	100°	18°	100°	18°	100°	18°	100°
$C_{14}H_6O_4(SO_3)_2 \cdot H_2O$	+ 4 H <sub>2</sub> O	+ 5 H <sub>2</sub> O	+ 5 H <sub>2</sub> O	+ 4 H <sub>2</sub> O	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1	---	Ndl. gelb	Ndl. gelb	Ndl. gelb	Pulv. gelb
-N <sub>2</sub>	+ 5 H <sub>2</sub> O	+ 4 H <sub>2</sub> O	+ 4 H <sub>2</sub> O	+ 2 H <sub>2</sub> O	1:54	1:54	3:7	1:95	1:8	1:25	1:6	1:10	1:2	1:2
-K <sub>2</sub>	wasserfrei	+ 2 H <sub>2</sub> O	+ 1 1/2 H <sub>2</sub> O	+ 1 1/2 H <sub>2</sub> O	1:145	1:145	1:28	1:565	1:45	1:95	1:7	1:23	1:2	1:2
-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	wasserfrei	+ 2 H <sub>2</sub> O	wasserfrei	+ 2 H <sub>2</sub> O	1:44	1:44	1:13	1:102	1:7	1:19	1:3	1:12	1:2	1:2
-Ca	+ 3 H <sub>2</sub> O	+ 5 1/2 H <sub>2</sub> O	+ 5 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	1:108	1:108	1:108	1:1400	1:88	1:65	1:6	1:6	1:3	1:3
-Sr	+ 3 H <sub>2</sub> O	+ 3 1/2 H <sub>2</sub> O	---	---	1:360	1:360	---	1:2500	1:500	---	---	---	---	---
-Ba	+ 2 H <sub>2</sub> O	+ 3 1/2 H <sub>2</sub> O	+ 2 H <sub>2</sub> O	+ 2 1/2 H <sub>2</sub> O	1:2100	1:2100	1:2100	1:3600	1:3600	1:1500	1:650	1:580	1:90	1:90
-Pb	+ 4 H <sub>2</sub> O	+ 1 H <sub>2</sub> O	---	---	1:900	1:900	1:300	1:850	---	---	---	---	---	---
-Mg	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 10 H <sub>2</sub> O	1:49	1:49	1:5,5	1:100	1:14	1:7	1:2,5	1:3	1:1	1:1
-Zn	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	---	---	1:21	1:21	1:15	1:83	---	---	---	---	---	---
-Fe II.	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	---	---	1:36	1:36	---	1:93	---	---	---	---	---	---
-Co	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	---	---	1:35	1:35	---	1:178	---	---	---	---	---	---
-Ni	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 10 H <sub>2</sub> O	1:75	1:75	---	1:132	---	---	---	1:2	---	---
-Cu	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 7 H <sub>2</sub> O	---	---	1:33	1:33	---	1:63	---	---	---	---	---	---
-Mn	+ 7 H <sub>2</sub> O	+ 5 H <sub>2</sub> O	---	---	1:34	1:34	---	1:230	---	---	---	---	---	---
-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	wasserfrei	wasserfrei	---	---	---	---	---	1:100	---	---	---	---	---	---
			---	---	1:250	1:250	---	1:42	---	---	---	---	---	---

*Anthrachinon-disulfosäuren und Salze.*

*Chlorsulfosäuren und ihre Salze.*

$C_{14}H_6O_4ClSO_3 \cdot H_2O$	+ 4 H <sub>2</sub> O	+ 3 H <sub>2</sub> O	+ 3 H <sub>2</sub> O	+ 3 H <sub>2</sub> O	1:2	1:2	---	---	---	1:4	---	---	---	---	---	---	---	---
-Na	+ 1/2 H <sub>2</sub> O	+ 1 H <sub>2</sub> O	---	---	1:95	1:95	---	1:73	1:7	---	---	---	---	---	---	---	---	---
-K	+ 2 H <sub>2</sub> O	+ 2 H <sub>2</sub> O	wasserfrei	+ 1 H <sub>2</sub> O?	1:260	1:260	1:	1:235	1:18	1:580	---	---	---	---	---	---	---	---
(C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ClSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · Ca	+ 2 H <sub>2</sub> O	+ 4 H <sub>2</sub> O	+ 2 H <sub>2</sub> O	+ 2 H <sub>2</sub> O	1:780	1:780	1:250	1:260	1:51	1:6400	---	---	---	---	---	---	---	---
-Ba	---	+ 3 H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---	1:560	1:100	---	---	---	---	---	---	---	---	---
-Mg	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	---	---	1:295	1:295	---	1:200	1:35	---	---	---	---	---	---	---	---	---
-Ni	+ 8 H <sub>2</sub> O	+ 6 H <sub>2</sub> O	---	---	1:710	1:710	---	1:225	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

<sup>1)</sup> Ndl = Nadeln; Bit = Blättchen; T = Tafeln; Pulv = kristallinisches Pulver; Pr = Prismen, Ag = Aggregate.

Aus den reinen freien Sulfosäuren wurden eine Reihe von Salzen hergestellt, einerseits durch Umsatz mit leicht löslichen Metallsalzen, andernteils durch Neutralisation mit Carbonaten, je nach der Löslichkeit der entstehenden Salze. Sie lassen sich sehr gut aus Wasser (für die 1,5; 1,8; 1,6 Reihe) oder aus 30—50% Sprit in der 1,7 Reihe umkrystallisieren.

Die Löslichkeit der Salze nimmt zu von der 1,8-Säure über die 1,5-, 1,6- zur 1,7-Säure. Wie bei Naphthalin bilden auch hier die Magnesium-, Zink-, Ferro-, Kobalt-, Nickel- und eventuell Cupri-Salze eine isomorphe Reihe, deren Krystallwassergehalt variiert, je nach der Stellung der Sulfogruppen, 6, 8 oder 10 Mol.

Was *Witt* von den Naphthalin-sulfosäuren und ihren Salzen andeutet, gilt auch in der Anthrachinonreihe. Es werden sich sicher einmal bei umfassenderem Material aus Farbe, Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Sulfosäuren und ihrer Salze wichtige Gesetzmässigkeiten im allgemeinen ableiten lassen.

*Bromsulfosäuren und Salze.*

	1, 5	1, 8	1, 6	1, 7
$C_{14}H_6O_2BrSO_3-H$	+ $2\frac{1}{2} H_2O$	—	+ $4 H_2O$	—
—K	+ $2 H_2O$	—	—	—

*Derivate der Claus'schen Säuren.*

(Schmelzpunkt unkorrigiert).

	1, 6	1, 7
Nitro-chlor-anthrachinon . . .	274—275 <sup>o</sup>	256—257 <sup>o</sup>
Amido-chlor-anthrachinon . . .	210—211 <sup>o</sup>	212—213 <sup>o</sup>
Acetylamido-chlor-anthrachinon	211—212 <sup>o</sup>	206—207 <sup>o</sup>

*Schmelzpunkt der Halogenderivate.*

(Unkorrigiert).

	1, 5	1, 8	1, 6	1, 7
Dichlor . . . . .	243—244 <sup>o</sup>	201—202 <sup>o</sup>	202,5—203,5 <sup>o</sup>	213—214 <sup>o</sup>
Chlorbrom . . . .	267—268 <sup>o</sup>	209—210 <sup>o</sup>	—	—
Dibrom . . . . .	291—292 <sup>o</sup>	232—233 <sup>o</sup>	203—204 <sup>o</sup>	220 <sup>o</sup>

Die Löslichkeit ist grösser bei den  $\alpha$ ,  $\beta$ -Derivaten als bei  $\alpha$ ,  $\alpha$  (vgl. Fraktionierung der Restsalze), ebenfalls nimmt sie zu von den Dibrom- zu den Dichlorprodukten.

*Darstellung der Anthrachinon- $\beta$ -monosulfosäure<sup>1)</sup>*

a) In einem verschliessbaren, säurefesten Gefäss mit Rührwerk und Thermometer werden 350 gr Oleum von 20% Schwefelsäureanhydridgehalt vorgelegt und das Anthrachinon (208 gr) unter Rühren ein-

<sup>1)</sup> Mit *W. Anderau*.

getragen, wobei die Temperatur 80° kaum erreicht, wenn das Anthrachinon trocken ist. Nach vollständigem Eintragen wird im Verlaufe von 2 Stunden auf 140° erhitzt und noch 3 Stunden bei dieser Temperatur immer unter gutem Rühren sulfuriert. Darauf wird erkalten gelassen und zur Aufarbeitung geschritten.

b) Es ist besonders bei Verarbeitung von grösseren Mengen von Anthrachinon vorteilhaft nicht alles Oleum vorzulegen, sondern im Verlaufe der Reaktion zuzugeben.

208 gr trockenes Anthrachinon werden in der Kälte eingetragen in 200 gr 20-proz. Oleum; nach dem Eintragen im Verlaufe von 1½ Stunden auf 135° erhitzt und bei dieser Temperatur weitere 3 Stunden gerührt. Im Verlaufe dieser 3 Stunden werden durch den Tropftrichter 75 gr 40-proz. Oleum oder 50 gr 60-proz. Oleum zugegeben und dann wird noch eine Stunde weiter sulfuriert bei 140°.

Zur Aufarbeitung der Sulfurationsmasse gießt man diese nach Erkalten in 2 Liter Wasser und heizt durch Einleiten von Dampf auf 80°. Dabei nimmt das unveränderte Anthrachinon eine grobkörnige Struktur an und ist leicht zu filtrieren. Das unveränderte Anthrachinon wird mit wenig heissem Wasser gewaschen und gut abgesaugt. Das Filtrat ist immer tiefbraun gefärbt und enthält die sehr leicht lösliche freie Säure, welche am besten durch Aussalzen mit Kochsalz als Natriumsalz gefällt wird.

Das oft vorgeschlagene Kalken ist höchst verwerflich, weil alle Salze der Anthrachinon-monosulfosäuren so schwer löslich sind, dass sie in der stark schwefelsauren Lösung ausfallen und die Calciumsalze so schwer löslich sind, dass wir beim Kalken ungeheure Mengen Wasser benötigen, um die Calciumsalze in Lösung zu halten (1 gr Natriumsalz löst sich bei 18° in 120 cm<sup>3</sup> Wasser; 1 gr Calciumsalz löst sich bei Siedehitze in 200 cm<sup>3</sup> Wasser).

Man gibt also zu dem heissen Filtrat (ca. 2 Liter) 200 gr Kochsalz und rührt dann bis zum Erkalten, worauf man noch 10 Stunden stehen lässt. Das Natriumsalz der Anthrachinon-β-sulfosäure scheidet sich in Form von perlmutterglänzenden, gelben Blättchen ab und ist je nach Herkunft des Anthrachinons (bei Verarbeitung von technischem Anthrachinon) auch tief braun oder grau gefärbt. Im letzteren Falle sieht der Presskuchen aus wie eine Silberbarre und hat davon den Namen „Silbersalz“.

Das Natriumsalz wird abfiltriert und mit wenig Kochsalzlösung gedeckt, eventuell umkrystallisiert aus 1,5 Liter Wasser. Es ist fast chemisch rein und hat lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser. Die Ausbeuten sind sehr gut, schwanken aber immer um einige Prozente. Der Versuch nach Arbeitsweise 2 zeigt im Mittel folgende Resultate:

208 gr Anthrachinon wurde nach Beispiel b sulfuriert: erhalten	
51 gr Rückanthrachinon . . . . .	= 25%
210 gr Natriumsalz wasserfrei, roh . . . . .	= 68%
Verluste . . . . .	= 7%

Ziehen wir in Betracht, dass bei der Löslichkeit des Natriumsalzes von ca. 1:120 in den 2 Litern noch ca. 17 gr verbleiben (Monosulfosäure) entsprechend 5—6% (Mol. = 310), so haben sich höchstens 2% Disulfosäure gebildet, die natürlich bei ihrer grössern Löslichkeit in der Mutterlauge bleiben. Die Aufarbeitung als Kaliumsalz bringt keinen Vorteil, wie aus der Löslichkeit hervorgeht. Das Natriumsalz in heisser Lösung wurde durch Fällen mit Bariumchlorid in das Bariumsalz übergeführt, dieses abfiltriert und gut ausgewaschen. Durch Kochen des Bariumsalzes mit 10-proz. Schwefelsäure wurde die freie Säure erhalten, welche vom Bariumsulfat abfiltriert ein rein orangefarbenes Filtrat gibt, welches stark eingedampft wird. Die freie Säure ist äusserst leicht löslich, etwa 1:1,5 und kann aus der sirupösen Lösung leicht krystallin erhalten werden, wenn diese mit dem gleichen Volumen konz. reiner Salzsäure versetzt wird. Aus dieser Salzsäurelösung krystallisiert die Säure in zitronengelben, glänzenden Blättchen mit 3 Mol. Krystallwasser. Die wasserfreie Säure kann aus Eisessig unkrystallisiert werden und schmilzt unter Zersetzung und unscharf.

Grössere Mengen dieser freien Säure wurden hergestellt und durch Umsetzung mit Metallcarbonaten die chemisch reinen Salze hergestellt und analysiert, die Metalle nach bekannten Methoden, der Wassergehalt durch Erhitzen der Salze auf 150° während 10—12 Stunden, bei einigen Salzen unter Zuhilfenahme des Vakuums<sup>1)</sup>.

*Krystallwassergehalt und Löslichkeit der Salze der Anthrachinon-2-sulfosäure.*

Kation	Krystallwasser	Farbe, Form	100 cm <sup>3</sup> Lösung enthalten	
			bei 18° gr	bei 100° gr
Na	1	bräunlich-gelb, Würfel. . . .	0,83	21,0
K	0	bräunlich-gelb, Blättchen . .	0,89	12,4
NH <sub>4</sub>	0	hellgelb, Blättchen . . . . .	4,99	45,9
Mg	2	hellgelb, Nadeln . . . . .	0,356	1,032
Ca	2	hellgelb, mikrokristallin . .	0,137	0,552
Sr	1	hellgelb, mikrokristallin . .	0,097	0,508
Ba	1	hellgelb, mikrokristallin . .	0,034	0,213
Fe II	6	braun, mikrokristallin . . .	—	—
Co	6	rotbraun, mikrokristallin . .	—	—
Ni	6	grün. . . . .	—	—
Mn II	2	bräunlich, mikrokristallin . .	—	—
Zn	2	heller, mikrokristallin . . .	—	—
Cd	2	heller, mikrokristallin . . .	—	—
Cu	1	hellgelbgrün, mikrokristallin .	—	—
Pb	3	hellgelb, mikrokristallin . .	—	—

<sup>1)</sup> Stufenweise Änderungen des Krystallwassergehaltes konnte mit Sicherheit bei keinem anthrachinonsulfosaurem Salz festgestellt werden.

Vergleich der Löslichkeit zwischen Salzen der Anthrachinon- $\alpha$ - und  $\beta$ -monosulfosäure.

Kation	$\alpha$ -Säure		$\beta$ -Säure	
	18°	100°	18°	100°
NH <sub>4</sub>	1 : 60	sehr leicht lösl.	1 : 20	1 : 2
K	1 : 100	1 : 25	1 : 110	1 : 10
Na	1 : 100	1 : 20	1 : 120	1 : 5
Mg	1 : 100	1 : 20	1 : 300	1 : 100
Ca	1 : 250	1 : 50	1 : 800	1 : 200
Sr	1 : 1000	1 : 140	1 : 1100	1 : 200
Ba	1 : 2500	1 : 1000	1 : 3000	1 : 500

Darstellung der Anthrachinon-2,6- und 2,7-disulfosäuren<sup>1)</sup>.

Der Sulfurierkessel, mit gutem Rührwerk versehen, da die Masse ziemlich zäh wird, ist mit 200 gr Oleum von 35% Schwefeltrioxyd beschickt, und darin werden 208 gr Anthrachinon gelöst. Bis zur gänzlichen Lösung wird auf 80° erhitzt und dann auf 135—145°, worauf die Sulfuration beginnt. Es ist vorteilhaft in einem Ölbad zu erhitzen, um lokale Überhitzungen der dickflüssigen Masse zu verhindern. Im Verlaufe von 6—8 Stunden werden 200 gr 60-proz. Oleum zugegeben und darauf geachtet, dass die Temperatur zwischen 135° und 145° bleibt. Es wird dann weiter auf diese Temperatur erwärmt, bis eine Probe der Schmelze mit destilliertem Wasser keinen Niederschlag mehr gibt; darüber hinaus wird noch ca. eine Stunde weiter erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man die Masse mit ca. 600 gr Eis; es entsteht die braunrote klare Lösung der Disulfosäuren. Die Trennung der beiden isomeren Säuren gelingt auf folgende Weise: Man stellt mit heissem Wasser die Sulfurationsmasse auf 1 Liter und isoliert die Säuren als Natriumsalz, oder man stellt auf 2 Liter Wasser und isoliert sie als Kaliumsalze. Beide Methoden liefern ungefähr die gleichen Resultate. Wir arbeiten über das Natriumsalz: Die Sulfurationsmasse auf 1 Liter gestellt, mit 80—90 gr Kochsalz oder wenn die Bildung von Salzsäure unerwünscht ist, mit ca. 140 gr Soda versetzt (mehr Natriumion als der Theorie entspricht, damit möglichst grosse Aussalzwirkung zustande kommt). Nach ca. 24 Stunden, während welcher Zeit die Krystallisation durch zeitweiliges Rühren unterstützt wird, scheidet sich die Anthrachinon-2,6-disulfosäure als reines Dinatriumsalz aus.

Löslichkeiten der Salze bei 20°.

100 cm <sup>3</sup> enthalten:	Kaliumsalz:	Natriumsalz:
2,6-Säure . . . . .	1,47 gr	3,9 gr
2,7-Säure . . . . .	12,10 gr	30,5 gr

<sup>1)</sup> Mit Anderau.

Man erhält so 128 gr rohes 2,6-disulfosaures Natrium (bei 150° getrocknet) und nach der Löslichkeit verbleiben in der Mutterlauge ca. 35—40 gr neben der gesamten Anthrachinon-2,7-disulfosäure.

Die Mutterlauge wird auf 2—3 Liter verdünnt und heiss mit Kalk neutralisiert. Nach der Neutralisation werden 0,6 Mol. Soda = ca. 60 gr zugegeben, um sicher zu gehen, dass keine Calciumsalze ausgefällt werden. Es wird vom Gips abfiltriert und der Gips mit 1½ Liter Wasser ausgekocht. In den 4—5 Litern Filtrat ist alle 2,7-Disulfosäure, ca. 40 gr 2,6-Säure als Natriumsalze vorhanden neben Kochsalz und Glaubersalz. Durch starkes Konzentrieren wird die Anthrachinon-2,7-disulfosäure als Natriumsalz ausgeschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Kochsalzlösung wird dieses rein erhalten, dadurch nachzuweisen, dass das daraus hergestellte 2,7-Disulfochlorid roh nur um 1—2° vom eigentlichen Smp. 186° differiert.

Bei der Sulfuration bei 140° mittlerer Temperatur entstehen auf 4 Teile 2,6-Disulfosäure 6 Teile 2,7-Disulfosäure. Bei Versuchen bei 150° war das Verhältnis 9:11; die Verschiebung zugunsten der 2,6-Säure ist also nicht erheblich und die Temperatur über 150° liegt nicht im Interesse der Reinheit der Produkte und der praktischen Durchführung.

Aus mehreren Versuchen können folgende Verhältnisse als normal angesehen werden:

208 gr Anthrachinon bei 140° sulfiert geben:

- 128 gr anthrachinon-2,6-disulfosaures Natriumsalz (wasserfrei)
- 40 gr ca. 2,6-Säure, welche in der Mutterlauge (1 Liter) verbleiben
- 168 gr Gesamt-2,6-Disulfosäure sind entstanden oder 40% vom Ausgangsmaterial, zu fassen sind 32% reines Natriumsalz der Anthrachinon-2,6-disulfosäure.

Nach Eindampfen der Mutterlauge und mehrmaligem Umkrystallisieren des Niederschlages werden erhalten:

168—170 gr anthrachinon-2,7-disulfosaures Natrium (wasserfrei), welches ein reines Säurechlorid gibt, das sind 40% vom angewandten Anthrachinon.

Aus den verschiedenen Mutterlaugen kann noch das Gemisch der beiden Disulfosäuren gewonnen werden, je nach Reinheit 50—70 gr. Eine Trennung lohnt sich kaum; man kann die Salze eventuell bei der Aufarbeitung einer nächsten Charge mitnehmen.

Mittleres Resultat:

208 gr Anthrachinon geben:

- 128 gr Anthrachinon-2,6-disulfosaures Natrium . . . . . = 32%
- 170 gr 2,7-Natriumsalz . . . . . = 40%
- 70 gr Mischsäuren . . . . . = 20%
- Verluste . . . . . 8—10%

Die Bildung der Anthrachinon-1,6- und 1,7-disulfosäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Sulfuration mit Vanadinkatalyt konnte in zwei Fällen eine Mehrbildung von Anthrachinon-2,6-disulfosäure auf Kosten der 2,7-Säure im Verhältnis von 1:1 festgestellt werden, trotzdem die Temperatur 145° bei der Sulfuration nicht überschritten hatte.

Zur Charakterisierung der Säuren eignet sich die Überführung in die Disulfochloride.

Anthrachinon-2,6-disulfochlorid schmilzt bei 186°,

Anthrachinon-2,7-disulfochlorid schmilzt bei 250°.

Die freien Säuren wurden erhalten durch Verseifen der reinen Säurechloride, welche sich in der zehnfachen Menge kochenden Wassers in 6—8 Stunden verseifen lassen. Durch Eindampfen dieser wässrigen Lösungen und Versetzen mit konz. Salzsäure konnte die freie Anthrachinon-2,6-disulfosäure isoliert werden, während die 2,7-Säure nicht krystallin erhalten wurde, weil sie zu leicht löslich ist. Die Anthrachinon-2,6-sulfosäure krystallisiert so mit 6 Mol. Wasser; Löslichkeit ca. 1:1,2.

Anthrachinon-2,6-disulfosaures Kalium

0,420 gr Subst. gaben 0,0722 gr K (als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>K)<sub>2</sub> wasserfrei Ber. K 17,25%

(Mol.-Gew. = 454,44) Gef. „ 17,23%

Anthrachinon-2,7-disulfosaures Kalium

0,601 gr Subst. gaben 0,0223 gr H<sub>2</sub>O und 0,0992 gr. K (als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O Ber. K 16,55 H<sub>2</sub>O 3,82%

(Mol.-Gew. = 472,46) Gef. „ 16,50 „ 3,85%

*Salze und Löslichkeiten der Anthrachinon-2,6-disulfosäure.*

Kation	Krystallwasser	Farbe, Form	100 cm <sup>3</sup> Lösung enthalten	
			bei 18° gr	bei 100° gr
2 Na	2	bräunlich-gelb, Nadelchen . .	3,90	18,33
2 K	0	kräftig gelb, Nadelchen . . .	1,47	7,82
2 NH <sub>4</sub>	0	kräftig gelb, Nadelchen . . .	5,48	31,20
Mg	3	hellgelb, mikrokrystallin . .	2,47	—
Ca	5	hellgelb, mikrokrystallin . .	1,53	2,37
Sr	—	hellgelb, mikrokrystallin . .	0,235	0,380
Ba	5	hellgelb, mikrokrystallin . .	0,043	0,165
FeII	8	braun, mikrokrystallin . . .	—	—
Co	8	rot, mikrokrystallin . . . .	—	—
Ni	8	grün, mikrokrystallin . . . .	—	—
Zn	6	hellgelb, mikrokrystallin . .	—	—
Cu	4	grün, mikrokrystallin . . . .	—	—
Pb	5	hellgelb, mikrokrystallin . .	—	—

Salze und Löslichkeiten der Anthrachinon-2,7-disulfosäure.

Kation	Krystallwasser	Farbe, Form	100 cm <sup>3</sup> Lösung enthalten	
			bei 18° gr	bei 100° gr
2 Na	4	bräunlich-gelb, Nadeln . . . .	30,53	sehr leicht lösl.
2 K	1	kräftig gelb, Nadeln . . . .	12,17	sehr leicht lösl.
2 NH <sub>4</sub>	1	kräftig gelb, Nadeln . . . .	18,10	sehr leicht lösl.
Mg	5	gelb, Nadeln . . . . .	29,06	sehr leicht lösl.
Ca	2	kräftig gelb, Nadeln . . . .	5,06	6,24
Sr	2	bräunlich-gelb, Nadeln . . . .	0,65	1,32
Ba	1	bräunlich-gelb, mikrokrySTALLIN	0,247	0,403
Fe II	6	braun . . . . .	—	—
Co	6	rot . . . . .	—	—
Ni	6	grün . . . . .	—	—
Zn	4	hellgelb . . . . .	—	—
Cu	6	hellgelb . . . . .	—	—
Pb	2	hellgelb . . . . .	—	—

Darstellung der Anthrachinon-sulfochloride<sup>1)</sup>.

I. Anthrachinon-*α*-sulfochlorid.

In einem Rundkolben mit eingeschlipfemem Rückflusskühler werden 32 gr scharf getrocknetes anthrachinon-1-sulfosaures Kalium eingetragen in 50 gr Phosphoroxychlorid und 26 gr (25% Überschuss) Phosphorpentachlorid und während drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Durch den Kühler, der mit einem Calciumchloridrohr verschlossen ist, entweicht nur wenig Salzsäure. Anfangs der Reaktion wird mässig erhitzt, im allgemeinen verläuft die Reaktion in Folge der Verdünnung mit Phosphoroxychlorid gleichmässig lebhaft. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse in feinem Strahl auf 500 gr Wasser und 500 gr Eis gegeben. Das Eiswasser wird kräftig gerührt, so dass das Phosphoroxychlorid beim Eingiessen ganz fein suspendiert und sofort vom Wasser zersetzt wird, während das gebildete Säurechlorid fein pulverig ausfällt. Es darf sich unter keinen Umständen Phosphoroxychlorid in grösseren Mengen am Boden absetzen, da es oft plötzlich, fast explosionsähnlich mit dem Wasser umgesetzt wird. Kurz nachdem alles eingetragen ist, wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Das Säurechlorid aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol umkrystallisiert, bildet feine gelbe Nadeln vom Smp. 216—218°. Die Ausbeute erreicht 39 gr = 95%.

Die Chlorbestimmung nach *Piria* und *Schiff* bestätigt, dass die Carbonylgruppe bei dieser Arbeitsweise nicht chloriert wird.

<sup>1)</sup> Mit *Anderau*.

Anthrachinon- $\alpha$ -sulfochlorid. Mol.-Gew. = 306,46.

0,512 gr Säurechlorid gaben durch Verseifen 0,0584 gr Chlor.

$C_{14}H_7O_4ClS$	Ber. Cl 11,50%
	Gef. „ 11,40%

Durch Kochen mit Wasser werden 10 gr  $\alpha$ -Säurechlorid in 200 cm<sup>3</sup> Wasser in ca. einer Stunde verseift (siehe auch *Ullmann*) während das  $\beta$ -Säurechlorid dazu drei bis vier Stunden unter gleichen Bedingungen benötigt.

### II. Anthrachinon- $\beta$ -sulfochlorid.

a) Unter Einhaltung genau gleicher Bedingungen wird aus anthrachinon- $\beta$ -sulfo-saurem Natrium das Anthrachinon-2-sulfochlorid erhalten. Die Ausbeuten erreichen 92% an reinem Produkt vom Smp. 197°. Aus Benzol oder Chlorbenzol werden filzige, hellgelbe Nadelchen erhalten.

b) Ebenso gute Resultate werden nach der Arbeitsweise des D.R.P. 266 521 erhalten.

### III. Anthrachinon-2,6- und 2,7-disulfochlorid.

Die Sulfochloride der Anthrachinon-2,6- und 2,7-disulfo-säure werden in ca. 80-proz. Ausbeute erhalten durch Behandeln der Natriumsalze mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel beim Erhitzen am Rückfluss während sechs Stunden. Zur Darstellung in grössern Mengen eignet sich aber besser die Umsetzung der Salze mit Chlorsulfonsäure.

42 gr trockenes Natronsalz der Anthrachinon-2,6- resp. 2,7-disulfo-säure werden mit 300 gr Chlorsulfonsäure im verschlossenen Kolben während sechs Stunden bei 95° unter zeitweiligem Schütteln behandelt und nach Erkalten auf 1½ Liter Eiswasser gegossen. Der abfiltrierte Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

Die Rohausbeute an Anthrachinon-2,6-disulfochlorid beträgt 40 gr = ca. 96%. Aus Chlorbenzol umkrystallisiert wird es in Form von gelben Blättchen vom Smp. 250° erhalten.

In ebensolcher Ausbeute erhält man das Anthrachinon-2,7-disulfochlorid vom Smp. 186°, gelbe Nadeln aus Chloroform oder Anisol.

Die Verseifung von 10 gr in 200 cm<sup>3</sup> Wasser des 2,6- oder 2,7-Disulfochlorids benötigt bei Siedetemperatur acht bis zehn Stunden. Die isomeren Anthrachinon-1,5- und 1,8-disulfochloride benötigen unter gleichen Bedingungen nur zwei bis drei Stunden.

Chlorbestimmungen.

Anthrachinon-2,6-disulfochlorid:

0,7342 gr Subst. gaben	0,5216 gr AgCl
$C_{14}H_6O_8Cl_2S_2$	Ber. Cl 17,51% Gef. Cl 17,57%

Anthrachinon-2, 7-disulfochlorid

0,5014 gr Subst. gaben 0,3500 gr AgCl  
 $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2$  Ber. Cl 17,51% Gef. Cl. 17,28%

Die Chlorderivate wurden nach bekannten Methoden dargestellt und die Schmelzpunkte festgestellt.

*Vergleich der Schmelzpunkte isomerer Anthrachinonderivate.*

Stellung im Kern	Freie Säure	Säure- chlorid	Chlor- resp. Dichlor- -anthrachinon	Brom- resp. Dibrom- -anthrachinon	Säure- anilid
$\alpha$ -Mono	214°	218°	162°	188°	214°
$\beta$ -Mono	zersetzlich	197°	210°	193°	191°
2, 6-Di-	zersetzlich	250°	292°	—	321°
2, 7-Di-	zersetzlich	186°	210°	—	192°
1, 5-Di-	311° Z	270° Z	244°	292°	270° Z
1, 8-Di-	294° Z	223° Z	202°	233°	238° Z
1, 6-Di-	217° Z	198° Z	204°	204°	228° Z
1, 7-Di-	—	232° Z	214°	220°	238° Z

(Z = unter Zersetzung)

Daten der Chlorsulfosäuren.

	Schmelzpunkt der freien Säure	Säurechlorid
1-Chlor-5-sulfosäure	237°	—
1-Chlor-8-sulfosäure	184°	—
1-Chlor-6-sulfosäure	249°	—
2-Chlor-6-sulfosäure	zersetzlich	202°
2-Chlor-7-sulfosäure	zersetzlich	176°

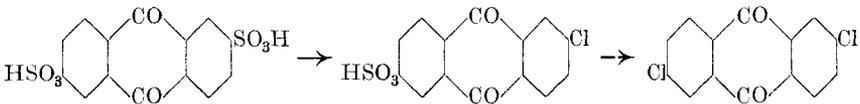
Die Abspaltung der Sulfogruppe.

Die verschiedenen Anthrachinon-sulfosäuren wurden darauf untersucht, ob sich die Sulfogruppen eliminieren lassen (Ersatz durch Wasserstoff), wenn sie in mässig konz. Schwefelsäure eventuell in Gegenwart von Katalysatoren oder Reduktionsmitteln erhitzt werden. Die acht isomeren Säuren wurden unter stets gleichen Bedingungen in zehnfacher Menge Schwefelsäure von 96° Bé im Chlorbenzol- oder Nitrobenzolbad usw. 8 Stunden erhitzt. Durch Eingiessen in Wasser und Extrahieren eines eventuellen Niederschlages wurde auf Rückbildung von Anthrachinon geprüft. Bei den Versuchen mit den Disulfosäuren wurde zudem auf eventuell gebildete Monosulfosäure geprüft, durch Bestimmung der Löslichkeit der Natriumsalze und Vergleich der Krystallformen unter dem Mikroskop. Die Resultate stehen in nachfolgender Tabelle:

Säure	8 Stunden 135°	8 Stunden 180°	8 Stunden 210° und Queck- silberkatalyt	8 Stunden 210° Vanadinkatalyt Fe, Cu, Al usw.
α-Monosulfo- säure	kein Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon	ca. 80% Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon
β-Monosulfo- säure	durchgehend keine Anthrachinon-Rückbildung			
1,5-Disulfo- säure	kein Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon	ca. 74% Anthrachinon	kein Anthrachinon
1,8-Disulfo- säure	kein Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon	ca. 78% Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon
2,6-Disulfo- säure	kein Anthrachinon	kein Anthrachinon	kein Anthrachinon	kein Anthrachinon
2,7-Disulfo- säure	durchgehend keine Anthrachinon-Rückbildung			
1,6-Disulfo- säure	kein Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon, etwas Mono- sulfosäure	kein Anthrachinon
sog. Rest- sulfosäure	kein Anthrachinon	Spuren von Anthrachinon	10% Anthrachinon ca. 5% Mono- sulfosäure	Spuren von Anthrachinon

*2,6-Dichlor-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon-6-sulfosäure.*

Die Reaktion bei der Dichlorierung verläuft in zwei Stufen, es bildet sich vorerst das sehr schwer lösliche Natriumsalz der 2-Chlor-6-anthrachinon-sulfosäure:



Die Umsetzung zu Dichlor-anthrachinon gelingt nur unvollständig, wie folgender als bester von vielen Versuchen zeigt:

42 gr anthrachinon-sulfosaures Natrium wurden in 2 Liter Wasser und 200 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Es werden dann 100 gr Natriumchlorat als 10-proz. Lösung im Verlaufe von 15 Stunden zugegeben. Das Chlor wird nur langsam aufgenommen. Es scheidet sich schon bald ein flockiger Niederschlag aus, der rasch zunimmt. Bei gutem Rühren wird nach 24-stündiger Operation aufgearbeitet. Das kalte Reaktionsprodukt wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Dieser Niederschlag besteht zum grössten Teil aus wasserlöslichem Natriumsalz der 2-Chlor-6-sulfosäure. Durch Extraktion des trockenen

Niederschlag mit Benzol konnten 3 gr Dichlor-anthrachinon aufgearbeitet werden. Das ziemlich reine 2-chloranthrachinon-6-sulfosaure Natrium wiegt 28 gr. In den Mutterlaugen bleibt wenig unverändertes 2,6-Disulfo-anthrachinon und Spuren der Chlorsulfosäure.

42 gr anthrachinon-2,6-disulfosaures Natrium ergaben:

28 gr Chlor-sulfo-anthrachinon . . . . .	= 82%
3 gr Dichlor-anthrachinon . . . . .	= 11%
Verluste . . . . .	= 7%

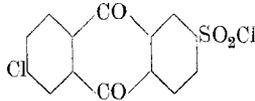
Das 2,6-Dichlor-anthrachinon, aus Chlorbenzol oder Anisol umkrystallisiert, gibt gelbe Blättchen vom Smp. 282°.

0,3870 gr Subst. gaben 0,3998 gr AgCl	
$C_{14}H_6O_2Cl_2$	Ber. Cl 25,63%
(Mol.-Gew. 277)	Gef. „ 25,54%

Das 2-chloranthrachinon-6-sulfosaure Natrium wurde durch Kochen mit Bariumchloridlösung in das Bariumsalz übergeführt und dieses analysiert. Es krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in gelben, mikrokrystallinen Blättchen. Das lufttrockene Salz verliert bei 160° 1 Mol. Wasser.

0,9 gr Subst. gaben 0,0225 gr H <sub>2</sub> O und 0,1531 gr Ba	
$(C_{14}H_6O_2ClSO_3)_2Ba + 1 H_2O$	Ber. Ba 17,11 H <sub>2</sub> O 2,24%
(Mol.-Gew. = 802,66)	Gef. „ 17,00 „ 2,50%

Zur weiteren Charakterisierung wurde das 2-chloranthrachinon-6-sulfosaure Natrium durch Behandeln mit Chlorsulfosäure in das 2-Chloranthrachinon-6-sulfochlorid verwandelt:



Es krystallisiert aus Chlorbenzol in tiefgelben Nadeln vom Smp. 202°.

Durch Verseifen dieses Sulfochlorids und Bestimmung der gebildeten Salzsäure ist es identifiziert worden.

Chlorbestimmung:

0,452 gr Subst. gaben 0,0465 gr Chlor	
$C_{14}H_6O_2ClSO_2Cl$	Ber. Cl 10,40%
(Mol.-Gew. = 341,1)	Gef. „ 10,30%

### 2,7-Dichlor-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon-7-sulfosäure.

Durch Umsetzung der Anthrachinon-2,7-disulfosäure mit naszierendem Chlor wird bei den üblichen Bedingungen kein Dichlor-anthrachinon erhalten, wie folgender von vielen Versuchen zeigt.

42 gr anthrachinon-2,7-disulfosaures Natrium wurden in 2 Liter Wasser mit 200 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 150 gr Natriumchlorat innerhalb 40 Stunden reagieren lassen und die Reaktionsmasse aufgearbeitet. Nach dieser Zeit hat sich keine Spur von 2,7-Dichlor-anthrachinon gebildet, der geringe Niederschlag im Wasser besteht aus 6 gr = ca. 25% 2-Chlor-anthrachinon-7-sulfosäuren wie folgende

Analysen zeigen. Der Niederschlag wird durch Kochen mit Bariumchloridlösung als Bariumsalz krystallisiert. Das lufttrockene Salz krystallisiert in gelben Nadeln mit 1 Mol. Wasser.

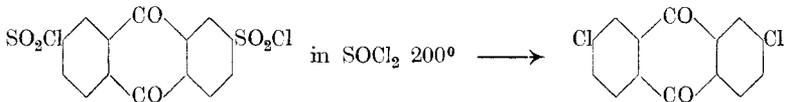
0,8200 gr Subst. gaben 0,0176 gr H<sub>2</sub>O und 0,1410 gr Ba  
 (C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 2,24 Ba 17,11%  
 (Mol.-Gew. = 802,66) Gef. „ 2,15 „ 17,20%

Durch Behandeln des Rohnatriumsalzes mit Phosphorpentachlorid wurde das 2-Chlor-anthrachinon-7-sulfochlorid erhalten. Aus Chloroform umkrystallisiert, resultieren gelbe Nadeln vom Smp. 176°.

0,350 gr Subst. gaben 0,0364 gr Cl  
 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClSO<sub>2</sub>Cl Ber. Cl 10,40%  
 (Mol.-Gew. = 341,1) Gef. „ 10,22%

*2,7-Dichlor-anthrachinon nach D. R. P. 284 976.*

Durch dieses Patent wird die Herstellung von Halogen-anthrachinon aus den Anthrachinon-sulfochloriden durch Erhitzen mit Thionylchlorid geschützt.



Es ist bekannt, dass beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfochloriden ziemlich leicht Schwefeldioxyd abgespalten wird und kernhalogeniertes Anthrachinon resultiert. Schon bei längerem Stehen der Sulfochloride (ca. einen Monat) bei Zimmertemperatur kann Schwefeldioxyd nachgewiesen werden. Wird die Abspaltung des Schwefeldioxyds bei 200° in Gegenwart von Thionylchlorid, das nur als Lösungsmittel dient, vorgenommen, so erhält man die Chlor-anthrachinone in guter Ausbeute.

10 gr Anthrachinon-2,7-disulfochlorid werden mit 20 gr frisch destilliertem Thionylchlorid im Bombenrohr während acht Stunden auf 220° erhitzt. Die Reaktionsmasse ist ziemlich dunkel und wird auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird mehrere Stunden mit Wasser gekocht, um eventuell unzersetztes Sulfochlorid zu verseifen. Der hellgelbe Niederschlag wiegt 4,2 gr = 60% Ausbeute und wird aus Anisol umkrystallisiert. Es resultieren zitronengelbe filzige Nadelchen vom Smp. 210°.

0,310 gr Subst. gaben 0,0786 gr Cl (als AgCl)  
 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. Cl 25,60%  
 (Mol.-Gew. = 277) Gef. „ 25,30%

Technisch stellt man das 2,7-Dichlor-anthrachinon aus der meso-Dichlor-anthracen-2,7-disulfosäure dar, s. D. R. P. 228 876. Frdl. X. 577.

Organisch-Technisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule  
 Zürich, im Februar 1927.

## Über Derivate des Acenaphtens

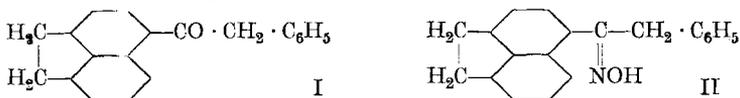
von Paul Ruggli und Alfred Jenny.

(7. II. 27.)

In der vorliegenden Arbeit ist eine Reihe von Acenaphten-derivaten beschrieben, deren Synthese als Vorarbeit für spätere Versuche über peri-Ringschlüsse ausgeführt wurde. Für solche Zwecke erschien das Acenaphten in mancher Hinsicht geeigneter als das Naphtalin, da die vorhandene Brücke die übrigen  $\alpha$ -Stellungen noch reaktionsfähiger macht, so dass man bei Einführung eines Substituenten in der Regel reine  $\alpha$ -Derivate und bei Einführung eines zweiten Substituenten reine peri-Biderivate erwarten kann.

Wir gingen aus vom Benzyl-acenaphtyl-keton (Formel I), welches durch Einwirkung von Phenyl-essigsäure-chlorid auf Acenaphten in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt wird. V. Pöpcke<sup>1)</sup> erhielt hierbei 30% Keton; durch Verbesserung der Darstellung konnten wir die Ausbeute auf 65% d. Th. steigern. Während in der Naphtalinreihe die analoge Reaktion ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylderivat ergibt<sup>2)</sup>, haben wir hier, wie erwartet, ausschliesslich das Benzyl- $\alpha$ -acenaphtyl-keton gefunden. Es wurde durch ein Oxim (Formel II), ein Phenylhydrazon und ein Pikrat näher charakterisiert.

Die  $\alpha$ -Stellung wurde am vorliegenden Beispiel nicht ausdrücklich bewiesen, doch haben Graebe und Haas<sup>3)</sup> die  $\alpha$ -Substitution bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion am analogen Benzoyl-acenaphten exakt nachgewiesen. Eine anders lautende Literaturangabe, die Einwirkung von Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid betreffend, ist inzwischen ebenfalls zugunsten der  $\alpha$ -Substitution berichtigt worden<sup>4)</sup>.



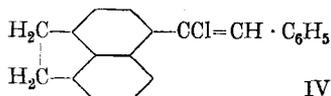
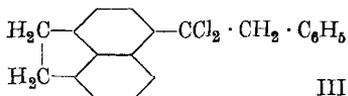
Lässt man auf das Benzyl-acenaphtyl-keton Phosphorpentachlorid einwirken, so erhält man einen öligen Körper, in welchem ohne Zweifel das entsprechende Ketochlorid (Formel III) vorliegt, da es bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen oder Behandeln mit Alkali unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-chlor-äthylen (Formel IV) übergeht.

<sup>1)</sup> B. **21**, 1343 (1888).

<sup>2)</sup> P. Ruggli und M. Reinert, Helv. **9**, 68 (1926).

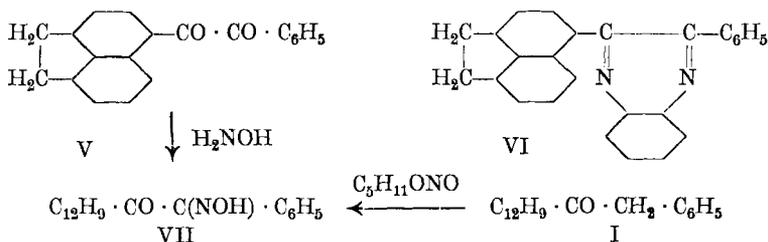
<sup>3)</sup> A. **327**, 96 (1903).

<sup>4)</sup> Dziewonski und Rychlik, B. **58**, 2240 (1925); nur die Sulfierung scheint eine Ausnahme zu machen.



Eine nochmalige Salzsäure-Abspaltung aus dem letzteren unter Bildung von Phenyl-acenaphtyl-acetylen  $C_{12}H_9 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$  liess sich nicht bewerkstelligen, auch wenn man stärkste Mittel (Kalischmelze oder Ätzkali in Pyridin) anwandte. Ähnliche Erfahrungen sind in der Naphtalinreihe<sup>1)</sup> gemacht worden, sofern es sich um  $\alpha$ -Naphtylderivate handelte, während in der  $\beta$ -Reihe das Phenyl-naphtyl-acetylen leicht erhalten werden konnte<sup>2)</sup>.

Oxydiert man Benzyl-acenaphtyl-keton (I) mit Kaliumpermanganat in Pyridin, so erhält man ein Analogon des Benzils, das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal (V), dessen Struktur aus der Bildung eines Chinoxalins (VI) bei Einwirkung von o-Phenylen-diamin hervorgeht. Das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal (V) gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (VII); dass hierbei die dem Phenyl benachbarte Carbonylgruppe reagiert hat, geht daraus hervor, dass dasselbe Oxim auch aus Benzyl-acenaphtyl-keton (I) durch Einwirkung von Amylnitrit erhalten werden kann.



Das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal (V) bildet mit Hydrazinhydrat ein Monohydrizon  $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot C(N \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$ ; ein Dihydrizon konnte auch mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Einschmelzrohr nicht erhalten werden, obwohl ein solches zur Darstellung des entsprechenden Acetylens analog dem Verfahren von Curtius und Thun<sup>3)</sup> erwünscht gewesen wäre.

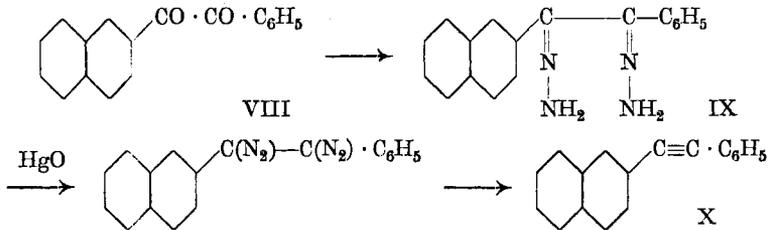
Es wurde daher das Verhalten entsprechender Dihydrzone der Naphtalinreihe untersucht. Ausgehend vom Phenyl- $\beta$ -naphtyl-glyoxal (VIII), sowie der entsprechenden  $\alpha$ -Verbindung konnten Mono- und Dihydrzone ohne Schwierigkeit erhalten werden. Beim Schütteln mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol wurde das Dihydrzon der  $\beta$ -Naphtylreihe (IX) unter Entwicklung von Stickstoff glatt in Phenyl-

<sup>1)</sup> P. Ruggli und M. Reinert, Helv. **9**, 71 (1926).

<sup>2)</sup> Ein  $\alpha$ -Dinaphtyl-acetylen ist allerdings in der Literatur beschrieben; es wurde von Grabowski, B. **11**, 298 (1878), aus unsymmetrischem Dinaphtyl-dichloräthylen  $(C_{10}H_7)_2C = CCl_2$  durch Destillation über Natronkalk in schlechter Ausbeute erhalten und scheint nicht näher untersucht zu sein.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **44**, 171 (1891).

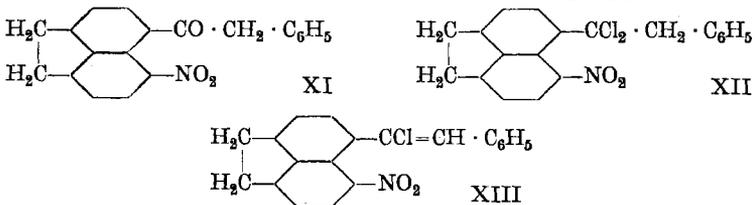
$\beta$ -naphtyl-acetylen (X) übergeführt, während das Dihydrizon der  $\alpha$ -Naphtylreihe in der Kälte nicht reagierte und beim Erhitzen allmählich verharzt wurde. Im letzteren Fall scheint also der orthoständige Benzolkern störend zu wirken.



Das Phenyl- $\beta$ -naphtyl-acetylen erwies sich als identisch mit dem von *Ruggli* und *Reinert*<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten Präparat.

Kehren wir in die Acenaphtenreihe zurück, so wurde das Benzyl-acenaphtyl-keton (I) weiterhin der Nitrierung und Halogenierung unterworfen.

Bei der Nitrierung zeigte sich wieder die Empfindlichkeit des Acenaphtenkernes. Während die üblichen Nitrierungsmethoden mit Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure in der Wärme die Substanz verharzten, in der Kälte dieselbe nicht angriffen, konnte in Eisessig bei Gegenwart von überschüssigem Essigsäure-anhydrid das Nitroketon erhalten werden. Da die  $\alpha$ -Stellungen im Acenaphten noch mehr begünstigt sind wie im Naphtalin, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Nitrogruppe die noch freie  $\alpha$ -Stellung besetzt hat, entsprechend der Formel XI. Immerhin geben wir diese und die beiden nächsten Formeln mit Vorbehalt wieder, da ein direkter Stellungsbeweis für die Nitrogruppe noch aussteht. Zahlreiche Oxydationsversuche mit den verschiedensten Mitteln unter variierten Bedingungen ergaben nur Harze. Ebenso verharzte die Substanz<sup>2)</sup> bei Versuchen, mit Schwefelsäure oder Pyridin im Sonnenlicht einen isatogenartigen Ring zwischen der Nitrogruppe und der Methylengruppe zu schliessen.



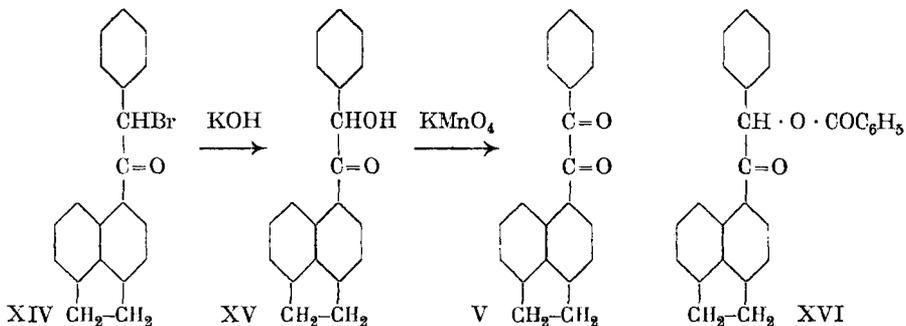
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde das entsprechende Ketochlorid (XII) und aus diesem durch Erhitzen im Vakuum unter Chlorwasserstoff-abspaltung das 1-Phenyl-2-(nitro-acenaphtyl)-2-chloräthylen (XIII) erhalten. Die letzte Molekel Chlorwasserstoff

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 67 (1926).

<sup>2)</sup> Auch die Substanz XIII.

lässt sich wegen der Alkaliempfindlichkeit nicht abspalten. — Bei einem Versuch, das Benzyl-nitro-acenaphtyl-keton mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Bariumcarbonat in sein Oxim zu verwandeln, wurde ein neuer gelber Körper erhalten, der aber kein Oxim, sondern nach seiner Formel  $C_{20}H_{15}O_3N$  ein Isomeres des Nitroketons ist.

Die Bromierung des Benzyl-acenaphtyl-ketons zeigte, dass das Brom in die mittlere Methylengruppe eintritt; es wird das 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon-2 (Formel XIV) erhalten. Durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali wird das Brom durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht das 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon-2 (Formel XV), das weiterhin durch ein Benzoylderivat (XVI) charakterisiert wurde. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat kann das 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon in Phenyl-acenaphtyl-glyoxal (V) übergeführt werden, womit zugleich bewiesen ist, dass die ursprüngliche Bromierung in der aliphatischen Mittelgruppe stattgefunden hatte.



Über einige weitere Versuche, welche mit Benzoyl-acenaphten und seinem Nitroderivat ausgeführt wurden, sei auf die Dissertation *A. Jenny* (Basel 1926) verwiesen.

### Experimentelles.

*Benzyl-acenaphtyl-keton*<sup>1)</sup> (Phenacetyl-acenaphten), Formel I.

In einem geräumigen Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührvorrichtung werden 200 gr Acenaphten und 200 gr Phenyl-essigsäure-chlorid in 1,5 Liter Schwefelkohlenstoff gelöst und unter kräftigem Rühren 250 gr techn. Aluminiumchlorid im Verlaufe einer halben Stunde zugegeben. Die Lösung erwärmt sich unter starker Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden und färbt sich hierbei erst grün, dann rasch schwarz. Nach Zugabe des gesamten Aluminiumchlorids wird noch etwa anderthalb Stunden auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt. Längeres Erwärmen oder Stehenlassen ist nicht zu empfehlen, da das Aluminiumchlorid auf Acenaphtenderivate einen zerstörenden Einfluss ausübt. Man entfernt deshalb das Reaktions-

<sup>1)</sup> V. Pápcke, B. 21, 1343 (1888).

gemisch nach dieser Zeit vom Wasserbad, obwohl die Chlorwasserstoffentwicklung noch nicht vollständig aufgehört hat, und zersetzt die Masse nach dem Erkalten sofort durch vorsichtiges Ausgiessen auf Eis und Salzsäure. Der grösste Teil des Ketons bleibt in Lösung, ein kleinerer Teil dagegen fällt als schwarze, schmierige Masse aus und wird durch weitem Schwefelkohlenstoffzusatz in Lösung gebracht. Die Schwefelkohlenstofflösung wird mehrere Tage über Calciumchlorid und etwas Kaliumcarbonat stehen gelassen. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, und man erhält das Keton als eine schwarze, pechartige Masse. Etwa die Hälfte derselben wird in einen 500 cm<sup>3</sup> fassenden „Wurstkolben“ (*Anschütz-Kolben*) verbracht, der mit einer weiten Siedekapillare mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen wird. (Während der Destillation tritt sehr leicht Übersäumen ein; man vermeidet dies einmal durch fortwährendes Regulieren der Luftzufuhr durch die Kapillare und weiter dadurch, dass man den Kolben anfangs nur zur Hälfte, und erst später, wenn die Destillation im Gang ist, bis an den Hals in das Ölbad eintaucht). Unter 11—12 mm Druck gehen bei 180—210° unverbrauchtes Acenaphten und Phenylelessigsäure über, welche entfernt werden (10—15% der angewandten Mengen). Das Keton destilliert bei 280—310° Innentemperatur über, wozu Ölbadtemperaturen von 320—360° erforderlich sind.

Das so erhaltene, gelb gefärbte Rohprodukt wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in leicht gelb gefärbten Krystallen vom Smp. 114° erhalten, es kann so für die meisten Umsetzungen verwendet werden. Zur Analyse, sowie zur Nitrierung wird noch zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält das Keton dann in Form schneeweisser Krystalle.

Ausbeute: 220—240 gr dest. Rohprodukt, entsprechend 65—68% der Theorie.

0,2638 gr Subst. gaben 0,8540 gr CO<sub>2</sub> und 0,2036 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 88,20 H 5,92%

Gef. „ 88,29 „ 5,80%

Das Benzyl-acenaphtyl-keton bildet weisse Krystalle vom Smp. 114°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig.

*Oxim des Benzyl-acenaphtyl-ketons*, Formel II.

2,7 gr Benzyl-acenaphtyl-keton und 0,35 gr salzsaures Hydroxylamin wurden in 50 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, 2 gr Kaliumhydroxyd in Methylalkohol zugegeben, und die Lösung während 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung mit ca. 150 cm<sup>3</sup> salzsäurehaltigem Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oxim aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2000 gr Subst. gaben 8,50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 734 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ON Ber. N 4,88 Gef. N 4,91%

Das Oxim bildet farblose Krystallnadeln vom Smp. 138°. Es ist schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in verdünnter Kalilauge.

Phenylhydrazon: 2,7 gr Keton und 1,1 gr Phenylhydrazin wurden während zwanzig Minuten auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das harzige gelbe Reaktionsprodukt mit Äther gewaschen, wobei die Schmierer in Lösung gingen. Nach mehrtägigem Stehen unter kaltem Aceton verwandelte sich der Körper in farblose Krystalle vom Smp. 138—139°. Da dieselben beim Lösen teilweise gespalten wurden und im Exsiccator bald verharzten, wurden sie nicht analysiert.

Pikrat: 2 gr Keton wurden in wenig Benzol gelöst und nach Zugabe von 1,7 gr Pikrinsäure kurz zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, welche bei 113—116° schmolzen und mit dem Keton gemischt eine Depression von etwa 15° gaben. Da das Pikrat durch Lösen oder Waschen leicht gespalten wird, wurde es nicht rein erhalten.

*1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-dichloräthan*, Formel III.

10 gr Benzyl-acenaphtyl-keton werden in 100 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, mit 10 gr Phosphorpentachlorid versetzt, und während zwanzig Minuten zu gelindem Sieden erhitzt. Man benützt dazu am besten einen Kolben mit eingeschlifftem Rückflusskühler, dem ein Calciumchloridrohr aufgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die Chloroformlösung im Scheidetrichter durch Schütteln mit eiskalter Sodalösung vom Phosphoroxchlorid befreit und mit Wasser gewaschen. Nach der Trennung wird die Chloroformlösung über Calciumchlorid getrocknet und dann im Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das sich aus keinem der üblichen Lösungsmittel krystallin erhalten lässt, auch nicht beim Einstellen in eine Kältemischung.

Beim Erhitzen auf 140° geht das Öl rasch und unter sichtbarer Chlorwasserstoffentwicklung in das 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochlor-äthylen über.

Auch nach monatelangem Stehen scheiden sich aus dem Öl Krystalle von 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen (nächstes Präparat) aus.

Aus diesen Gründen war eine Reinigung des Dichlorids nicht möglich, es wurde deshalb auf eine Analyse verzichtet.

*1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen*, Formel IV.

A. Das aus 10 gr Keton erhaltene, ölige 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-dichloräthan wird in Methylalkohol gelöst, ca. 5 gr Kaliumhydroxyd zugesetzt, und die Lösung während zwanzig Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf versetzt man dieselbe mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheiden sich farblose, filzige Krystallnadeln aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Ausbeute: ca. 8 gr.

B. Man erhitzt das aus 10 gr Keton erhaltene, ölige Dichlorid während dreiviertel Stunden im Vakuum auf 140°. Die braunschwarze Schmelze wird mit siedendem Alkohol aufgenommen; wenn alles in Lösung gegangen ist, wird Tierkohle zugesetzt und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man das Monochlorid in Form leicht verschmierter, farbloser Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Smp. 77° zeigen. Ausbeute: 4—5 gr.

Das Analysenpräparat wurde nach der ersten Methode dargestellt

18,760 mgr Subst. gaben 56,910 mgr CO<sub>2</sub> und 9,005 mgr H<sub>2</sub>O

0,2424 gr Subst. gaben 0,1210 gr AgCl

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>Cl Ber. C 82,60 H 5,20 Cl 12,20%

Gef. „ 82,80 „ 5,37 „ 12,33%

Das 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen bildet farblose, filzige Krystallnadeln vom Smp. 77,5°. Es ist mässig löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol.

Es entfärbt kalte Permanganatlösung nur langsam.

*Phenyl-acenaphtyl-glyoxal*, Formel V.

10 gr Benzyl-acenaphtyl-ke-ton werden in 100 cm<sup>3</sup> Pyridin bei 50° gelöst, und unter stetem Rühren allmählich mit einer Lösung von 12 gr Kaliumpermanganat in 100 cm<sup>3</sup> warmem Wasser versetzt. Die Temperatur der Lösung wird durch Kühlen des Kolbens mit Wasser stets zwischen 50° und 55° gehalten. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung wird vom Braunstein abfiltriert, und die Lösung bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheiden sich schön gelbe Krystallnadelchen ab, die bei 148° schmelzen. Der Braunstein wird im Soxhlet-apparat mit Benzol extrahiert; nach dem Abdestillieren des letzteren erhält man noch etwas Diketon. Durch einmaliges Umkrystallisieren erhält man das Diketon bereits analysenrein. Ausbeute: 4 gr.

Wird bei der Darstellung die Temperatur von 55° überschritten, so erhält man nur stark verharztes Diketon oder überhaupt nur Harze.

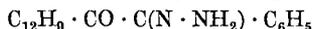
19,95 mgr Subst. gaben 61,195 mgr CO<sub>2</sub> und 8,99 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 83,89 H 4,93%

Gef. „ 83,68 „ 4,96%

Das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal bildet intensiv gelbe, nadelförmige Krystalle vom Smp. 148,5°. Es ist in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich.

*Monohydrazon des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals.*



Eine alkoholische Lösung von 2 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal und 0,5 gr Hydrazinhydrat wurde während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon als feines, weisses Krystallpulver ab. Zur Analyse wurde dasselbe aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in Form feiner Nadelchen erhalten wurde.

20,185 mgr Subst. gaben 58,975 mgr CO<sub>2</sub> und 9,635 mgr H<sub>2</sub>O

0,1038 gr Subst. gaben 8,45 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 742 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 79,97 H 5,37 N 9,33%

Gef. „ 79,71 „ 5,34 „ 9,39%

Das Monohydrazon schmilzt bei 199—200° unter Stickstoffentwicklung. Es ist mässig löslich in heissem Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol.

Versuche zur Darstellung des Dihydrazons mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Einschmelzrohr gaben bei achtstündigem Erhitzen auf 135° eine harzige Masse, aus welcher nur der dritte Teil an unverändertem Monohydrazon zurückgewonnen werden konnte.

*Chinoxalin des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals*, Formel VI.

Eine alkoholische Lösung von 0,75 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal und 0,5 gr o-Phenylen-diamin wurde während vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich leicht gelblich gefärbte Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

21,865 mgr Subst. gaben 69,590 mgr CO<sub>2</sub> und 9,695 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,1345 gr Subst. gaben 9,15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 744 mm)  
 C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 87,12 H 5,06 N 7,82%  
 Gef. „ 86,83 „ 5,08 „ 7,68%

Das reine Chinoxalin bildet farblose Nadeln vom Smp. 162°, die sich allmählich gelblich färben. Es ist in Alkohol und Benzol schwer löslich.

*Monoxim des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals* (Isonitroso-benzyl-acenaphtylketon, Formel VII).

A) 2,7 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal und 0,8 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst, mit 2 gr Bariumcarbonat versetzt, und die Lösung während vier Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von salzsäurehaltigem Wasser wurde das Oxim ausgeschieden. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei es in schönen, schwach grüngelb gefärbten Krystallen erhalten wurde.

20,360 mgr Subst. gaben 59,560 mgr CO<sub>2</sub> und 9,460 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,2130 gr Subst. gaben 8,75 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 740 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 79,71 H 5,02 N 4,65%  
 Gef. „ 79,80 „ 5,19 „ 4,72%

Das reine Phenyl-acenaphtyl-glyoxal-monoxim bildet farblose Krystalle, welche bei 204—205° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Es ist mässig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich.

B) Eine Lösung von 5 gr Benzyl-acenaphtylketon und ca. 3 gr Amylnitrit in 20 cm<sup>3</sup> Amylalkohol wird in einem mit Rückflusskühler und Gaszuleitungsrohr versehenen Kolben im Ölbad auf 120° erwärmt und dann ein langsamer Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Lösung färbt sich anfangs leicht rotbraun. Das gebildete Wasser entweicht in Form feiner Gasblasen. Nach etwa drei Minuten beginnt sich die Lösung dunkler zu färben; sobald dies der Fall ist, wird das Ölbad entfernt und die Chlorwasserstoffzufuhr

unterbrochen. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen schmutzig braune Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt werden.

Das Isonitroso-benzyl-acenaphtyl-keton schmilzt bei 204 bis 205°, und ist mit dem Phenyl-acenaphtyl-glyoxal-monoxim identisch. Eine Mischprobe der beiden Körper ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

Durch Erhitzen des Isonitrosoketons mit Schwefelsäure in Eisessig am Rückflusskühler kann das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal erhalten werden. Da die Ausbeute an reinem Isonitroso-keton hier nur etwa 2 gr beträgt, ist zur präparativen Darstellung die Methode A besser geeignet.

*1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon (2)*, Formel XIV.

Eine Lösung von 5 gr Benzyl-acenaphtyl-keton in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform wird in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Durch einen bis in den Kolben reichenden Tropftrichter wird eine Lösung von 3,6 gr Brom in wenigen cm<sup>3</sup> Chloroform zutropfen gelassen. Das Brom wird sofort entfärbt unter starker Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Chloroformlösung erst mit Sodalösung, dann mit Wasser im Scheidetrichter gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, und hierauf das Chloroform abdestilliert. Die resultierende, gelbe, klebrige Krystallmasse des Bromids wird mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bis die Krystalle den Smp. 118° zeigen. Ausbeute ca. 4 gr.

0,2238 gr Subst. gaben 0,1203 gr AgBr  
 $C_{20}H_{15}OBr$  Ber. Br 22,76 Gef. Br 22,88%

Das 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon bildet farblose Krystalle vom Smp. 118°, die sich an der Luft bald gelb färben. Es ist mässig löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol.

Behandelt man dasselbe weiter mit Brom, so wird davon nichts mehr aufgenommen.

*1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon(2)*, Formel XV.

2 gr 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon übergiesst man mit einer Lösung von 0,5 gr Kaliumhydroxyd in ca. 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und erhitzt unter Rückfluss zum Sieden. Es tritt bald vollständige Lösung des Bromids ein. Nach viertelstündigem Erhitzen versetzt man mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheiden sich farblose, filzige, klebrige Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden.

Erhitzt man zu lange mit Kaliumhydroxyd, so erhält man farblose Flocken eines amorphen Körpers, der sich aus keinem der üblichen Lösungsmittel krystallin gewinnen lässt. Grössere Mengen als 2 gr des Bromids zu verseifen ist ebenfalls nicht ratsam, man erhält dabei stets unreines Reaktionsprodukt; bei kürzerem Erhitzen besteht die Verunreinigung aus beigemengtem Bromid, bei längerem Erhitzen aus dem amorphen Körper.

0,2431 gr Subst. gaben 0,7435 gr CO<sub>2</sub> und 0,1195 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 83,30 H 5,59%  
 Gef. „ 83,42 „ 5,50%

Das 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon bildet farblose, filzige Krystallnadeln vom Smp. 138°. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem mässig löslich.

Oxydation zum 1-Phenyl-2-acenaphtyl-glyoxal.

1 gr 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon wurde in wenigen cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und bei ca. 50° mit einer warmen Lösung von 0,15 gr Kaliumpermanganat in wenig Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung des Permanganats wurde vom Braunsteinschlamm abfiltriert und das Filtrat mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erkalten schied sich eine geringe Menge feiner gelber Krystallnadeln aus, die bei 147—148° schmolzen. Eine Mischprobe derselben mit dem Phenyl-acenaphtyl-glyoxal ergab keine Schmelzpunktsdepression.

*Benzoylderivat des 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanons, Formel XVI.*

0,5 gr 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon wurden in wenigen cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst, 0,4 gr Benzoylchlorid und einige Tropfen Chloroform zugegeben, und mehrere Stunden kalt stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in schwefelsäurehaltiges Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Benzoylderivat aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt es dabei in Form eines feinkrystallinen, weissen Pulvers vom Smp. 156°.

4,731 mgr Subst. gaben 14,356 mgr CO<sub>2</sub> und 2,101 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 82,62 H 5,14%  
 Gef. „ 82,78 „ 4,97%

*Phenyl-nitro-acenaphtyl-keton, Formel XI.*

Zur Nitrierung darf nur reinstes, nach der Destillation mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiertes, weisses Benzyl-acenaphtyl-keton verwendet werden.

10 gr Benzyl-acenaphtyl-keton werden in einer Mischung von 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid in der Wärme gelöst und durch rasches Abkühlen unter Schütteln fein ausgefällt. Diese Suspension wird mit einem durch vorsichtiges Zutropfen von 4,5 cm<sup>3</sup>

Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) zu  $12 \text{ cm}^3$  Essigsäure-anhydrid unter Kühlung dargestellten Nitriergemisch versetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf  $45\text{--}50^\circ$ ; das Keton geht mit der Zeit vollständig in Lösung, während gleichzeitig das gelbe Nitroketon sich feinkrystallin auszuscheiden beginnt. Steigt die Temperatur während der Reaktion über  $50^\circ$ , so wird durch Einstellen in Wasser gekühlt;  $55^\circ$  darf keinesfalls überschritten werden. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, lässt man das Reaktionsgemisch unter zeitweisem Schütteln noch zwei Stunden stehen. Dann wird zur Vervollständigung der Ausfällung durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, bis der Eisessig zu erstarren beginnt, und der Krystallbrei abgenutscht. Das stark nach Essigsäure-anhydrid riechende Reaktionsprodukt wird über Nacht unter Alkohol kalt stehen gelassen, abgenutscht und im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd von den letzten Resten Essigsäure-anhydrid befreit. Endlich wird aus Essigester umkrystallisiert, wobei man das Nitroketon in Form grünlichgelber Krystalle vom Smp.  $186\text{--}188^\circ$  erhält. Ausbeute 5 gr.

Selbst bei Einhaltung dieser Reaktionsbedingungen erhält man bisweilen statt des feinkrystallinen Nitroketons stark verharzte Krystalle desselben, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen um  $50\text{--}70^\circ$  zu tiefen Schmelzpunkt zeigen. Eine Reinigung ist hier bloss durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol, Aceton und Essigester zu erreichen, was die Ausbeute natürlich stark beeinträchtigt.

0,2016 gr Subst. gaben 0,5588 gr  $\text{CO}_2$  und 0,0850 gr  $\text{H}_2\text{O}$

0,1836 gr Subst. gaben  $7,75 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $12^\circ$ , 732 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  Ber. C 75,69 H 4,76 N 4,42%

Gef. „ 75,62 „ 4,71 „ 4,55%

Das Benzyl-nitro-acenaphtyl-keton bildet grünlichgelbe Krystallnadeln vom Smp.  $189^\circ$ . Es ist in Chloroform, heissem Eisessig und Essigester mässig löslich, in Äther, Alkohol und Essigester in der Kälte sehr schwer löslich.

Während die Derivate des unnitrierten Benzyl-acenaphtyl-ketons meist gegen Alkali beständig sind, ist das nitrierte Keton und alle seine Derivate sehr alkaliempfindlich. Die kalte alkoholische Lösung desselben wird durch einen Tropfen verdünnter Natronlauge sofort grün, dann rasch schwarzbraun gefärbt, wobei das Nitroketon unter Harzbildung zerstört wird.

#### *1-Phenyl-2-(nitro-acenaphtyl)-2-dichloräthan*, Formel XII.

In einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler, dem ein Calciumchloridrohr aufgesetzt ist, wird eine Lösung von 10 gr Benzyl-nitro-acenaphtyl-keton und 10 gr Phosphorpentachlorid in  $100 \text{ cm}^3$  Chloroform während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Chloroformlösung im Scheidetrichter mit eiskalter Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen

und dann über Calciumchlorid getrocknet. Die Chloroformlösung wird hierauf im Vakuum auf ca. 30 cm<sup>3</sup> eingedunstet, mit dem gleichen Volumen Äther oder Petroläther versetzt und auf ca. — 20° abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch wird durch Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab die Ausscheidung des Dichlorids eingeleitet und durch weiteres mehrstündiges Stehenlassen im Kältegemisch vollendet. Das flockig amorph erscheinende, unter dem Mikroskop jedoch deutlich krystalline Dichlorid wird in wenig warmem Chloroform gelöst, mit einem gleichen Volumen Äther versetzt, und wie zuvor gekühlt. Das Dichlorid erscheint nunmehr in Form farbloser Krystallnadeln vom Smp. 135—136°.

0,1829 gr Subst. gaben 0,1418 gr AgCl  
 $C_{20}H_{15}O_2NCl_2$  Ber. Cl 19,17 Gef. Cl 19,06%

Das 1-Phenyl-2-(nitro-acenaphtyl)-2-dichloräthan bildet farblose Krystallnadeln, die bei 136° unter Chlorwasserstoffabspaltung schmelzen. Es ist mässig löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther.

Es kann bei der Darstellung der Dichlorverbindung vorkommen, dass man infolge Chlorwasserstoffabspaltung gleich das nächste Produkt erhält.

*1-Phenyl-2-(nitro-acenaphtyl)-2-monochloräthylen, Formel XIII.*

5 gr 1-Phenyl-2-(nitro-acenaphtyl)-2-dichloräthan werden im Vakuum eine Stunde auf 140° erhitzt. Die leicht verkohlte und verharzte Reaktionsmasse wird mit Alkohol ausgezogen, und die aus der Lösung krystallisierende Substanz durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Ausbeute ca. 2 gr.

0,2385 gr Subst. gaben 0,1040 gr AgCl  
 $C_{20}H_{14}NO_2Cl$  Ber. Cl 10,56 Gef. Cl 10,79%

Das 1-Phenyl-2-(nitro-acenaphtyl)-2-monochloräthylen bildet schwach gelbe Krystalle vom Smp. 160—161°.

Beide soeben besprochenen Chloride werden, wie schon beim Benzyl-nitro-acenaphtyl-ke-ton bemerkt, durch Alkali sofort zerstört.

*Einwirkung von Hydroxylamin auf das Benzyl-nitro-acenaphtyl-ke-ton.*

Eine alkoholische Lösung von 3 gr Benzyl-nitro-acenaphtyl-ke-ton und 2 gr Hydroxylamin-chlorhydrat wird mit 4 gr Bariumcarbonat versetzt und während vier Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich gelborange. Nach der genannten Zeit wird dieselbe mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt; das dabei flockig abgeschiedene, noch mit überschüssigem Bariumcarbonat verunreinigte Reaktionsprodukt wird mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Alkohol erscheint der Körper erst in Form grösserer, flächiger Krystalle, die sich bei weiterm Verbleiben in der alkoholischen Lösung in Büschel feiner Nadeln verwandeln. Beide Krystallsorten schmelzen bei 136—137°.

20,430 mgr Subst. gaben 56,520 mgr CO<sub>2</sub> und 8,845 mgr H<sub>2</sub>O  
 5,510 mgr Subst. gaben 0,255 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 722 mm)  
 $C_{20}H_{15}O_3N$  Ber. C 75,69 H 4,76 N 4,42%  
 Gef. „ 75,45 „ 4,84 „ 4,54%

Die Substanz hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, unterscheidet sich aber von ihm durch Schmelzpunkt und Mischprobe. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 137°, beim Ausgangsmaterial bei 189°; die Mischprobe schmolz unscharf bei ca. 124—126°.

Das isomere Nitroketon vom Smp. 137° ist ebenfalls gelb gefärbt. In Chloroform ist es mässig, in Alkohol und Essigester sehr schwer löslich.

Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge, so wird sie sofort braunschwarz gefärbt unter Zerstörung der Substanz.

*Reduktionsversuche mit Benzyl-nitro-acenaphtyl-keton.*

Die Anwendung der meisten Reduktionsmittel gab gelbe bis braune Öle. Nur einmal wurde eine krystallisierte Substanz vom Smp. 164° erhalten, als das Nitroketon in wässrigem Alkohol mit Natriumhydrosulfit reduziert wurde (gef. N 4,93, ber. 4,88%). Die Hauptmenge der Substanz bestand aus einem in organischen Lösungsmitteln unlöslichen, schwefelhaltigen Produkt, wahrscheinlich einer Aminosulfonsäure<sup>1)</sup>.

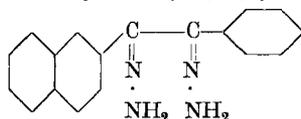
*Monohydrazon des Phenyl-β-naphtyl-glyoxals.*

Eine alkoholische Lösung von 2,5 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal<sup>2)</sup> und 0,5 gr Hydrazinhydrat wurde während einiger Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Hydrazon wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in Form eines weissen Krystallpulvers vom Smp. 136° erhalten wurde.

0,1034 gr Subst. gaben 9,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 738 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 10,22 Gef. N 10,33%

*Dihydrazon des Phenyl-β-naphtyl-glyoxals, Formel IX.*



Ein Gemisch von 5 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal, 2,5 gr Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol wird im Einschmelzrohr während ca. 15 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs wird die gelblichweisse, schmierige Reaktionsmasse erst mit Äther, welcher die Schmierer löst, und dann mit Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrates gewaschen, wobei das Produkt krystalline Form annimmt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Dihydrazon bereits analysenrein. Ausbeute 3,5—4 gr.

21,115 mgr Subst. gaben 57,835 mgr CO<sub>2</sub> und 10,760 mgr H<sub>2</sub>O

0,1694 gr Subst. gaben 28,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 742 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 74,96 H 5,60 N 19,44%

Gef. „ 74,73 „ 5,70 „ 19,56%

Das Phenyl-β-naphtyl-glyoxal-dihydrazon bildet feine, farblose Krystallnadeln, welche bei 163° schmelzen und sich bei ca. 200° unter

<sup>1)</sup> Vergl. die Reduktion des Nitro-acenaphtens mit Hydrosulfit, K. *Fleischer* und K. *Schranz*, B. 55, 3253 (1922).

<sup>2)</sup> P. *Ruggli* und M. *Reinert*, Helv. 9, 74 (1926).

Stickstoffentwicklung zersetzen. Es ist mässig löslich in Chloroform und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Petroläther.

*Phenyl-β-naphtyl-acetylen*, Formel X.

Eine Suspension von 3 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal-dihydraton und 4,5 gr gelbem Quecksilberoxyd in 25 cm<sup>3</sup> Benzol wird in einem mit *Bunsen*-ventil versehenen Pulverglas auf die Schüttelmaschine gebracht und während 15 Stunden geschüttelt. Die gelbliche Lösung wird hierauf erwärmt, vom grauen Quecksilberschlamm abdekantiert und im Vakuum eingedunstet. Es bleibt eine leicht schmierige, gelblichweisse Masse zurück, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ein weisses, feinkrystallines Pulver vom Smp. 117<sup>0</sup> bildet. Ausbeute 2,2 gr, entspr. 90% d. Th.

Eine Mischprobe dieses Körpers mit dem von *P. Ruggli* und *M. Reinert*<sup>1)</sup> auf anderm Wege dargestellten Phenyl-β-naphtyl-acetylen ergab keine Schmelzpunktdepression.

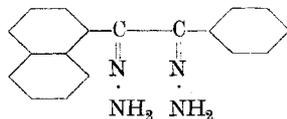
Durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure konnte das Produkt in Benzyl-β-naphtyl-keton übergeführt werden.

*Monohydraton des Phenyl-α-naphtyl-glyoxals*.

Eine alkoholische Lösung von 2,5 gr Phenyl-α-naphtyl-glyoxal und 0,5 gr Hydrazinhydrat wurde während einiger Stunden zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten aus der Lösung abgeschiedene Hydraton wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in Form eines weissen Krystallpulvers vom Smp. 152<sup>0</sup> erhalten wurde.

0,1101 gr Subst. gaben 9,85 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12<sup>0</sup>, 738 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 10,22 Gef. N 10,28%

*Dihydraton des Phenyl-α-naphtyl-glyoxals*.



Ein Gemisch von 5 gr Phenyl-α-naphtyl-glyoxal<sup>2)</sup>, 2,5 gr Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol wird im Einschmelzrohr während 15 Stunden auf 100<sup>0</sup> erwärmt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs wird die gelbliche, schmierige Masse mit Äther und Alkohol mehrmals gewaschen, bis sie fest und farblos wird. Das Produkt wird in wenig warmem Chloroform gelöst, und mit einem gleichen Volumen Petroläther oder Benzin versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dihydraton in krystalliner Form aus.

0,1439 gr Subst. gaben 24,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12<sup>0</sup>, 740 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 19,44 Gef. N 19,57%

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 75 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 77 (1926).

Das Phenyl-*a*-naphthyl-glyoxal-dihydrizon bildet farblose Krystallnadeln, welche bei 217—218<sup>o</sup> unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Es ist in Chloroform mässig, in Alkohol und Petroläther schwer löslich.

*Versuche zur Oxydation des Phenyl-*a*-naphthyl-glyoxal-dihydrazons.*

Eine Suspension von 3 gr Phenyl-*a*-naphthyl-glyoxal-dihydrizon in ca. 25 cm<sup>3</sup> Benzol wurde mit 4,5 gr gelbem Quecksilberoxyd versetzt, und in einer mit *Bunsen*-ventil versehenen Pulverflasche während drei Tagen auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Aus dem Benzol wurde nach Erwärmen und Abdekantieren vom völlig unveränderten Quecksilberoxyd die angewandte Menge Dihydrizon zurückerhalten.

Erwärmt man das Dihydrizon mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol oder Alkohol am Rückflusskühler, so erhält man nach mehrstündigem Erhitzen nur stark schmieriges Dihydrizon zurück.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

**A propos de la séparation du fer, chrome, nickel, manganèse, tungstène et silicium.**

par P. Wenger et Mlle. E. Rogovine.

(14. II. 27.)

A diverses reprises, nous avons eu l'occasion d'analyser des alliages métalliques contenant du fer, du chrome, du nickel, du manganèse, du tungstène et du silicium. Or la littérature ne donne aucune méthode systématique pour le dosage pondéral de ces différents éléments et nous pensons que la description du mode opératoire, utilisé par nous et contrôlé très exactement, pourra rendre quelque service à celui qui se trouve en présence d'une telle séparation.

Tout d'abord nous avons constaté que suivant la forme sous laquelle se présente l'alliage, il y a lieu de modifier l'attaque, c'est-à-dire la solubilisation; de ce fait nous avons dû appliquer à l'analyse deux méthodes différentes.

*Ier cas:* l'alliage se présente sous une forme telle, qu'elle peut donner lieu à la formation de copeaux fins (barre, gros fil, plaque, etc.). Le mode opératoire est le suivant:

Une prise en copeaux, de 0,5 gr. au maximum, est désagrégée, dans un creuset d'argent, avec 15 à 20 fois son poids de bioxyde de sodium (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). On chauffe jusqu'à fusion tranquille, et après refroidissement, on reprend par l'eau; puis avant de filtrer, on décompose le manganate (ou permanganate) formé. Pour cela, on ajoute à la liqueur quelques centimètres cubes d'eau oxygénée concentrée (perhydrol à 30%), on chauffe au bain-marie jusqu'à formation complète du bioxyde de manganèse, ce que l'on constate par le changement de couleur de la solution. On peut alors filtrer; le précipité (A) contient

les oxydes de fer, nickel et manganèse, plus l'oxyde d'argent provenant de l'attaque du creuset, et la liqueur (B) le silicium, le chrome et le tungstène sous forme de sels de sodium.

*Précipité A.* Après lavage, le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique (1 : 3), on filtre alors pour éliminer le chlorure d'argent formé, puis, dans la liqueur claire, on sépare le fer ( $\text{Fe}^{+++}$ ) du nickel ( $\text{Ni}^{++}$ ) et du manganèse ( $\text{Mn}^{++}$ ) par la méthode à l'acétate de sodium, en répétant deux fois au moins la précipitation par ce réactif.

L'acétate basique de fer, précipité, est filtré, dissous dans l'acide sulfurique (1 : 5), on réduit alors l'ion  $\text{Fe}^{+++}$  en ion  $\text{Fe}^{++}$  par le zinc métallique et on détermine finalement la teneur en fer par titrage avec le permanganate de potassium.

La liqueur acétique contient alors le nickel et le manganèse; ce premier métal est précipité comme nickel diméthyl-glyoxime, filtré et dosé comme tel d'après la méthode „Tschugäëff et Brunck“.

Le filtratum contenant le manganèse est évaporé à sec; le résidu est traité par l'acide nitrique concentré pour détruire la diméthyl-glyoxime; on évapore de nouveau, on reprend par l'eau, on ajoute du brome jusqu'à coloration brune, puis de l'ammoniaque, on fait bouillir, le manganite de manganèse précipite, on filtre, lave, calcine et dose comme  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

*Liqueur B.* On acidule par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on reprend plusieurs fois par cet acide, pour insolubiliser la silice et l'acide tungstique ( $\text{WO}_3$ ). On fait ensuite une solution diluée dans l'acide chlorhydrique et filtre silice et acide tungstique; on lave avec de l'acide chlorhydrique à 7%. En solution, seul le chrome à l'état de chromate, en partie réduit, reste à doser.

Le précipité sur le filtre est traité par l'ammoniaque, l'acide tungstique se dissout, la solution est introduite dans un creuset taré, le filtre où reste la silice est lavé encore avec du nitrate d'ammonium. Le contenu du creuset contenant le tungstène dissous est évaporé au bain-marie et calciné doucement jusqu'à élimination complète de l'ammoniaque. Le résidu final  $\text{WO}_3$  est pesé comme tel.

La silice est dosée comme d'ordinaire.

La liqueur chlorhydrique contenant le chrome est réduite par l'alcool et précipitée par l'ammoniaque pour obtenir l'hydrate  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , qui, par calcination donne  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . On pourrait également réoxyder le chrome dans la liqueur et le doser volumétriquement.

*2ème cas.* L'alliage se présente sous une forme qui ne peut donner lieu à la formation de copeaux (fils trop minces, par ex.). On ne peut alors procéder à la désagrégation avec le bioxyde de sodium; les particules du fil viennent adhérer au fond et sur les parois du creuset, il se produit une sorte d'alliage qui devient inattaquable au réactif. Après de nombreux essais, nous avons dû abandonner définitivement cette attaque au peroxyde de sodium.

Voici comment nous avons opéré :

L'alliage, 0,5 gr. environ, est dissous dans l'eau régale ordinaire, à la température du bain-marie; lorsqu'il ne se produit plus de réaction, on décante la partie solubilisée, on lave le résidu et on le filtre; il contient une partie du fer, du manganèse, du chrome et le tungstène. On l'attaque en creuset de platine par le carbonate de soude solide; la désagrégation terminée, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique afin que tout passe en solution. Cette dernière est additionnée à la liqueur régale primitive de sorte que tous les éléments de l'alliage se trouvent dans une même solution.

Cette liqueur est évaporée à sec, puis reprise par l'acide chlorhydrique et évaporée plusieurs fois dans le but d'insolubiliser  $SiO_2$  et  $WO_3$ , qui sont filtrés; leur séparation s'effectue alors comme dans le premier cas.

La solution provenant de cette séparation et contenant le chrome, le fer, le manganèse et le nickel est alcalinisée par l'hydrate de sodium, puis oxydée par le brome: fer, nickel et manganèse précipitent comme hydrates, le chrome passe dans la liqueur comme chromate de sodium.

Le précipité des trois hydrates est traité comme dans le premier cas.

Le chrome peut, dans la liqueur, être dosé soit volumétriquement, soit gravimétriquement par l'une des méthodes classiques.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.  
Janvier 1927.

---

### A propos de l'analyse de la cassitérite, $SnO_2$

par P. Wenger et Mlle. E. Rogovine.

(17. II. 27.)

La cassitérite,  $SnO_2$ , le principal minerai d'étain, n'est pas solubilisée par les acides; la littérature nous indique un certain nombre de méthodes d'attaque qui ne sont pas toutes également bonnes. Dans ces attaques, on a beaucoup utilisé comme agent désagrégeant le mélange: carbonate de sodium et soufre. Or ce mode de solubilisation se révèle absolument insuffisant, et même en procédant à plusieurs attaques successives, il subsiste toujours un résidu insoluble. Une étude approfondie nous permet de conclure à l'abandon de ce procédé.

Par contre, à notre avis, la désagrégation au peroxyde de sodium ( $Na_2O_2$ ) est la meilleure et la plus rapide. Bien que cette méthode soit connue dans son principe, il nous paraît utile de rapporter ici les modifications qui nous ont permis de doser tous les constituants

du minerai sur une seule prise et d'apporter une simplification importante aux opérations de l'analyse.

Nous prenons comme exemple le cas le plus fréquent: une cassitérite contenant comme éléments accessoires: cuivre, fer, manganèse, zinc, calcium et silice.

Le minerai, finement pulvérisé, est désagrégé au peroxyde de sodium (une partie de substance pour dix parties de peroxyde de sodium) dans un creuset d'argent ou de nickel. La masse fondue est reprise par l'eau, puis on ajoute 1 à 2 gr. de peroxyde, pour décomposer le manganate ou permanganate formé.

On chauffe au bain-marie jusqu'à décomposition complète de l'eau oxygénée et on filtre.

Le *précipité* contient les oxydes de cuivre, de fer, de zinc et de calcium (plus ceux de l'argent ou du nickel provenant de l'attaque du creuset).

La *liqueur* renferme le silicate et le stannate de sodium.

Celle-ci est acidulée par l'acide chlorhydrique, puis on insolubilise la silice par plusieurs évaporations à sec en présence d'acide chlorhydrique, on filtre et on dose  $\text{SiO}_2$  comme à l'ordinaire. Le filtrat contenant l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'étain formé est filtré, puis transformé en bioxyde d'étain,  $\text{SnO}_2$  et dosé comme tel.

Le premier précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique chaud (1 : 2) sur le filtre, s'il y a de l'oxyde d'argent, il reste insoluble sous forme de chlorure. On fait du filtrat une liqueur contenant 5% d'acide chlorhydrique et on la traite par l'hydrogène sulfuré à chaud. Le sulfure de cuivre précipite, il est filtré et dosé par une des méthodes connues. La liqueur résultant de la filtration du sulfure de cuivre contient encore les sels de fer, de zinc, de nickel (éventuel) et de calcium.

Après avoir oxydé les sels ferreux, on les sépare des ions bivalents par la méthode au carbonate de baryum que nous estimons la meilleure, puis on dose comme oxyde ferrique,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , une fois séparé.

Les ions de zinc, de nickel et de calcium sont séparés dans la liqueur et dosés par les méthodes usuelles.

Genève. Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.  
Février 1927.

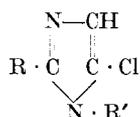
---

## Über Glyoxalone und Glyoxalidone als Anhydridformen von Aminosäurederivaten

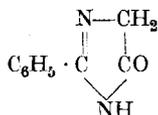
von Ch. Gränacher und M. Mahler.

(16. II. 27.)

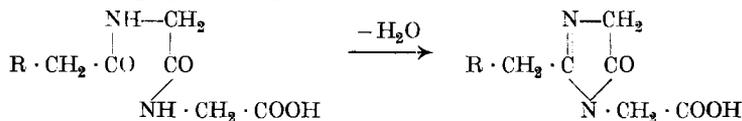
In früheren Publikationen haben *P. Karrer* und der eine von uns<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass durch Anhydrisierung von Peptidketten die Bildung von Imidazolonderivaten möglich ist, indem die durch Wasserentzug mit Phosphorpentachlorid gebildeten Chlorimidazolderivate



aus acylierten Aminosäurederivaten als sekundäre Reaktionsprodukte der zunächst gebildeten Glyoxalone mit Phosphorpentachlorid aufgefasst werden können. In einem Falle — durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäureamid — gelang es uns, direkt das entsprechende Imidazon, das 2-Phenyl-glyoxalon-5 zu fassen:



Zahlreiche Versuche, um aus den Chlorimidazolderivaten durch Elimination des Chloratoms und Ersatz desselben durch die Hydroxylgruppe zu den Glyoxalonderivaten zu gelangen, die als Anhydridformen von Tripeptiden, gemäss dem Schema

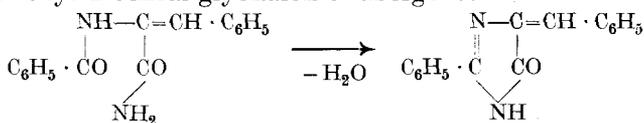


aufgefasst werden können, schlugen fehl. Ebenso gelang es nicht, im 2-Phenyl-glyoxalon-5 das am Stickstoffatom 1 sitzende Wasserstoffatom durch Alkylgruppen zu ersetzen, indem dabei Imidazol-O-äther entstehen.

Wir haben im Folgenden versucht, auf einem Umwege zu derartigen, am Stickstoffatom substituierten Glyoxalonderivaten zu gelangen.

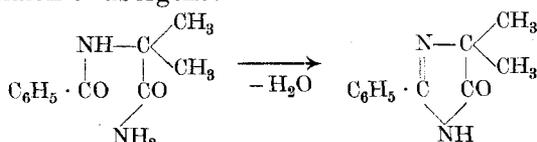
<sup>1)</sup> Helv. 7, 763 (1924).

*Erlenmeyer*<sup>1)</sup> hat beobachtet, dass Benzal-hippursäure-amid bei vorsichtiger Einwirkung von verd. Natronlauge leicht in ein Imid, in das 2-Phenyl-4-benzal-glyoxalon-5 übergeht:



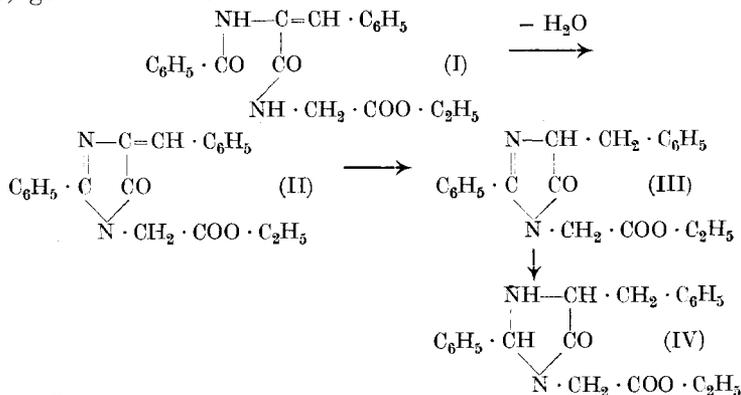
Bei N-substituierten Säureamidderivaten, wie z. B. dem Benzal-hippursäure-anilid gelang ihm jedoch der Ringschluss nicht.

Später hat *Mohr*<sup>2)</sup> ähnliche Verbindungstypen herzustellen versucht; es gelang ihm nur in einem Falle eindeutig ein Glyoxalon-derivat zu isolieren, indem das Benzoyl- $\alpha$ -amino-isobuttersäure-amid beim vorsichtigen Erwärmen mit Natronlauge in das 2-Phenyl-4-dimethyl-glyoxalon-5 übergeht:



Aus dem Benzoyl-phenyl-alanin-amid konnte *Mohr* bei derselben Behandlung die Bildung einer geringen Menge des Imids konstatieren, ohne dasselbe rein isolieren zu können; beim Hippursäure-amid fand bei derselben Behandlung überhaupt kein Ringschluss statt, indem dasselbe durch die Lauge völlig verseift wurde.

Trotz den Schwierigkeiten, die sich bei diesen früheren Anhydrierungsversuchen selbst an diesen einfachen Säureamidderivaten zeigten, schien es mir doch der Mühe wert, mit andern Methoden zu versuchen, die Anhydrierung insbesondere bei N-substituierten Benzal-hippursäurederivaten (I) zu erzwingen; durch nachherige Hydrierung des erhaltenen Glyoxalons war zu erwarten, dass man dann zu den gesuchten Glyoxalon- und Glyoxalidderivaten gelangen konnte, gemäss dem Schema:



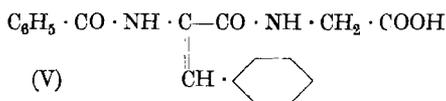
<sup>1)</sup> B. 33, 2040 (1900).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 80, 521 (1909); 81, 49, 473; 82, 60, 322 (1910).

Wir haben denn auch einen Weg gefunden, der es gestattet, verhältnismässig leicht zu Verbindungen vom Typus (II) zu gelangen, und aus diesen dann Glyoxalidone vom Typus (IV) herzustellen, womit zwei bisher unbekannte Verbindungstypen erschlossen worden sind.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente der Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinester (I), der leicht durch Einwirkung von Benzal-hippursäure-azlacton auf Glykokollester in alkoholischer Lösung erhalten werden kann.

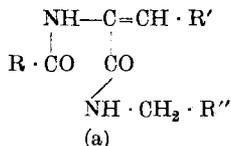
Die Anhydrierungsversuche mit verd. Natronlauge verliefen, wie zu erwarten war, negativ, indem als Reaktionsprodukt lediglich das Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycin

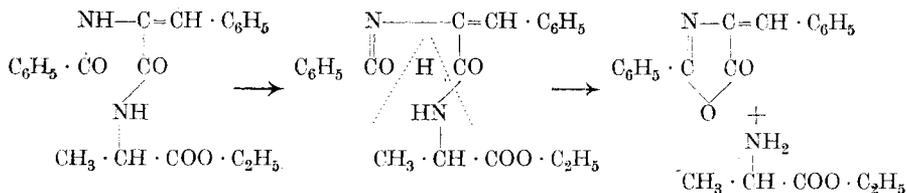


erhalten wurde. Weitere Versuche mit Phosphorpentachlorid in trockener Chloroformlösung ergaben, dass der Ester (I) unter Bildung eines sehr reaktionsfähigen, intensiv gelb gefärbten Chlorides reagiert, das aber nicht zu einer einfachen Glyoxalonverbindung führt, indem nach dem Eintragen desselben in eine eisgekühlte, alkoholische Natriumalkoholatlösung, Verdünnen derselben mit Wasser, und Ansäuern, als Reaktionsprodukt eine amorphe, grauweiss gefärbte, nicht kristallisierbare Substanz erhalten wird, die vielleicht ein Polymerisationsprodukt darstellt, und bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Schliesslich zeigte sich, dass der genannte Ester recht glatt und mit guter Ausbeute durch vorsichtiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt im Vakuum unter Wasserabspaltung in das Glyoxalonderivat überführbar ist. Diese Methode ist allgemeiner Anwendung fähig, wir haben damit eine grössere Anzahl von N-substituierten acylierten Aminosäurederivaten vom Typus (I) in Glyoxalonderivate vom Typus (II) überführt. Der Ringschluss ist uns aber eigentümlicherweise bis jetzt nur dann gelungen, wenn das Säureamidstickstoffatom (a) mit einem primären Kohlenstoffatom verkettet ist, wie das beim Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycin-ester (I) der Fall ist. Ähnlich verhalten sich das Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-methyl-, -äthyl- und -benzyl-amid.

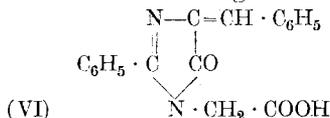
Ist dagegen an Stelle des primären ein sekundäres Kohlenstoffatom mit dem Stickstoffatom (a) verbunden, so ist uns der Ringschluss zum Glyoxalonderivat in keiner Weise gelungen. Diesen Fall haben wir beim Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-alanin und -leucinester. Beim Anhydrierungsversuch derselben spaltet sich die Molekel glatt nach folgendem Schema:





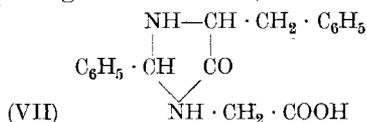
Man erhält lediglich das Azlacton und den Aminosäureester zurück. Es sind wohl sterische Gründe, die diese Eigentümlichkeit bewirken.

Der 2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure-äthylester (II) bildet eine gut kristallisierte, gelb-orange gefärbte Verbindung. Sie ist gegen Säuren recht stabil, dagegen sehr empfindlich gegenüber Alkalien, die unter Bildung einer intensiv rot gefärbten Verbindung rasche Zersetzung herbeiführen. Die Verseifung des Esters zur Säure



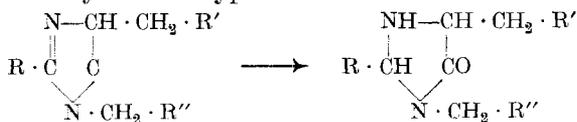
konnte durch Erwärmen desselben mit Soda in wässrig-alkoholischer Lösung bewerkstelligt werden. Auch letztere Verbindung kristallisiert in schön ausgebildeten, hellgelb gefärbten Nadeln.

Die Versuche zur Hydrierung der 2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure wurden in der verschiedensten Weise, sowohl katalytisch als auch mit Natriumamalgam in saurer, neutraler und alkalischer Lösung durchgeführt. Es hat sich ergeben, dass bei der katalytischen Hydrierung, sowie bei der Einwirkung des Natriumamalgams in essigsaurer Lösung stets das völlig hydrierte Produkt, die 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-1-essigsäure entsteht,

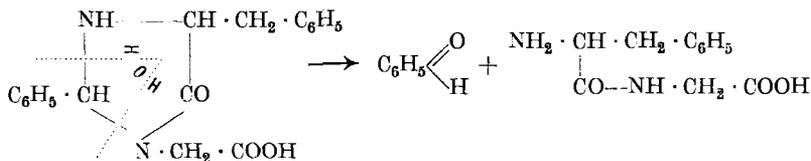


die eine wohldefinierbare, gut kristallisierte Verbindung darstellt. Die Bildung des Zwischenproduktes, der 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalon-1-essigsäure (Formel III) konnte in keinem Falle beobachtet werden. Bei der Hydrierung in alkalischer Lösung bildet sich eine amorphe weisse Substanz, deren Eigenschaften und Analyse aber auch nicht auf das gesuchte Glyoxalon stimmen.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, dass das Glyoxalonsystem, wie wir es uns als Anhydridform von Tripeptiden denken, sehr leicht zum Glyoxalidontypus reduzierbar sein muss:

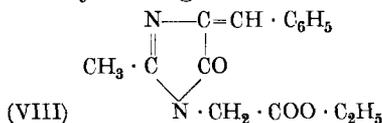


Die 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-1-essigsäure zeichnet sich durch ihre grosse Empfindlichkeit gegenüber Säuren aus, während verd. Alkalien ohne Einwirkung sind. Einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit 0,1-n. Natronlauge verändert die Substanz nicht, während kurzes Erhitzen mit 0,1-n. Salzsäure glatte Spaltung in Benzaldehyd und Phenylalanyl-glycin bewirkt:



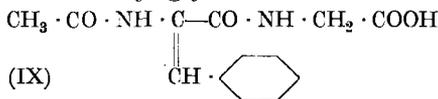
Die Spaltung findet auch schon beim blossen Erhitzen mit Alkohol im Bombenrohr statt, wobei Benzaldehyd und Phenylalanyl-glycinanhydrid erhalten werden.

Die Fähigkeit, durch Anhydrierung von acylierten Peptidesterderivaten zu Glyoxalonverbindungen zu gelangen, wie es im obigen Beispiel gezeigt wurde, verschwindet nicht, wenn der Benzoylrest durch eine aliphatische Gruppe, wie z. B. den Acetylrest ersetzt wird. Wir haben den Acetyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinester dargestellt, und aus diesem durch Anhydrierung im Vakuum den 2-Methyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure-äthylester gewinnen können:



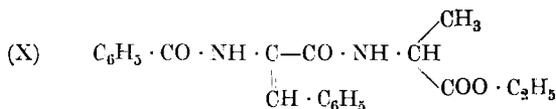
der in seinen Eigenschaften dem entsprechenden phenylierten Derivat völlig entspricht.

Auch in diesem Falle versagte die zunächst versuchte Anhydrierungsmethode mit verd. Natronlauge, indem dabei ausschliesslich das Acetyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycin entstand:

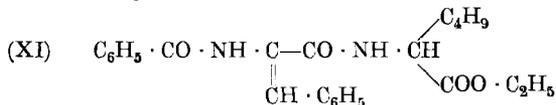


Bei der Hydrierung des zuletzt erwähnten Imidazolons konnte ebenfalls die Bildung der entsprechenden Imidazolidonverbindung beobachtet, und dadurch festgestellt werden, dass bei der Spaltung derselben Phenylalanyl-glycin resp. dessen Anhydrid, und Acetaldehyd erhalten wurde.

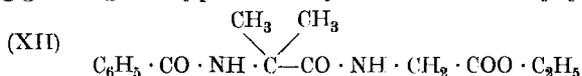
Zum Schluss führen wir noch einige bisher unbekannte Ester und entsprechende Säuren an, die wir dargestellt haben, und die uns dazu dienten, den Ringschluss zum Glyoxalonderivat zu versuchen; derselbe ist aber an ihnen infolge der oben erwähnten Struktureigentümlichkeit nicht gelungen. Es sind das die beiden ungesättigten Benzoyl- $\alpha$ -cinnamoyl-alaninester



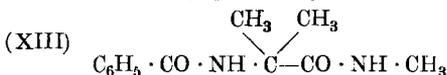
und Benzoyl- $\alpha$ -cinnamoyl-leucinester



sowie die völlig gesättigten Typen Benzoyl- $\alpha$ -amino-isobutyryl-glycinester



und Benzoyl- $\alpha$ -amino-isobutyryl-methylamid



Alle diese zuletzt erwähnten Verbindungen sind in der Weise hergestellt worden, dass das Lacton der acylierten Aminosäure mit dem entsprechenden freien Aminosäureester oder Amin in alkoholischer Lösung erhitzt wurde.

### Experimenteller Teil.

#### *Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinester.*

(Formel I.)

14 gr Glykokollester-chlorhydrat (1 Mol.) wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, und zur gut gekühlten Auflösung von 2,3 gr Natrium in 50 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol unter Umschütteln zugegeben. Das ausgefällte Natriumchlorid wird abgesogen, und zu dieser Lösung des freien Glykokollesters 15 gr (etwas weniger als 1 Mol.) Hippursäureazlacton zugefügt. Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade löst sich das Azlacton bald auf, und man erhält eine nur schwach hellgelb gefärbte Lösung. Nach ca. ½-stündigem Erhitzen derselben ist die Reaktion beendet. Man versetzt das Gemisch mit viel Wasser, wobei das erwartete Produkt als zähe, schmierige, beim Reiben oft bald erstarrende Masse ausfällt. Durch Verreiben mit wenig Äther lässt sich die Verbindung direkt weiss erhalten.

Der Ester wird am besten in der Weise umkrystallisiert, dass man ihn in wenig Methylalkohol löst, und dann die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Wird nun mit einer Spur erstarrter Verbindung geimpft, so krystallisiert der Ester zu einem feinen Krystallbrei aus. Dieser bildet schneeweisse Nadelchen, die bei 135° bis 136° schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in Äther, leichtlöslich in Alkohol.

10,490 mgr Subst. gaben 0,765 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 720 mm)  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  Ber. N 7,95%  
 Gef. „ 8,05; 8,01%

*Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycin.*

(Formel V.)

Wird der oben beschriebene Ester mit verd. Natronlauge erwärmt, so geht er bald mit tiefgelber Farbe in Lösung. Beim Ansäuern derselben fällt zunächst sehr wenig einer gelblich gefärbten Säure aus, die vielleicht das Imidazolonderivat darstellt. Beim Stehen des Filtrates krystallisiert nach kurzer Zeit das Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycin in Form feiner, weisser Nadelchen aus.

Aus mit Wasser verdünntem Methylalkohol krystallisiert die Säure in schneeweissen Nadeln, die bei 165° schmelzen (unter Gelbfärbung).

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol.

9,05 mgr Subst. gaben 22,03 mgr CO<sub>2</sub> und 4,25 mgr H<sub>2</sub>O

12,770 mgr Subst. gaben 0,950 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 724 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 66,69	H 4,94	N 8,64%
	Gef. „ 66,41	„ 5,25	„ 8,30%

*Anhydrierungsversuch mit Phosphorpentachlorid.*

Fügt man zu einer Suspension von 1 Mol. Phosphorpentachlorid in wenig trockenem Chloroform 1 Mol. des Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinesters in kleinen Portionen zu, so tritt sofort intensive Gelbfärbung der Lösung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Gemisch mit Ligroin versetzt. Es fiel eine gelbgefärbte, zum Teil schmierige Masse aus, die nach Abgiessen der Lösung und Verreiben mit trockenem Äther ein leuchtend kanariengelb gefärbtes Pulver darstellt. Dasselbe wird beim Stehen an der Luft unter der Einwirkung der Feuchtigkeit zersetzt.

In eiskalte Natriumalkohollösung gegeben, löst sich die gelbe Verbindung unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer gelbbraunen Lösung auf, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Salzsäure eine blassgelbe, amorphe, nicht krystallisierbare Substanz abscheidet, deren Untersuchung noch im Gange ist.

*2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure-äthylester.*

(Formel II.)

6 gr des Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinesters, die mit einigen Siedesteinchen vermischt worden waren, wurden in einem kleinen Rundkölbchen ohne Kühler bei 12 mm Druck in einem Ölbad erhitzt, bis ein in die Schmelze eintauchendes Thermometer 170° zeigte. Die Schmelze gerät dabei in ganz schwaches Sieden. Das Erhitzen wird während anderthalb bis zwei Stunden fortgesetzt, wobei man die Temperatur allmählich auf 190° steigert. Die anfangs hellgelb gefärbte Schmelze nimmt allmählich eine tief braunrote Färbung an, bleibt aber klar, und entwickelt gegen Ende des Prozesses fast keine

Blasen mehr. Nach Beendigung des Erhitzens wird der Kolbeninhalt noch warm mit etwas mehr als demselben Volumen Methylalkohol versetzt, wenn nötig zur Lösung der Schmelze nochmals etwas erwärmt, und dann das Gemisch während einiger Stunden bei 0° stehen gelassen. Es erstarrt das Ganze zu einem dicken gelben Krystallbrei.

Letzterer besteht oft aus zwei Verbindungen, nämlich aus wenig Hippursäure-azlacton, das durch Spaltung bei der Reaktion entstanden ist, und in der Hauptmenge aus dem cyclischen Ester. Zur Trennung der beiden Verbindungen geht man am besten in folgender Weise vor:

Man löst das Rohprodukt in wenig siedendem Eisessig, gibt etwas Wasser zu, und lässt ruhig stehen. Falls Azlacton vorhanden war, das den viel schwerer löslichen Anteil bildet, krystallisiert dieses in langen blassgelben Nadeln sogleich aus (Smp. 165—166°), und erst nach einiger Zeit beginnt der Ester in Form eines feinen Krystallgemenges sich abzuscheiden. Sobald man diesen Moment beobachtet, wird von den abgeschiedenen Nadeln rasch abgesaugt, und aus dem Filtrat durch langsamen Zusatz von viel Wasser der Ester völlig gefällt.

Dieser wird nun noch einmal in wenig siedendem 90-proz. Alkohol gelöst, und die Lösung im Kälteschrank stehen gelassen. Nach einiger Zeit erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit feinen Krystallen des Esters. Ausbeute: aus 25 gr Ausgangsester wurden 20 gr cyclischen Esters erhalten.

Die Analysensubstanz wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Der reine Ester schmilzt zwischen 108° bis 110° und bildet sattgelbe blätterige Nadeln. Leichtlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

9,605 mgr Subst. gaben 25,400 mgr CO<sub>2</sub> und 4,375 mgr H<sub>2</sub>O

8,445 mgr Subst. gaben 0,618 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 721 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 71,86 H 5,39 N 8,38%

Gef. „ 72,14 „ 5,51 „ 8,06%

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*.

23,00 mgr Subst., 145,65 mgr Campher, Depression 19°.

Mol.-Gew. Ber. 334 Gef. 332.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Esters in der Hitze mit Barytwasser fällt nach wenigen Augenblicken ein prachtvoll purpurviolett gefärbtes Bariumsalz eines Spaltungsproduktes aus, indem gleichzeitig der Geruch des Benzaldehydes auftritt. Die Untersuchung der Verbindung ist noch im Gange.

### *2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure.*

(Formel VI.)

14 gr des 2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure-äthylesters wurden in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, dann 25 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt, und ungeachtet der entstandenen Trübung mit

5 gr Natriumcarbonat (wasserfrei) versetzt, und stark geschüttelt. Nach einiger Zeit wurden weitere 25 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 gr Soda zugegeben, und nach einer Stunde nochmals 25 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt.

Nach anderthalb- bis zweistündigem Erhitzen des Gemisches ist die Verseifung des Esters beendet, was daran erkennbar ist, dass eine herausgenommene Probe der Lösung mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt sich nicht mehr trübt. Zu langes Erhitzen des Gemisches liefert ein unreines Produkt und beeinträchtigt die Ausbeute.

Nun wird die ganze Flüssigkeit mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt, eventuell filtriert, abgekühlt, und langsam mit verd. Essigsäure versetzt, wobei die Säure als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver ausfällt, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Ausbeute sehr gut.

Die Verbindung lässt sich aus sehr wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisieren. Man erhält sie in derben orange-gelb gefärbten Nadeln, die bei 200° bis 202° unter Rotfärbung schmelzen.

Die 2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser. In kalter Natronlauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, beim Erhitzen der Lösung färbt sie sich aber rasch blaurot, indem gleichzeitig der Geruch nach Benzaldehyd auftritt; aus dieser Lösung lässt sich mit Mineralsäuren nichts mehr fällen.

8,930 mgr Subst. gaben 23,095 mgr CO<sub>2</sub> und 4,590 mgr H<sub>2</sub>O

9,690 mgr Subst. gaben 0,774 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 723 mm)

6,995 mgr Subst. gaben 0,576 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 731 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 70,59 H 4,57 N 9,15%

Gef. „ 70,20 „ 4,50 „ 8,82; 9,19%

Nachträglich hat sich herausgestellt, dass die Verseifung des Esters noch vorteilhafter mit Salzsäure durchgeführt wird.

1 Teil des Esters wird mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure übergossen, und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Die Verbindung löst sich dabei rasch mit gelber Farbe. Man setzt nun das Erhitzen so lange fort, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, eine rasch fest werdende gelbe Fällung abscheidet, die sich in Natriumcarbonatlösung beim Erwärmen klar löst, oder nur eine milchige Trübung hinterlässt, was nach 10 bis 15 Minuten der Fall ist. Nun wird die Gesamtmenge mit viel Wasser verdünnt, und das abgeschiedene Produkt, das bald erstarrt, wie oben angegeben umkrystallisiert.

Natriumsalz. Beim Aufnehmen der Säure in Sodalösung unter Vermeidung eines Sodaüberschusses krystallisiert beim Erkalten der stark verdünnten Lösung und Reiben mit einem Glasstab ein gelbgefärbtes Salz in prachtvoll glänzenden Blättchen aus. Dieses löst sich beim Erwärmen in reinem Wasser nur unter Trübung, die Lösung klärt sich aber sofort bei Zusatz von etwas Sodalösung. Dieses Salz

kann aus wenig siedendem Äthylalkohol leicht umkrystallisiert werden, und wird dann als intensiv gelbe Blättchen erhalten, die über 300° erhitzt sich zersetzen. Aus der Analyse geht hervor, dass dieses in Wasser schwerlösliche Salz das normale Natriumsalz der 2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure ist.

8,930 mgr Subst. gaben 0,657 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 713 mm)

35,120 mgr Subst. gaben 7,120 mgr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Na · H <sub>2</sub> O	Ber. N 8,09	Na 6,65%
	Gef. „ 7,96	„ 6,56%

*2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-1-essigsäure.*

(Formel VII.)

2,5 gr der 2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalon-1-essigsäure wurden in der fünffachen Menge Alkohol bei Wasserbadtemperatur aufgelöst, etwas Wasser und Eisessig zugegeben, und dann in kleinen Portionen unter häufigem Schütteln 2½-proz. Natriumamalgam zugefügt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass die Reaktionsflüssigkeit durch Zusatz von Eisessig stets sauer gehalten wird. Der Reduktionsprozess wird so lange durchgeführt, bis die anfänglich tief rotgelbe Lösung annähernd farblos geworden ist. Dann wird vom Quecksilber abgossen, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, eventuell filtriert, und nun sehr vorsichtig tropfenweise aus einer Bürette verd. Salzsäure zugegeben, bis sich eine bleibende Trübung bildet. Dann wird unter fortwährender Kontrolle mit Kongopapier weiter Salzsäure zugetropft, bis gerade schwache Bläuung des Papiers eintritt, und dann durch Zusatz von einem Tropfen Ammoniak der geringe Säureüberschuss zurückneutralisiert.

Bei diesem Punkt ist die Lösung intensiv milchig getrübt, und es scheiden sich kleine Öltropfen ab, die bald zu erstarren beginnen. Man lässt die Lösung während 12 Stunden im Eisschrank stehen, wobei die Säure sich allmählich als krystallinische, körnige Masse abscheidet. Ausbeute gut.

Zur Reinigung wird die Säure in wenig siedendem Methylalkohol gelöst, mit Wasser versetzt, und bei beginnender Trübung der Lösung mit einer Spur der erstarrten Verbindung geimpft. Man erhält auf diese Weise die Säure in Form kleiner weisser, zu Warzen vereiniger Nadelbüschelchen.

Die 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-1-essigsäure sintert bei 156°, und schmilzt klar bei 158° bis 160°. Sie löst sich in Alkalien sowohl als auch schon in ganz verdünnten Mineralsäuren leicht auf. Schwerlöslich in Wasser und Äther, leichtlöslich in Alkohol.

8,710 mgr Subst. gaben 22,120 mgr CO<sub>2</sub> und 4,010 mgr H<sub>2</sub>O

6,880 mgr Subst. gaben 17,600 mgr CO<sub>2</sub> und 3,250 mgr H<sub>2</sub>O

7,900 mgr Subst. gaben 0,642 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 722 mm)

9,910 mgr Subst. gaben 0,794 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 718 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 69,71	H 5,16	N 9,03%
	Gef. „ 69,30; 69,80	„ 5,15; 5,28	„ 8,99; 8,81%

*Spaltungsversuche mit der 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-1-essigsäure.*

a) Natriumhydroxyd. 0,5 gr der Verbindung wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einstündigem Erwärmen war die Lösung klar geblieben, und ergab nach dem Neutralisieren mit der berechneten Menge Salzsäure die unveränderte Säure wieder zurück. Smp. 158°—160°.

b) Salzsäure. 2 gr der Glyoxalidon-essigsäure wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Salzsäure übergossen, und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Substanz löste sich dabei rasch auf, und nach kurzer Zeit war der Geruch des Benzaldehydes wahrzunehmen. Das Erhitzen wurde während einer Stunde fortgesetzt, dann die Flüssigkeit im Vakuum verdampft, der Rückstand in 50 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen, mit Silberoxyd geschüttelt, filtriert, Schwefelwasserstoff in das Filtrat eingeleitet um das Silberion zu entfernen, und das nun erhaltene klare farblose Filtrat eingeeengt. Aus der stark eingedampften Lösung krystallisierte das Spaltungsprodukt in derben Krystallen aus, die nochmals aus nicht allzuviel siedendem Wasser umkrystallisiert, glashelle, glänzende Täfelchen ergaben, die in allen Eigenschaften mit dem von *E. Fischer*<sup>1)</sup> beschriebenen Phenyl-alanyl-glycin übereinstimmen. Die Verbindung schmilzt bei 270° bis 273° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, nachdem sie sich schon bei 250° anfängt rot zu färben.

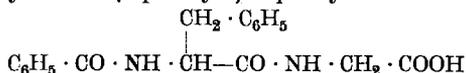
10,090 mgr Subst. gaben 1,140 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 715 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 12,64%  
 Gef. „ 12,47%

c) Alkohol. 1 gr der Glyoxalidon-essigsäure wurde mit 15 cm<sup>3</sup> 95-proz. Alkohol im Bombenrohr während 3 Stunden auf 170° bis 180° erhitzt. Schon während des Abkühlens des Rohres hatte sich aus der Lösung eine krystallinische Masse abgesetzt, die abgesaugt wurde. Der Alkohol wies den Geruch des Benzaldehydes auf. Der krystallinische Rückstand ergab nach dem Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser kleine, derbe, wasserhelle Krystalle, die bei 270° bis 273° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser recht schwer löslich, und stimmt in ihren Eigenschaften mit dem in der Literatur beschriebenen<sup>2)</sup> Phenylalanyl-glycin-anhydrid überein.

7,40 mgr Subst. gaben 0,912 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 716 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 13,70% Gef. N 13,57%.

*Benzoyl-phenylalanyl-glycin.*

(*α*-Benzoylamido-*β*-phenyl-propionyl-aminoessigsäure.)



Zu Vergleichszwecken wurde die Verbindung, die schon von *Mohr*<sup>3)</sup> hergestellt, aber nicht näher beschrieben worden ist, durch

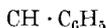
<sup>1)</sup> B. 38, 2914 (1905).    <sup>2)</sup> A. 354, 4 (1907); 357, 22 (1907); B. 38, 2919 (1905).  
<sup>3)</sup> B. 42, 2523 (1909); J. pr. [2] 82, 333 (1910).

Reduktion des Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinesters gewonnen. 2 gr des Esters wurden in wenig Alkohol gelöst, etwas Natronlauge zugegeben, und auf dem Wasserbade während 10 Minuten zur Verseifung erhitzt. Die abgekühlte, mit Wasser versetzte Lösung wurde darauf mit 2½-proz. Natriumamalgam tüchtig geschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei des in Wasser ziemlich schwerlöslichen Natriumsalzes des Benzoyl-phenyl-alanyl-glycins. Das Gemisch wurde mit viel Wasser verdünnt, etwas erwärmt um das Salz in Lösung zu bringen, und dann mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei das erwartete Produkt als krystallinisches Pulver ausfällt.

Durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel siedenden 95-proz. Alkohol, worin die Verbindung recht schwer löslich ist, erhält man das Benzoyl-phenyl-alanyl-glycin beim Erkalten der Lösung in farblosen rhombischen Kryställchen, die bei 240° schmelzen.

8,648 mgr Subst. gaben 0,670 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 714 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 8,59% Gef. N 8,58%

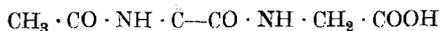
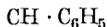
*Acetyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinester.*



Eine Natriumalkoholatlösung von 1 gr Natrium in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol wird unter Kühlung langsam mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 6 gr Glycinester-chlorhydrat versetzt. Die vom Kochsalz sogleich abfiltrierte Lösung versetzt man sodann mit 7 gr Benzal-hippursäure-azlacton und kocht das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis beim Erkalten einer herausgenommenen Probe kein Azlacton mehr ausfällt, was nach etwa 1½ Stunden der Fall ist. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vakuum wird der Rückstand, eine gelbliche krystallinische Masse, mit Eiswasser aufgenommen und scharf abgesogen, wonach die Verbindung am besten aus wenig verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Man erhält dabei den Acetyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinester als weisse Nadelchen, die bei 155° schmelzen.

8,045 mgr Subst. gaben 10,970 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub><sup>1)</sup> (22°, 713 mm)  
 7,660 mgr Subst. gaben 0,680 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 720 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 62,07 N 9,65%  
 Gef. „ 62,40 „ 9,94%

*Acetyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycin.*



Die alkoholische Lösung des oben beschriebenen Esters wird mit verdünnter Natronlauge versetzt, und während einiger Minuten auf

1) Über ges. Kochsalzlösung aufgefangen, entspricht 80% der Wasserdampf-tension.

dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser säuert man dieselbe vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an und destilliert dann den Alkohol im Vakuum ab. Beim Stehen des wässerigen Rückstandes krystallisiert die Säure in derben zu Kugeln vereinigten Nadeln aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisieren lassen. Smp. unscharf bei 185°—188° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

7,945 mgr Subst.	gaben	10,060 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(19,8°, 726,5 mm)
6,045 mgr Subst.	gaben	0,590 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18°, 725 mm)
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	59,65	N 10,68%
	Gef. „	59,54	„ 10,91%

*2-Methyl-4-benzal-imidazolon-5, 1-essigsäure-äthylester.*

(Formel VIII.)

5 gr des Acetyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-glycinesters werden in einem kleinen Kölbchen im Vakuum langsam auf 175° bis 180° erhitzt (Thermometer im Ölbad) und während zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die geschmolzene Masse, der einige Siedesteinchen beigemischt werden, entwickelt anfänglich lebhaft Blasen, die gegen das Ende des Prozesses stets geringer werden, wobei die Schmelze sich dunkel rotbraun färbt. Diese wird noch warm mit der doppelten Menge Methylalkohol versetzt, und bis zur völligen Lösung erwärmt. Beim Erkalten derselben fällt das Imidazolonderivat in dunkelgelb gefärbten Krystallen aus. Diese werden aus wenig Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert, indem ihnen eine schwer zu trennende rötlich gefärbte Beimengung anhaftet. Der 2-Methyl-4-benzal-imidazolon-5,1-essigsäure-äthylester bildet gelblich gefärbte Nadeln, die bei 134° schmelzen, und die in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich sind.

8,830 mgr Subst.	gaben	12,515 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(20,65°, 719,8 mm)
8,670 mgr Subst.	gaben	0,818 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(19°, 720 mm)
C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	66,17	N 10,29%
	Gef. „	65,91	„ 10,45%

*Natriumsalz der 2-Methyl-4-benzal-imidazolon-5, 1-essigsäure.*

Um den Ester zu verseifen, lösten wir denselben in wenig Alkohol, versetzten mit konz. Sodalösung, und erwärmten das Gemisch auf dem Wasserbade während ca. 20 Minuten. Dann wurde die Lösung im Vakuum stark eingeengt, wonach sich beim Stehen des Rückstandes gelb gefärbte Nadeln aus der Flüssigkeit abschieden, die sich aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisieren lassen. Das Natriumsalz dieser Imidazolon-essigsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen.

5,455 mgr Subst.	gaben	0,525 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(24°, 720 mm)
20,785 mgr Subst.	gaben	5,345 mgr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Na	Ber. N	10,54	Na 8,64%
	Gef. „	10,48	„ 8,37%

*Hydrierung des 2-Methyl-4-benzal-imidazol-5,1-essigsäure-äthylesters.*

6 gr dieses Esters wurden in wenig 80-proz. Alkohol gelöst, und zu dieser Lösung abwechselnd unter Erwärmen derselben auf dem Wasserbad 2½-proz. Natriumamalgam und Essigsäure zugegeben, so dass die Lösung immer sauer reagierte. Das Ende der Reaktion ist daran erkenntlich, dass die anfänglich stark gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Letztere wurde vom Quecksilber abgegossen, im Vakuum eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess, nach dem Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung zur Entfernung der Essigsäure, nach dem Verdampfen des Äthers den hydrierten cyclischen Ester als hellgefärbtes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; wir versuchten infolgedessen das Amid herzustellen.

Das erhaltene Öl wurde in Alkohol gelöst, die Lösung in der Kälte mit Ammoniak gesättigt, und während 20 Stunden im Bombenrohr auf 90° bis 100° erhitzt. Nach diesem Prozess hatten sich aus der Lösung Krystalle ausgeschieden, die abfiltriert wurden.

Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen wieder einen öligen Rückstand, der sich aber nicht mehr in Äther löst, und offenbar das Amid der cyclischen Verbindung enthält.

Die aus der oben beschriebenen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung abgeschiedene krystallinische Verbindung konnte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser als glänzende weisse Blättchen erhalten werden, deren Smp. bei 275°—280° liegt, die die Pikrinsäurereaktion geben, und in allen Eigenschaften mit dem Phenyl-alanyl-glycinanhydrid übereinstimmen.

9,560 mgr Subst. gaben 13,280 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,80°, 721 mm)

7,090 mgr Subst. gaben 0,872 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 714 mm)

C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 64,70	N 13,72%
	Gef. „ 64,35	„ 13,51%

*Spaltungsversuch der cyclischen Verbindung.*

Das ölige Amid wurde in wenig Alkohol gelöst, und mit überschüssiger 0,1-n. Salzsäure während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Kölbchen war mit absteigendem Kühler verbunden, um das Destillat aufzufangen. Dieses zeigte starken Geruch nach Acetaldehyd und intensive Fuchsinschwefligsäure-reaktion.

Die salzsaure Lösung wurde im Vakuum eingedampft; der Rückstand in viel Wasser aufgenommen, zur Entfernung des Chlorions mit Silberoxyd geschüttelt, und aus der filtrierten Lösung das überschüssige Silberion mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der nach dem Verdampfen der Lösung hinterbleibende schmierige Rückstand ergab bei Zusatz von etwas Wasser einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag, der aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um-

krystallisiert, weisse Blättchen ergab, deren Smp. bei 280° liegt, und die sich wieder als Phenyl-alanyl-glycinanhydrid identifizieren liessen.

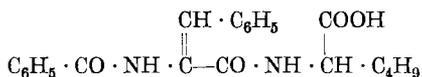
*Benzoyl-a-amino-cinnamoyl-leucinester.*

(Formel XI.)

4,5 gr Leucinester-chlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst, und unter Umrühren und Kühlung zur Auflösung von 0,47 gr Natrium in 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol gegeben. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Kochsalzes fügt man 5 gr Benzal-hippursäure-azlacton zur Lösung des freien Esters, und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, wobei das Azlacton sich bald auflöst. Nach einstündigem Kochen desselben am Rückflusskühler ist die Reaktion beendet, daran erkennbar, dass beim Abkühlen der Lösung kein Azlacton mehr ausfällt. Letztere wird nun mit viel Wasser versetzt, wobei der Ester als weisser Niederschlag ausfällt. Zum Umkrystallisieren löst man denselben in wenig heissem Methylalkohol auf, und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu, wobei nach kurzer Zeit der Ester in schönen weissen Nadeln auskrystallisiert, die den Smp. 173° besitzen.

8,115 mgr Subst.	gaben	20,985 mgr CO <sub>2</sub>
5,815 mgr Subst.	gaben	3,590 mgr H <sub>2</sub> O
8,040 mgr Subst.	gaben	0,505 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 715 mm)
C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 70,59    H 6,86    N 6,86%
	Gef.	„ 70,54    „ 6,88    „ 6,86%

*Benzoyl-a-amino-cinnamoyl-leucin.*



Der oben beschriebene Ester wird verseift, indem man ihn in verdünnter alkoholischer Kalilauge löst, und die Lösung während zwei Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Bei starker Verdünnung der letzteren mit Wasser, und Ansäuern derselben mit Salzsäure fällt die freie Säure als schmierige Masse aus, die beim Stehen bald erstarrt. Die Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Zu einem analysenreinen amorphen Produkt gelangten wir jedoch, indem wir die Säure zweimal aus verdünnter Sodalösung durch langsames Ansäuern mit verdünnter Salzsäure umfällten. Der weisse, mit Wasser sehr gut ausgewaschene Niederschlag wurde im Vakuum bei 70° getrocknet.

4,215 mgr Subst.	gaben	10,805 mgr CO <sub>2</sub>
5,995 mgr Subst.	gaben	3,340 mgr H <sub>2</sub> O
7,290 mgr Subst.	gaben	0,476 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (17°, 718 mm)
C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 69,48    H 6,31    N 7,97%
	Gef.	„ 69,95    „ 6,23    „ 7,26%

*Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-alaninester.*

(Formel X.)

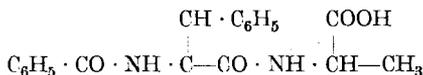
14 gr Alaninester-chlorhydrat werden in der Kälte zu einer Natriumalkoholatlösung von 2,1 gr Natrium in 30 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol gegeben. In die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung des freien Esters wird sodann 24 gr Hippursäure-azlacton gebracht, und das Gemisch während zweieinhalb Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung scheidet das Produkt als schmierige Masse aus, die nach dem Erstarren nochmals in heissem Alkohol gelöst wird. Nach nochmaligem Wiederholen des Fällungsprozesses, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus Toluol konnte der Ester als rein weisse Blättchen krystallisiert erhalten werden, die bei 116° bis 117° schmelzen.

6,530 mgr Subst. gaben 16,385 mgr CO<sub>2</sub> und 3,270 mgr H<sub>2</sub>O

7,100 mgr Subst. gaben 0,472 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 715 mm)

C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 68,85	H 6,01	N 7,65%
	Gef. „ 68,35	„ 5,72	„ 7,37%

*Benzoyl- $\alpha$ -amino-cinnamoyl-alanin.*



Die freie Säure des oben beschriebenen Esters wird in gleicher Weise wie die des entsprechenden Leucinesters dargestellt. Es gelang uns auch hier nicht, ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, wir müssten die Säure durch Umfällen aus Sodalösung mit verdünnter Salzsäure reinigen.

5,585 mgr Subst. gaben 13,800 mgr CO<sub>2</sub> und 2,645 mgr H<sub>2</sub>O

8,440 mgr Subst. gaben 0,608 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 718 mm)

C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 67,46	H 5,32	N 8,28%
	Gef. „ 67,41	„ 5,30	„ 7,98%

*Benzoyl- $\alpha$ -amino-isobutyryl-glycinester.*

(Formel XII.)

Als Ausgangsmaterial diente uns das Benzoyl- $\alpha$ -amino-isobutyryl-azlacton, das von Mohr<sup>1)</sup> zuerst dargestellt worden ist, und das aus  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure durch Benzoylieren und nachfolgendes Anhydrisieren mittelst Essigsäure-anhydrid erhalten werden kann.

4,5 gr Glykokollester-chlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und unter Kühlung langsam zu einer Lösung von 0,75 gr Natrium in 20 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol zugegeben. Nach Abfiltrieren des Kochsalzes fügt man 5 gr Benzoylamino-isobutyryl-azlacton zur Lösung des freien Esters, und erhitzt das Gemisch während einer Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden,

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 81, 57 (1910).

wobei das Azlacton in Lösung geht. Dann wird der Alkohol im Vakuum verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Aus der mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung scheiden sich beim Stehen lange filzige weisse Nadeln ab, die sich aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin leicht umkrystallisieren lassen. Smp. 123° bis 124°.

6,835 mgr Subst.	gaben 15,495 mgr CO <sub>2</sub>		
7,480 mgr Subst.	gaben 4,655 mgr H <sub>2</sub> O		
6,560 mgr Subst.	gaben 0,589 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 720 mm)		
C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 61,65	H 6,84	N 9,59%
	Gef. „ 61,83	„ 6,96	„ 9,82%

*Benzoyl-α-amino-isobutyryl-methylamid.*

(Formel XIII.)

8 gr Benzoylamino-isobutyryl-azlacton werden in 6 gr einer 33-proz. alkoholischen Methylaminlösung aufgelöst, und während fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols im Vakuum wurde das Produkt im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet und darauf die erstarrte Masse in Methylalkohol aufgelöst; bei Zugabe von wenig Äther fiel aus dieser Lösung ein gelblicher Niederschlag einer Verunreinigung aus, von dem abfiltriert wurde. Nach dem Versetzen der Lösung mit viel Äther, und Stehenlassen derselben während eines Tages im Eisschrank, schieden sich gut ausgebildete weisse Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Äther den Smp. 140° bis 142° besitzen.

8,255 mgr Subst.	gaben 5,195 mgr H <sub>2</sub> O und 19,760 mgr CO <sub>2</sub>		
6,405 mgr Subst.	gaben 0,728 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 715 mm)		
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 65,75	H 6,85	N 12,72%
	Gef. „ 65,30	„ 7,04	„ 12,46%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

**Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VIII.**

**Über das Hexahydro-tyramin**

von **E. Waser** und **H. Fauser**.

(16. II. 27.)

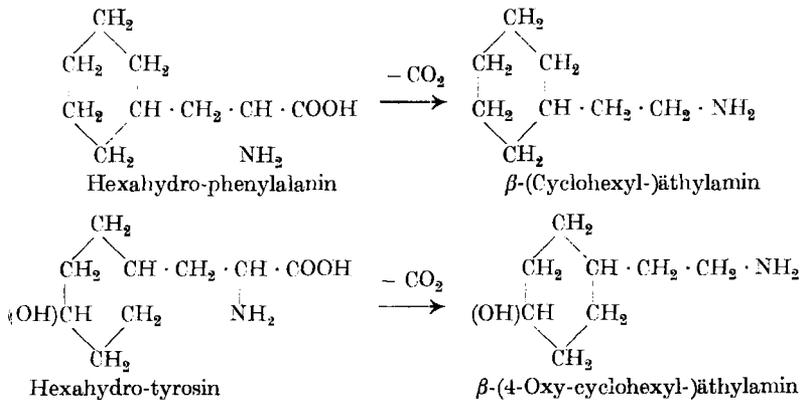
Phenylalanin und Tyrosin lassen sich, wie *E. Waser* und *E. Brauchli* vor kurzem<sup>1)</sup> zeigten, mit Hilfe von Platinschwarz und Wasserstoff recht glatt in die entsprechenden, hexahydrierten Aminosäuren überführen, vorausgesetzt, dass alle zur Verwendung kommenden

<sup>1)</sup> *E. Waser* und *E. Brauchli*, *Helv.* **6**, 199 (1923); **7**, 740 (1924).

Stoffe von höchstmöglicher Reinheit sind. Phenylalanin geht dabei quantitativ in das Hexahydroprodukt über, während Tyrosin ein Gemisch von Hexahydro-phenylalanin und von Hexahydro-tyrosin liefert, dessen Zusammensetzung nicht ganz konstant ist, das man aber auf dem Umweg über die Äthylester leicht in seine Komponenten zerlegen kann. Zur Gewinnung von Hexahydro-tyramin ist diese Zerlegung nicht unbedingt erforderlich. Es zeigte sich nämlich, dass man aus dem Hydrierungsgemisch mit recht befriedigender Ausbeute zu dem im Titel genannten Aminoalkohol gelangen kann, wenn man es direkt der pyrogenen Zersetzung unterwirft.

In einer vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, wie man die Decarboxylierung von Leucin und Tyrosin fast quantitativ gestalten kann, wenn man die Reaktion in einem gut wärmeleitenden Medium, z. B. Fluoren, vornimmt. Wir unterwarfen anfänglich das bei der Hydrierung des Tyrosins entstehende Gemisch einer ähnlichen Behandlung, mussten aber konstatieren, dass in diesem Falle die Gegenwart von Fluoren die Reaktion eher behindert und dass beim Erhitzen des unverdünnten Gemisches der hydrierten Aminosäuren ohne Wärmeüberträger viel bessere Resultate erzielt werden.

Wir erwarteten ferner, dass bei der pyrogenen Zersetzung des Gemisches von Hexahydro-phenylalanin und von Hexahydro-tyrosin die beiden entsprechenden Amine, nämlich  $\beta$ -(Cyclohexyl)-äthylamin und  $\beta$ -(4-Oxy-cyclohexyl)-äthylamin neben einander entstehen würden und dass sie ausserdem z. B. durch Petroläther leicht von einander zu trennen seien:



Die Versuche lehrten aber, dass sich nur das Hexahydro-tyramin mit guter Ausbeute bildet und sich infolge seiner ziemlich grossen Flüchtigkeit von den übrigen Produkten leicht abtrennen lässt, während aus dem hydrierten Phenylalanin bei der nämlichen Reaktion anscheinend viel höhermolekulare Gebilde entstehen, wahrscheinlich

<sup>1)</sup> E. Waser, Helv. 8, 758 (1925).

analog der leichten Bildung von Phenyl-lactimid beim Erhitzen von Phenylalanin. Wir haben indessen auf eine nähere Untersuchung dieser Produkte verzichtet, hauptsächlich deswegen, weil das Hexahydro-phenyläthylamin, das uns wegen seiner physiologischen Wirkung interessierte, auf anderem Wege viel leichter zugänglich ist.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass in unserer früheren Arbeit<sup>1)</sup> schon versucht wurde, das Hexahydro-tyramin durch direkte Hydrierung sowohl von p-Oxy- wie auch von p-Methoxy-phenyläthylamin zu erhalten. Die damaligen Versuche verliefen aber insofern nicht im gewünschten Sinn, als im ersten Falle über 75% der Hydroxylgruppe, im zweiten Falle über 80% der Methoxylgruppe abgespalten wurden, so dass als Hauptprodukt der beiden Reaktionen das sauerstofffreie Cyclohexyläthylamin entstand.

Im experimentellen Teil beschreiben wir die Gewinnung und die Eigenschaften des Hexahydro-tyramins und seiner bisher dargestellten Derivate; die Schilderung der physiologischen Wirkungen des Hexahydro-tyramins und ihr Vergleich mit denjenigen ähnlich gebauter Verbindungen erfolgt andernorts.

### Experimenteller Teil.

Nach einer Reihe von verschiedenartigen Vorversuchen<sup>2)</sup> wurde die folgende Methode als brauchbarste für die Decarboxylierung des Hexahydro-tyrosins erkannt:

Die Apparatur bestand vorteilhaft aus einem speziell konstruierten Glaskolben der nämlichen Art, wie er zur Vakuumdestillation des Tyramins<sup>3)</sup> gedient hatte. Dieser Kolben war direkt mit einer in Eiswasser tauchenden Vorlage verbunden und um alle eventuellen flüchtigen, basischen Spaltprodukte aufzufangen, wurde zwischen diese Vorlage und die Saugpumpe noch eine mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure beschickte Waschflasche eingeschaltet.

Der Glaskolben wurde mit 20—50 gr Hydrierungsgemisch beschickt und, nach Evakuierung des ganzen Apparates mit der Wasserstrahlpumpe, in einem vorgewärmten Metallbad rasch auf über 300° erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 310—340° und einem zwischen 12 und 21 mm schwankenden Druck beobachtete man zuerst schwache Sublimation, dann Schmelzen des Kolbeninhaltes. Hierauf folgte starke Zersetzung unter Aufblähung der Masse und zwischen 110° und 141°, hauptsächlich aber zwischen 140 und 141° Siedetemperatur ging ein fast farbloses, schwach fluoreszierendes Öl in die Vorlage. Wenn nichts mehr überging, was gewöhnlich nach sehr kurzer Zeit der Fall war, wurde unterbrochen und aufgearbeitet.

<sup>1)</sup> E. Waser und E. Brauchli, Helv. 7, 743, 756 (1924).

<sup>2)</sup> Näheres darüber findet sich in der Dissertation von H. Fauser.

<sup>3)</sup> E. Waser, Helv. 8, 769 (1925).

Der Inhalt des Destillationskolbens wurde mit Alkohol ausgewaschen, der fast nur die darin noch verbliebenen basischen Bestandteile löst, während die höhermolekularen Reaktionsprodukte und die geringen Mengen von unverändertem Ausgangsmaterial darin sozusagen unlöslich sind. Die alkoholische Lösung wurde mit dem Inhalt der Vorlage vereinigt und der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus der zweiten, mit Säure gefüllten Vorlage konnten nach dem Eindampfen meist nur noch geringe Mengen von Chlorhydrat oder Sulfat gewonnen werden.

Das Hauptprodukt der Decarboxylierung wurde meist zuerst unter gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum fraktioniert. Unter einem Druck von 720 mm gingen nur wenige Tropfen unterhalb 250° über, die ganze Menge siedete zwischen 250 und 260°, der überwiegende Teil zwischen 254—256° (unkorr.). Die Destillation im Vakuum ergab Folgendes:

Fraktion	Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Bemerkungen
I	11 mm	130—170°	74—141°	wenige Tropfen
II	10 mm	170—215°	141—143° (korr.)	alles übrige

Die Ausbeute bei den einzelnen Versuchen war schwankend; sie richtet sich einerseits nach der Zusammensetzung des Hydrierungsgemisches, andererseits nach der Geschicklichkeit des Experimentators. Sie kann bis auf etwa 80% des im Hydrierungsgemisch vorhandenen Hexahydro-tyrosins steigen<sup>1)</sup>.

*β-(4-Oxycyclohexyl-)äthylamin. (Hexahydro-tyramin).*

Die Base präsentiert sich nach der Destillation als ein dickes, sirupöses, farbloses oder höchstens schwach gelbliches Öl, das meist spontan, sonst aber durch Abkühlung zu prachtvollen, radial angeordneten Nadeln erstarrt, die bei ca. 44° zu schmelzen beginnen und bei 52° völlig geschmolzen sind. Das Alkamin reagiert stark alkalisch; in verdünnt schwefelsaurer Lösung ist es permanganat-beständig. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in warmem, denn die Lösung trübt sich beim Erwärmen und scheidet wieder Base aus. Die Base ist spielend löslich in Alkohol und Essigester, dagegen löst sie sich ziemlich schwer in Äther und fast gar nicht in Petroläther.

0,008180 gr Subst. gaben 0,02011 gr CO<sub>2</sub> und 0,008930 gr H<sub>2</sub>O

0,009760 gr Subst. gaben 0,848 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 730 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON Ber. C 67,06 H 11,97 N 9,79%

Gef. „ 67,05 „ 12,21 „ 9,82%

<sup>1)</sup> Bei einer Charge von 40 gr Hydrierungsgemisch betrug z. B. die Ausbeute an freier destillierter Base 19,7 gr; daneben wurden noch 2,3 gr Sulfat aus der Waschflasche gewonnen.

Das Hexahydro-tyramin-chlorhydrat wird am besten erhalten durch Neutralisieren einer konz. alkoholischen Lösung der Base mit ätherischer Salzsäure, Erwärmen und Versetzen mit heissem Essigester bis zur beginnenden Trübung. Es scheidet sich dann beim Erkalten in Form sehr dünner, wie Nadeln aussehender Blättchen, die zu Rosetten vereinigt sind, aus. Nach scharfem Trocknen im Vakuum bei 100° schmilzt es nach schwachem Sintern bei 160° (unkorr.). Das Chlorhydrat ist spielend löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Chloroform.

0,019150 gr Subst. gaben 0,015355 gr AgCl  
 $C_8H_{16}ONCl$  Ber. Cl 19,74% Gef. Cl 19,84%

Das Hexahydro-tyramin-oxalat wurde durch Zusammenbringen zweier Lösungen von 0,9 Hexahydro-tyramin und 0,4 gr Oxalsäure in absolutem Alkohol als weisser Niederschlag erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Holzgeist in Form verfilzter, mikroskopischer Nadelchen krystallisierte, die bei 211° schmolzen.

0,01031 gr Subst. gaben 0,675 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 726 mm)  
 $C_{16}H_{36}O_6N_2$  Ber. N 7,45% Gef. N 7,46%

Das Hexahydro-tyramin-chlorplatinat krystallisiert aus heissem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in kleinen gelben Nadeln, die bei 204—205° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,058790 gr Subst. gaben 0,016532 gr Pt  
 0,065831 gr Subst. gaben 0,018462 gr Pt  
 $C_{16}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$  Ber. Pt 28,05%; Gef. 28,12; 28,05%.

Das Pikrat, Pikrolonat und Styphnat des Hexahydro-tyramins wurden ebenfalls hergestellt, sie eignen sich aber nicht zur Charakterisierung der Base, weil sie teils nur ölig erhalten werden, teils auch nach dem Umkrystallisieren an der Luft verharzen.

Auf Zusatz von ziemlich viel Phosphorwolframsäure zu einer wässrigen Lösung des Alkamins entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten aber in Form schöner, weisser Nadelchen, die häufig stern- und fiederförmig gruppiert sind, krystallisiert.

O,N-Diacetyl-β-(4-oxycyclohexyl-)äthylamin. 1,48 gr Hexahydro-tyramin wurden in einem Kölbchen unter starker Kühlung nach und nach mit 3,0 gr frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt. Nachdem die anfänglich sehr heftige Reaktion sich gemildert hatte, wurde noch  $\frac{3}{4}$  St. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in warmes Wasser eingegossen, mit Soda neutralisiert und das abgeschiedene, gelbliche, dickflüssige Öl im Scheidetrichter abgetrennt. Aus der wässrigen Schicht liefert die Ätherextraktion noch eine kleine Menge des Reaktionsproduktes. Das schwerflüchtige Öl wurde im Vakuum rektifiziert, ein genauer Siedepunkt konnte

wegen der äusserst geringen Destillationsgeschwindigkeit nicht abgelesen werden. Das Diacetylderivat erstarrte erst nach sehr langem Stehen im Exsiccator zu einem sehr zerfliesslichen Krystallbrei.

0,02270 gr Subst. gaben 1,25 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 722 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N Ber. N 6,17%; Gef. 6,18%

*O,N-Di-p-nitrobenzoyl-β-(4-oxycyclohexyl)-äthylamin.*

0,90 gr Hexahydro-tyramin und 3,6 gr Kaliumbicarbonat wurden in 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und unter ständigem Schütteln 2,7 gr p-Nitrobenzoylchlorid portionenweise zugegeben. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, die p-Nitrobenzoesäure entfernt und die p-Nitrobenzoylverbindung mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Sie wurde so in Form rein weisser Nadelchen erhalten, die bei 181—182° (unkorr.) schmolzen.

0,01360 gr Subst. gaben 1,157 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 720 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 9,53% Gef. N 9,39%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

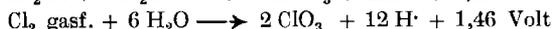
## Zur quantitativen Bestimmung von Bromaten neben Chloraten

von **Fr. Fichter** und **W. Fr. Tschudin.**

(17. II. 27.)

### 1. Die Aufgabe.

Im elektrolytisch dargestellten Kaliumchlorat finden sich fast regelmässig kleine Mengen von Kaliumbromat. Diese von *H. Klopstock*<sup>1)</sup> experimentell sichergestellte Tatsache ist für die Verwendung des Kaliumchlorats zu Sprengstoffen bedenklich, weil bromathaltiges Chlorat zur Selbstersetzung neigt. Darum hat *R. Gartenmeister*<sup>2)</sup> gefordert, dass nur reines Kaliumchlorat oder solches mit einem bestimmten Höchstgehalt von Bromat (0,15%) zuzulassen sei; zur Prüfung benützt er die Tatsache, dass Kaliumbromat in saurer Lösung Jodwasserstoff augenblicklich oxydiert, während reines Kaliumchlorat erst nach Stunden einwirkt<sup>3)</sup>. Es handelt sich also nur um einen Unterschied in der Geschwindigkeit der Oxydation von Jodwasserstoff: die Oxydationspotentiale von Bromsäure und Chlorsäure liegen sehr nahe beieinander:



<sup>1)</sup> Ch. Z. **33**, 21 (1909).

<sup>2)</sup> Ch. Z. **31**, 174 (1907); **37**, 182 (1913).

<sup>3)</sup> *A. Junck*, Z. ges. Schiess- und Sprengstoffw. **8**, 412 (1913).

<sup>4)</sup> Messungen elektromotorischer Kräfte, I. Erg.-Heft, *F. Auerbach* 1915, S. 57.

Ein Übelstand der Methode liegt ferner darin, dass eine andere häufige Verunreinigung des Chlorats, das Kaliumchromat, ebenfalls Jod frei macht. Darum finden sich in der Literatur viele kritische Untersuchungen über den Wert der Methode, und manche andere Vorschläge. Eine neuartige und elegante Lösung der Aufgabe fand *W. D. Treadwell*<sup>1)</sup>, der durch Destillation mit Salzsäure das Brom des Bromats neben einem Teil des Chlors austreibt und im Destillat das Hypobromit mit Arsenit potentiometrisch titriert. Von geschätzter Seite auf die Wichtigkeit einer zuverlässigen und bequemen Bromatbestimmung aufmerksam gemacht, haben auch wir einige Vergleichsversuche an gestellt, worüber wir hier kurz berichten<sup>2)</sup>.

## 2. Herstellung von bromatfreiem Kaliumchlorat.

Um die Leistungsfähigkeit der Analysenmethoden zu beurteilen, ist es vor allem nötig, aus den Handelspräparaten bromatfreies reines Chlorat darzustellen. *L. C. Marquart*<sup>3)</sup> erreicht dies durch Umkrystallisieren des Rohchlorats aus saurer Lösung; die *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*<sup>4)</sup> behandelt in heisser Lösung mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden.

Nach unserer Erfahrung bewirkt das Kochen der gesättigten Chloratlösung sowohl mit konz. Salzsäure als mit Ameisensäure völlige Reinigung, so dass die Präparate nach dem Auskrystallisieren, Absaugen und Auswaschen bei der Probe nach *Gartenmeister-Junck* im Verlauf einer Stunde keine Blaufärbung zeigen. Am wirksamsten ist indes Natriumthiosulfat<sup>5)</sup>.

100 gr Kaliumchlorat mit 0,02% Kaliumbromat, in 400 cm<sup>3</sup> Wasser von 80° gelöst, wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung (ber. für das vorhandene Bromat 7,4 cm<sup>3</sup>) und 5 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure versetzt und 45 Minuten lang auf 80° erhalten; nach dem Abkühlen wurden die Krystalle scharf abgesaugt, mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet; sie erwiesen sich dann als völlig bromatfrei.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren von rohem Chlorat erhält man nur unter Preisgabe von drei Vierteln der ursprünglichen Menge ein bromatfreies Präparat.

Der grosse Unterschied der Löslichkeiten<sup>6)</sup> von Bariumchlorat (in 100 gr Lösung bei 0° 16,9 gr Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und Bariumbromat (in 100 gr Lösung bei 0° 0,286 gr Ba(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) erlaubt umgekehrt eine Anreicherung des Bromats aus Natriumchloratpräparaten in folgender Weise.

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Versammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Thun und Spiez, April 1925.

<sup>2)</sup> Das gesamte umfangreiche Analysenmaterial ist niedergelegt in der handschriftl. Dissertation *W. Fr. Tschudin*, Basel 1926.

<sup>3)</sup> Ch. Z. **31**, 286 (1907).

<sup>4)</sup> D. R. P. 274 471 vom 18/3. 1913.

<sup>5)</sup> Vgl. im Abschnitt 6 die Versuche von *Casolari*, G. **37**, II. 609 (1907).

<sup>6)</sup> *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. II, II. 67, 73.

21,29 gr Natriumchlorat mit 0,0948 gr Natriumbromat wurden unter Zusatz der äquivalenten Menge von Bariumacetat (27,35 gr) in 93 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und mit 30 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol gefällt; die erhaltene Krystallisation, nach einstündigem Stehen bei 0° abfiltriert, wurde ihrerseits in 60 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 14,2 cm<sup>3</sup> Alkohol gefällt, und die Operation ein drittes Mal wiederholt unter Verwendung von 27 cm<sup>3</sup> Wasser und 6,5 cm<sup>3</sup> Alkohol. Das Endprodukt wog 4,4964 gr und enthielt soviel Bromat, als 0,0919 gr Natriumbromat oder also 97% der ursprünglichen Menge entspricht. Auf diese Weise ist demnach eine Anreicherung des Bromats vor der Analyse durchführbar; doch geht dies nur mit Natriumchlorat, nicht mit dem zu schwer löslichen Kaliumchlorat.

### 3. Qualitative Prüfung auf Bromat.

Abgesehen von der auch zur qualitativen Untersuchung sehr brauchbaren Reaktion von *Gartenmeister-Junck* lässt sich Bromat neben Chlorat sehr scharf erkennen mit Hilfe der Methode von *I. Guareschi*<sup>1)</sup>, die auf der Rotviolett-färbung von *Schiff*'schem Reagens beruht. *Guareschi* verwandte diese Farbreaktion sogar zu einer ange-näherten kolorimetrischen Bestimmung des Bromats. Unsere Nachprüfung ergab die Brauchbarkeit der Methode mit der Einschränkung, dass die Nuance der Färbung sich mit der Zeit ändert; man muss darum die Vergleichslösung jedesmal frisch darstellen.

Der empfindliche Nachweis von elementarem Brom durch die Rotfärbung von Fluoresceinpapier, den *R. Lorenz*, *R. Grau* und *G. Bergheimer*<sup>2)</sup> ausgearbeitet haben, eignet sich ebenfalls zur Erkennung von Bromat neben Chlorat:

In ein Erlenmeyerkölbehen von 40 cm<sup>3</sup> Inhalt bringt man 2 gr des zu prüfenden Chlorats, versetzt mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser, erhitzt zum Sieden, gibt 1 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure hinzu und stülpt über die Öffnung des Kölbechens ein Krystallisierschälchen, auf dessen Boden man mit wenig Wasser ein Stückchen mit Fluorescein getränktes Filtrierpapier geklebt hat; bei Anwesenheit von 0,00046 gr Kaliumbromat in 2 gr Kaliumchlorat (0,02% Bromat) tritt langsam Rotfärbung ein. Auch mehrere Proben von käuflichem Natriumchlorat erwiesen sich im Gegensatz zur Annahme von *F. P. Treadwell*<sup>3)</sup> als bromathaltig. Rascher tritt die Färbung ein, wenn man 1—2 Tropfen 0,1-n. Stannochloridlösung zugibt.

### 4. Die differentielle jodometrische Titration von Bromat neben Chlorat, quantitative Versuche.

Die ursprüngliche Vorschrift von *Junck* lautet folgendermassen:

„2 gr Kaliumchlorat werden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 5 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kaliumjodidlösung, Stärkelösung und mit 5 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure versetzt. Wenn die Lösung innerhalb 10 Minuten<sup>4)</sup> keine oder nur eine schwache Blaufärbung zeigt, so ist das Chlorat als rein anzusehen. Zum Vergleich setzt man zweckmässig einen Blindversuch ohne Chlorat (nach unserer Erfahrung besser unter Verwendung von 2 gr bromatfreiem Chlorat) an. Die quantitative Bestimmung des Bromats geschieht durch Titration des

<sup>1)</sup> Atti accad. Sc. Torino **47**, 1155 (1912).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **136**, 90 (1924).

<sup>3)</sup> Lehrb. d. anal. Ch., I. Bd., 13. Aufl. (1923), S. 399, Fussnote 2.

<sup>4)</sup> Nach unsern Beobachtungen geben 0,00005 gr KBrO<sub>3</sub> neben 2 gr KClO<sub>3</sub> (1 : 40 000 oder 0,0025%) nach 5 Minuten deutliche Blaufärbung.

nach einstündigem Stehen an einem dunklen Ort ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat.“

Da nach *I. M. Kolthoff*<sup>1)</sup> Temperaturerhöhung sehr beschleunigend wirkt, so fügten wir den obigen Bedingungen noch die Konstanz der Temperatur bei, und arbeiteten stets im Thermostaten, meist bei 15°.

Der Mechanismus der Reaktion, die durch die Bruttogleichung



wiedergegeben wird, ist noch nicht aufgeklärt. *R. H. Clark*<sup>2)</sup> hat den grossen Einfluss der Konzentration der Wasserstoffionen auf die Geschwindigkeit der Oxydation erkannt, und *Kolthoff* schreibt darum vor, die Gesamtsäurekonzentration auf 0,5-n. Salzsäure zu steigern, was eine sofortige Titration erlaubt.

Mit so hoher oder ähnlicher Säurekonzentration arbeitet man am besten, wenn es sich um grössere Bromatmengen handelt. *O. L. Barnebey*<sup>3)</sup> analysiert Gemische bis zum Molekularverhältnis 1  $\text{KBrO}_3$ : 1  $\text{KClO}_3$ . Zu 100  $\text{cm}^3$  Lösung setzt er 5  $\text{cm}^3$  6-n. Salzsäure (Gesamtkonzentration also 0,3-n.) und titriert unmittelbar nach dem Säurezusatz. Eine Nachprüfung ergab, dass man besser eine Minute wartet, und dass vorsichtigerweise, um Verluste an Jod zu vermeiden, eine grössere Menge von Kaliumjodid verwendet wird. *Barnebey* hat seine 100  $\text{cm}^3$  mit Kaliumjodid auf 0,05-n. gestellt, somit nur 0,83 gr Kaliumjodid zugegeben; wir verwenden 2 gr. Tabelle 1 beweist, dass man so in der Tat sehr rasch höhere Bromatgehalte ermitteln kann.

**Tabelle 1**

100  $\text{cm}^3$  Lösung mit 5  $\text{cm}^3$  0,2-proz. Stärkelösung, 2 gr Kaliumjodid und 5  $\text{cm}^3$  6-n. Salzsäure versetzt; 1 Minute nach Säurezusatz titriert.

No.	Angewandt		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{cm}^3$	Gefunden
	$\text{KClO}_3$ gr	$\text{KBrO}_3$ gr		$\text{KBrO}_3$ gr
1	0,1150	—	—	— Bläuung nach 25 Minuten
2	0	0,1101	39,23 <sup>4)</sup>	0,1101
3	0,1100	0,1101	39,27 <sup>4)</sup>	0,1102
4	0,1100	0,0550	19,58 <sup>4)</sup>	0,0550
5	0	0,0550	19,58 <sup>4)</sup>	0,0550
6	0,1100	0,0110	3,90 <sup>5)</sup>	0,0110
7	0	0,0022	0,75 <sup>5)</sup>	0,0021
10	0,1100	0,0022	0,75 <sup>5)</sup>	0,0021

<sup>1)</sup> Pharm. Weekblad **56**, 426 (1919).

<sup>2)</sup> J. Phys. Chem. **10**, 679 (1906).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **38**, 330 (1916).

<sup>4)</sup> Titre mit Kaliumbromat eingestellt; 1  $\text{cm}^3$  ca. 0,1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entspr. 0,002806 gr  $\text{KBrO}_3$ .

<sup>5)</sup> 1  $\text{cm}^3$  ca. 0,1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entspr. 0,002812 gr  $\text{KBrO}_3$ .

Für die Bestimmung kleiner und kleinster Bromatgehalte ist indessen die *Junck'sche* Methode vorzuziehen. Zu demselben Ergebnis kommt auch *E. C. Wagner*<sup>1)</sup>, der das *Junck'sche* Verfahren als zuverlässig bezeichnet. Eine Zusammenstellung einiger unserer Analysenresultate enthält Tabelle 2. Dabei wurde stets ausgegangen von 2 gr Chlorat; bei geringem Bromatgehalt kann man mehr Substanz anwenden, namentlich bei der Untersuchung von Natriumchlorat. Umgekehrt wird man bei hohem Bromatgehalt die Einwage auf 0,2 gr beschränken.

Tabelle 2

100 cm<sup>3</sup> Lösung, 5 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kaliumjodidlösung, 5 cm<sup>3</sup> 0,1-proz. Stärkelösung, 5 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure. Titration nach einstündigem Stehen im dunkeln Thermostat bei 15°. Mikrobürette bei Versuch 1—7.

No.	Angewandt		Verhält- nis	Blau nach Minuten	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup> cm <sup>3</sup>	korr. <sup>3)</sup>	Gefunden KBrO <sub>3</sub> gr
	KClO <sub>3</sub> gr	KBrO <sub>3</sub> gr					
1	2	0	—	45	0,007	—	—
2	0	0,00005	—	5	0,021	0,021	0,00005
3	2	0,00005	40 000:1	5	0,030	0,023	0,00006
4	2	0,00010	20 000:1	3	0,050	0,043	0,00010
5	2	0,00050	4 000:1	sofort	0,216	0,209	0,00050
6	2	0,00099	2 000:1	sofort	0,417	0,410	0,00099
7	2	0,00199	1 000:1	sofort	0,831	0,824	0,00199
8	2	0,0050	400:1	sofort	2,08	2,073	0,0050
9	2	0,0099	200:1	sofort	4,12	4,11	0,0099

Durch Kombination der beiden Verfahren, desjenigen von *Barnebey* und desjenigen von *Junck*, ist es somit möglich, auf Grund derselben Reaktion das Bromat in sämtlichen Mengenverhältnissen von Bromat-Chloratgemischen bequem und rasch zu titrieren. Die Titration bietet den besonders bei niedrigen Gehalten wichtigen Vorteil, dass durch eine Molekel Bromat 6 Atome Jod freigemacht werden.

#### 5. Versuche mit Ameisensäure, Hydrazin und Hydroxylamin.

*P. Jannasch* und *A. Jahn*<sup>4)</sup> fanden, dass Ameisensäure, Hydrazin und Hydroxylamin Bromate glatt reduzieren, aber Chlorate kaum angreifen. Diese Angaben gelten indes nur für bromatreiche Gemische; eine Methode zur Bestimmung von wenig Bromat neben viel Chlorat lässt sich nicht darauf begründen.

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **16**, 616 (1924).

<sup>2)</sup> 1 cm<sup>3</sup> = 0,002419 gr KBrO<sub>3</sub> = ca. 0,086-n.; der Wirkungswert der Thiosulfatlösung wird mit reinem KBrO<sub>3</sub> genau wie oben ermittelt.

<sup>3)</sup> d. h. vermindert um den Verbrauch im Blindversuch.

<sup>4)</sup> B. **38**, 1576 (1905).

a) 5 cm<sup>3</sup> konz. Ameisensäure reduzieren ca. 0,3 gr Kaliumbromat in 50 cm<sup>3</sup> Wasser bei ein- bis anderthalbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad glatt, und man erhält auch mit Gemischen bis zu 20 Gewichtsteilen Kaliumchlorat auf 1 Gewichtsteil Kaliumbromat brauchbare Werte für den Bromatgehalt; aber sowie das Kaliumchlorat in grösserm Überschuss vorliegt, so wird es mehr und mehr angegriffen. Zur Bestimmung des entstandenen Halogenions wurde die abgekühlte Lösung mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, um Störungen durch die Ameisensäure zu vermeiden, mit überschüssigem Silbernitrat gefällt, und nach Zusatz von Ferri-ammoniumsulfatlösung mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert.

Tabelle 3

No.	Angewandt		HCOOH 95% cm <sup>3</sup>	Redukt.- Volumen cm <sup>3</sup>	Zeit Min.	Gefunden KBrO <sub>3</sub> gr	Fehler %
	KBrO <sub>3</sub> gr	KClO <sub>3</sub> gr					
1	0,3410	—	5	60	90	0,3449	+ 0,3
2	0,3410	0,3500 NaClO <sub>3</sub>	5	60	60	0,3443	+ 0,09
3	0,3415	3,5	5	70	60	0,3445	± 0
4	0,3450	7	5	80	60	0,3441	- 0,26
5	0,3455	10,5	10	110	90	0,3472	+ 0,50

Die Reduktionswirkung der Ameisensäure lässt sich, wie oben gezeigt, zur Reinigung von bromathaltigem Kaliumchlorat anwenden.

b) Durch 1 gr Hydrazinsulfat und 5 cm<sup>3</sup> 20-proz. Natronlauge werden 0,2 gr Kaliumbromat in 30 cm<sup>3</sup> Lösung auf dem Wasserbade in 30 Minuten glatt unter Stickstoffentwicklung reduziert; bei Anwendung von 10 cm<sup>3</sup> Natriumhydroxydlösung verläuft die Reduktion schon bei Zimmertemperatur in ca. 20 Minuten. Chlorat wird aber jedesmal mit angegriffen, selbst wenn seine Menge nur gleich gross ist wie die des Bromats. Die Bestimmung des Bromions erfolgte nach Verdünnung titrimetrisch nach *Volhard*.

Tabelle 4

No.	Angewandt		N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gr	NaOH 20% cm <sup>3</sup>	Volumen cm <sup>3</sup>	Erhitzungs- dauer Min.	Gefunden KBrO <sub>3</sub> gr
	KBrO <sub>3</sub> gr	KClO <sub>3</sub> gr					
1	0,1930	—	1	5	30	10	0,1933
2	0,1930	0,2	1	5	30	10	0,1960
3	0,1930	0,2	1	10	35	nicht erhitzt <sup>1)</sup>	0,1950
4	0,1930	1,0	1	10	50	„ „	0,1954

<sup>1)</sup> Die Mischung erwärmt sich von selbst.

c) Etwa 0,2 gr Kaliumbromat werden mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser, 5 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak und 2 gr festem Hydroxylaminsulfat versetzt und über kleiner Flamme erwärmt. Unter starker Gasentwicklung vollzieht sich die Reduktion, die nach 20—30 Minuten beendet ist. 0,2 gr bromatfreies Kaliumchlorat werden unter denselben Bedingungen nicht angegriffen; aber bei 2 gr Kaliumchlorat tritt Reduktion ein, und bei Gemischen von Kaliumbromat und Kaliumchlorat ist der Angriff noch stärker.

Tabelle 5

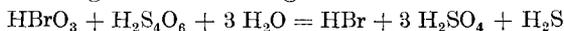
No.	Angewandt		Gefunden KBrO <sub>3</sub> gr	Fehler %
	KBrO <sub>3</sub> gr	KClO <sub>3</sub> gr		
1	0,1792	—	0,1795	+0,16
2	—	0,1990	0,0002	—
3	0,2139	0,1990	0,2138	-0,05
4	0,1737	2,0	0,1761	+1,38

6. Versuche mit Natriumthiosulfat als Reduktionsmittel.

A. *Casolari*<sup>1)</sup> gibt an, dass sich Kaliumbromat mit Natriumthiosulfat in saurer Lösung zu Tetrathionsäure umsetzt, nach



daneben spielt sich eine Weiteroxydation der Tetrathionsäure ab, für die *Casolari* folgende Gleichung aufstellt:



Diese letztere Reaktion soll aber nur in zu vernachlässigendem Umfang eintreten.

Dass Natriumthiosulfat sich sehr gut zur Reinigung von bromathaltigem Chlorat eignet, wurde oben gezeigt. Dagegen ist die Reaktion von *Casolari* nicht verwertbar zur quantitativen Bestimmung von Bromat Spuren im Kaliumchlorat; denn Chlorate werden unter denselben Bedingungen stets auch angegriffen. Eine umfangreiche Nachprüfung der Bestimmung von Bromat allein nach der *Casolari*'schen Methode hat uns schliesslich zur Überzeugung gebracht, dass diese Reaktion sehr empfindlich und stark abhängig ist von der Konzentration, der Acidität, der Temperatur und der Zeit; die Resultate fallen darum fast ausnahmslos zu niedrig aus, wenn man nach obiger erster Gleichung rechnet. Am besten gelingt der Versuch bei Verwendung konzentrierterer Lösungen als *Casolari* angibt, bei Abkühlung, und bei raschster Rücktitration.

0,0501 gr Kaliumbromat, versetzt mit 25,11 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung und mit 3 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure bei einem Gesamtvolumen von 50 cm<sup>3</sup>, verlangte nach drei Minuten 8,075 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Jodlösung; der Verbrauch an Thiosulfatlösung betrug also 17,025 statt ber. 17,23 cm<sup>3</sup>, der Fehlbetrag somit 0,205 cm<sup>3</sup> oder 1,2%.

<sup>1)</sup> G. 37, II, 609 (1907).

Der Fehler rührt offenbar davon her, dass Bromsäure Thio-schwefelsäure auch in anderm Sinne und weitergehend als nur bis zu Tetrathionsäure oxydiert. Mit Jodsäure, die *Casolari* in erster Linie untersucht hat, mag die Reaktion glatter verlaufen.

#### 7. Verfahren bei Anwesenheit von Chromat.

Qualitativ lässt sich die empfindliche Reaktion von *P. Cazeneuve*<sup>1)</sup> mit Diphenyl-carbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung benutzen. Zur Entfernung des Chromats vor der jodometrischen Bestimmung des Bromats dient Bariumchlorid. Die trübe Lösung lässt man im Masskolben nach Verdünnung absitzen, hebert aliquote Teile klar ab und titriert jodometrisch wie im Abschnitt 4 angegeben.

Ein Gemisch von 10 gr Kaliumchlorat, 0,0010 gr Kaliumbromat und 0,0088 gr Kaliumchromat, in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, wurde mit Bariumchlorid kochend gefällt, abgekühlt und auf 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. 50 cm<sup>3</sup> davon verbrauchten 0,78 cm<sup>3</sup> ca. 0,01-n. Natriumthiosulfatlösung<sup>2)</sup>, was für das Gesamtvolumen 0,0010 gr Kaliumbromat ergibt.

#### 8. Differentielle Reduktion mit Metallen.

Um einen allfälligen Chromatgehalt ohne besondere analytische Massnahmen unschädlich zu machen, suchten wir schliesslich nach einer Reduktionsmethode, die einerseits Bromat in Bromid, andererseits Chromat in Chromisalz umwandeln und das Chlorat möglichst unberührt lassen sollte. Im erhaltenen Gemisch von Bromid und wenig Chlorid lässt sich dann Bromion durch potentiometrische Titration ermitteln.

Zur Reduktion eignen sich am besten feine Cadmiumfeilspäne, die man in essigsaurer Lösung einwirken lässt; es ist unerlässlich, das unverbrauchte Cadmium mit heisser verdünnter Essigsäure zu behandeln und schliesslich mit Wasser gründlich auszuwaschen, um Verluste durch anhängende basische Salze zu vermeiden. Chromatgehalte bis zu 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> des Kaliumchlorats werden dabei mitreduziert; bei höherem Chromatgehalt ist es vorzuziehen, die Hauptmenge als Bariumchromat zu fällen, heiss abzufiltrieren und gründlich zu waschen, damit nicht durch die Reduktion des Chromats diejenige des Bromats gefährdet wird.

Bei einem Verhältnis von 1 Teil Bromat auf 10 Teile Chlorat werden 2 gr Halogenatgemisch in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 10 cm<sup>3</sup> n. Essigsäure und 2 gr Cadmiumfeilspänen versetzt und zwei Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers und der verdampfenden Essigsäure im schwachen Sieden erhalten, dann mit wenig Essigsäure versetzt, abdekantiert, die Cadmiumfeilspäne mit verd. Essigsäure und Wasser ausgekocht, abfiltriert und gründlich ausgewaschen.

<sup>1)</sup> J. Pharm. chim. [6] 12, 150 (1900), Empfindlichkeit 1 : 10000000.

<sup>2)</sup> 1 cm<sup>3</sup> = 0,000257 gr KBrO<sub>3</sub>.

Nach Einengen auf 50 cm<sup>3</sup> wurde die Lösung mit 2,5 gr Bariumnitrat<sup>1)</sup> versetzt und unter Verwendung einer Silbersonde mit 0,05-n. Silbernitratlösung potentiometrisch nach *W. D. Treadwell*<sup>2)</sup> titriert; die mit einem Silberdraht versehene Vergleichs-Rührer-elektrode enthielt eine Suspension von Silberbromid in 5-proz. Bariumnitratlösung, die in bezug auf Essigsäure 0,04-n. war. Der bekannte Fehler der potentiometrischen Bestimmungen von Bromion neben Chlorion, der namentlich bei viel Chlorion die Werte von Bromion zu hoch ausfallen lässt, tritt natürlich auch hier auf; um ihn zu vermeiden, ist es notwendig, die Reduktion des Chlorats möglichst niedrig zu halten, was am besten mit Cadmium glückt. Zink reduziert viel Chlorat, Blei reduziert das Bromat zu langsam.

Bei niedrigem Bromatgehalt ist die Einwage zu vergrössern, ebenso das Volumen der Reduktionsflüssigkeit und die Cadmiummenge.

Tabelle 6

No.	Angewandt		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> gr	Verbraucht 0,05-n. AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Ge- funden KBrO <sub>3</sub>	Fehler %
	KBrO <sub>3</sub> gr	KClO <sub>3</sub> gr				
1	0,2004	—	—	23,95	0,2000	— 0,2
2	0,2004	2,0	—	24,02	0,2006	+ 0,1
3	0,2004	20,0	—	24,0	0,2004	± 0
4	0,1002	100,0	—	12,4	0,1035	+ 3,3
5	0,1002	100,0	0,0886	12,20	0,1019	+ 1,7

Die Methode gibt demnach fast bis zu 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Bromatgehalt, also innerhalb der oben erwähnten Höchstgrenze von 0,15%, brauchbare Werte. Bei niedrigeren Bromatmengen wird es aber immer schwieriger, die Bestimmung zuverlässig durchzuführen; es gelang uns noch eben mit einem Kaliumchloratpräparat, das 0,015% Bromat enthielt. Bei den grossen Substanzeinwagen der Versuche 4 und 5 der Tabelle 6 krystallisiert nach der Reduktion ein grosser Teil des Kaliumchlorats wieder aus und kann abfiltriert und ausgewaschen werden.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Februar 1927.

<sup>1)</sup> *Erich Müller*, Die elektrometr. Massanalyse, IV. Auf. (1926), S. 106.

<sup>2)</sup> *Helv.* 2, 680 (1919).

## Sur la dépolymérisation complète de l'amidon

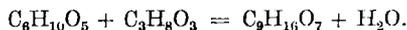
par Amé Pictet et Rachel Salzmänn.

(21. II. 27.)

Il a été reconnu<sup>1)</sup> que l'amidon se dépolymérise lorsqu'on le chauffe avec de la glycérine, en donnant successivement une *hexahexosane* (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>6</sub> et une *trihexosane* (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Il nous a paru intéressant de rechercher si cette dépolymérisation s'arrête là ou si elle peut être poursuivie, par le même moyen, jusqu'au terme final d'une *monohexosane*.

Nous avons, dans ce but, chauffé la trihexosane avec 2 fois son poids de glycérine pendant 15 heures à la température de 200—210° dans un bain de paraffine; puis nous avons chassé l'excès de glycérine par distillation sous une pression de 2—3 mm. Il est resté une substance sirupeuse, entièrement soluble dans l'eau et dans les alcools méthylique et éthylique. En la dissolvant dans peu d'alcool absolu et en ajoutant à cette solution de l'éther sec ou de l'acétone, nous avons vu se former un abondant précipité de petits cristaux incolores, mais doués d'une telle hygroscopicité, qu'ils se liquéfient instantanément à l'air lorsqu'on cherche à les recueillir par filtration. Séchée à 100° jusqu'à poids constant et conservée dans le vide sur de l'anhydride phosphorique, cette substance liquéfiée se prend de nouveau en une masse dure et cristalline, dont le point de fusion, difficile à prendre exactement, est voisin de 40°.

Ce corps n'est point la monohexosane cherchée, mais un composé de cette hexosane et de glycérine. Traité à la température du bain-marie par les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués, il se convertit en glucose (point de fusion de l'osazone 205°). Chauffé avec du bisulfate de potasse, il dégage l'odeur de l'acroléine. Son analyse et son examen cryoscopique montrent qu'il a pris naissance par l'union d'une molécule d'hexosane et d'une molécule de glycérine, avec perte d'une molécule d'eau, selon l'équation:



0,1700 gr. subst. ont donné 0,2831 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1081 gr. H<sub>2</sub>O

0,1749 gr. subst. ont donné 0,2930 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1121 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>: C 45,73                      H 6,83%

Trouvé:    ,, 45,43; 45,68                      ,, 7,12; 7,17%

<sup>1)</sup> Helv. 5, 640 (1922); 7, 932 (1924).

Cryoscopie: 0,2486 gr. subst. — 9,827 gr. H<sub>2</sub>O — abaiss. 0,188°

1,0335 gr. subst. — 24,14 gr. H<sub>2</sub>O — abaiss. 0,358°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>: 236

„ „ trouvé: 248, 222.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

c = 4,3344; l = 0,25; t = 23°; α = + 0,75°; [α]<sub>D</sub> = + 69,21°.

Le composé C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> ne réduit pas la liqueur de *Fehling* et ne donne pas d'osazone. Il n'est pas modifié par l'ébullition de sa solution aqueuse, prolongée pendant 2 heures.

Agité à froid avec du chlorure de benzoyle et de la soude, il fournit un *tétrabenzotate* cristallin, fusible à 65°; il contient donc 4 hydroxyles alcooliques.

Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: C 68,07 H 4,95%

Trouvé: „ 68,17 „ 4,89%

Avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude on obtient un acétate, fusible à 36—37°.

De ces propriétés il semble découler que l'hexosane contenue dans le composé C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> ne peut être que la glucosane α. On sait, en effet, que, grâce au noyau d'oxyde d'éthylène contenu dans sa molécule, elle donne facilement des produits d'addition. Afin de nous assurer que tel est bien le cas, nous avons chauffé à 165° dans le vide pendant 10 heures un mélange équimoléculaire de glucosane et de glycérine. Il y a abondant dégagement de vapeur d'eau. Lorsque celui-ci a cessé, on constate que la substance a perdu 7% de son poids, ce qui correspond très exactement au départ de 1 molécule d'eau. Le résidu présente le même aspect que celui qui provient de la dépolymérisation de la trihexosane. En le dissolvant dans l'alcool et en le précipitant par l'éther, nous avons obtenu les mêmes cristaux déliquescents, et ceux-ci nous ont fourni un benzoate et un acétate identiques aux précédents:

Point de fusion du benzoate retiré de la trihexosane: 65°

id. id. glucosane: 65—66°

id. de leur mélange: 65—66°

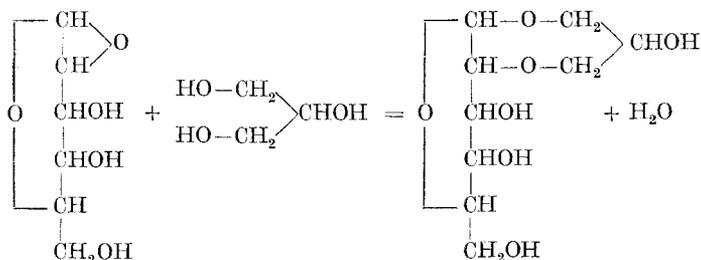
Point de fusion de l'acétate retiré de la trihexosane: 36—37°

id. id. glucosane: 35°

id. de leur mélange: 35—36°

Le produit final de la dépolymérisation de la trihexosane, et par conséquent aussi de l'amidon, en présence de glycérine, est donc bien la *glucosane α*; mais celle-ci, au moment même de sa formation, entre en combinaison avec la glycérine. Il est hors de doute que cette combinaison est déterminée par l'ouverture du noyau d'oxyde d'éthylène contenu dans la glucosane (le produit ne possède plus ce noyau puisqu'il est stable vis-à-vis de l'eau bouillante et qu'il ne réduit pas la liqueur de *Fehling*). Il nous paraît, d'autre part, infiniment probable que ce sont les deux groupes alcooliques primaires de la glycérine qui

prennent part à la réaction. Celle-ci aurait alors lieu comme suit, et le corps  $C_9H_{16}O_7$  serait le *glycérylène-glucose 1,2*:



La glucosane  $\alpha$  paraît être la seule monohexosane qui prenne naissance dans la dépolymérisation de la trihexosane; du moins, malgré toutes nos recherches, n'avons nous pas réussi à retirer un autre corps du produit brut de cette dépolymérisation. La glucosane semble bien constituer à elle seule, sous la forme de son composé glycérique, la totalité de ce produit. Cela nous a beaucoup surpris; nous avons montré, en effet<sup>1)</sup>, que la trihexosane, soumise à l'action de l'émulsine, se dédouble en glucose et dihexosane, et que cette dernière est un anhydride du maltose. Cela doit faire envisager la trihexosane comme une  $\beta$ -glucosyl-maltosane. Il semblerait donc que, lors de sa dépolymérisation, son groupe  $\beta$ -glucosyle dût se séparer sous la forme de lévoglucosane, et celle-ci constituer un tiers du produit brut. Cela paraît d'autant plus probable que la distillation sèche de la trihexosane dans le vide fournit une quantité très notable de lévoglucosane<sup>2)</sup>.

Nous avons donc recherché avec le plus grand soin la présence de la lévoglucosane dans le produit brut de la dépolymérisation de la trihexosane. Le moyen semblait tout indiqué: la lévoglucosane est beaucoup moins soluble dans l'alcool absolu que le glycérylène-glucose; nous avons donc procédé à des extractions fractionnées de notre produit brut par l'alcool absolu, admettant que la lévoglucosane, si elle s'y trouvait, resterait accumulée dans les derniers extraits. Or tous les extraits successifs, jusqu'au dernier, ne nous ont jamais donné que le même glycérylène-glucose, déliquescent et dextrogyre, tandis que la présence d'une quantité, même très faible, de lévoglucosane se serait sûrement révélée par sa grande faculté de cristallisation, sa stabilité à l'air et son pouvoir rotatoire négatif<sup>3)</sup>.

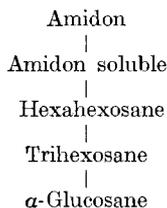
Il y a donc, dans ces derniers faits, une contradiction dont il ne nous est pas possible actuellement d'apercevoir la cause. Cette contra-

<sup>1)</sup> Helv. **7**, 934 (1924); **8**, 948 (1925).

<sup>2)</sup> Observation faite par Mlle M. Egan et consignée dans sa thèse de doctorat, Genève 1925.

<sup>3)</sup> Nous nous sommes assurés que la lévoglucosane ne forme point de composé avec la glycérine.

diction semble montrer que dans la dépolymérisation de l'amidon par la chaleur en présence de glycérine, il doit s'effectuer des transpositions d'atomes dont la nature nous échappe, et qui nous empêchent, bien malheureusement, de pouvoir tirer, de la constitution des produits obtenus, des renseignements sur celle de l'amidon lui-même. Nous devons nous borner à constater que, en fait, cette dépolymérisation s'effectue exclusivement selon le schéma suivant:



Il convient de remarquer que la formation du dernier terme de cette série est en parfaite conformité avec la relation que l'un de nous<sup>1)</sup> a signalée entre les poids moléculaires des corps en question et leurs pouvoirs rotatoires, relation qu'il a représentée soit graphiquement, soit par une formule. En effet, si dans le graphique qui figure l. c. page 35, on prolonge la droite jusqu'au point où elle coupe l'abscisse correspondant à un corps de la formule  $C_6H_{10}O_5$ , on tombe sur un pouvoir rotatoire moléculaire de 113, qui est exactement celui de la glucosane. Si, d'autre part, dans la formule de la page 36, on remplace  $[\alpha]_D$  par la valeur du pouvoir rotatoire spécifique de la glucosane, on trouve pour le poids moléculaire de cette glucosane le chiffre 160, également très voisin de celui qu'elle possède en réalité (162). Cela ne fait que confirmer ce qui a été dit dans le même article sur le poids moléculaire de l'amidon soluble.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 33 (1926).

---

## Sur le mélibiose de synthèse

par Amé Pictet et Hans Vogel.

(21. II. 27.)

Nous avons décrit, il y a quelques mois<sup>1)</sup>, une synthèse du mélibiose, reposant sur la condensation de la diglucosane avec la di- $\alpha$ -galactosane, et sur l'hydrolyse partielle du produit. Ayant répété ces opérations avec de plus grandes quantités de substance, nous sommes en mesure de compléter quelques-unes des données de notre premier article.

Analyse du mélibiose synthétique (anhydre):

0,1805 gr. subst. ont donné 0,2778 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1062 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>    C 42,08    H 6,48%

Trouvé                            „ 41,98    „ 6,58%

Cryoscopie: 0,8081 gr. subst. — 18,94 gr. H<sub>2</sub>O — abaiss. 0,23°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>    342

id.                                trouvé                                343

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse (après 24 heures):

$c = 3,95$ ;  $l = 1$ ;  $t = 20^{\circ}$ ;  $\alpha = +5,02^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = +127,1^{\circ}$

L'*hydrazone* du mélibiose de synthèse forme des aiguilles microscopiques, facilement solubles dans l'eau et fusibles vers 142°.

L'*osazone* est très peu soluble dans l'eau froide et fond à 177°.

L'*octacétate*, obtenu par l'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude, cristallise dans l'alcool en courtes aiguilles, fusibles à 175°; sa saveur est extrêmement amère.

0,2114 gr. subst. ont donné 0,3846 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1077 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub>    C 49,53    H 5,65%

Trouvé                            „ 49,62    „ 5,70%

Cryoscopie: 0,5720 gr. subst. — 15,6 gr. ac. acétique — abaiss. 0,215°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub>    678

id.                                trouvé                                665

Pouvoir rotatoire dans un mélange d'alcool et de chloroforme:

$c = 3,35$ ;  $l = 1$ ;  $t = 20^{\circ}$ ;  $\alpha = +3,26$ ;  $[\alpha]_D = +97,3^{\circ}$

Genève et Aussig, décembre 1926.

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 806 (1926).

## Über die Elektrotitration von Platinmetallen

von W. D. Treadwell und M. Zürcher.

(17. II. 27.)

Die vielseitige Verwendung der Platinmetalle in kleinen und kleinsten Mengen als Katalyten, andererseits deren Bestimmung in Erzen und Metallabfällen hat wiederholt dazu Anlass gegeben, nach empfindlichen Titrationsmethoden für diese Metalle zu suchen. Auch für das Studium von Komplexbildungen in verdünnten Lösungen der Platinmetalle fehlt es noch an geeigneten titrimetrischen Methoden.

Unter den älteren Titrationsversuchen ist besonders die Reduktion von gefällttem Kaliumchloroplatinat zum Metall zu erwähnen, worauf das entstandene Chlorion nach bekannten Methoden titriert wird, um als Maß für das vorhandene Kalium respektive Platin zu dienen<sup>1)</sup>. Gegenüber der gravimetrischen Bestimmung stellt dieses Verfahren kaum einen Vorteil dar und kommt für die rasche Bestimmung von kleinen Mengen Platin in stark verdünnten Lösungen nicht in Betracht. Auch die von *E. Rupp*<sup>2)</sup> angegebene Methode, nach der das Platin mit einem Überschuss von Thallonitrat als Thallochloroplatinat,  $Tl_2PtCl_6$ , gefällt und im Filtrat der Verbrauch an Thalloion jodometrisch ermittelt wird, entspricht noch nicht den Anforderungen einer raschen und sichern Schnellmethode. *H. Peterson*<sup>3)</sup> gibt an, dass die Reaktion



in einer sauren Platinchloridlösung, die mit einem grossen Überschuss von Kaliumjodid versetzt ist, soweit stattfindet, dass sich das freigesetzte Jod mit Thiosulfat quantitativ bestimmen lässt. Als Endpunkt soll hierbei der Übergang der Lösung von braun in zitronengelb dienen. Diesem Farbumschlag folgt dann bei weiterem Zusatz von Thiosulfat ein noch schärferer von zitronengelb in farblos. Aus der mit Jodid versetzten Platinchlorwasserstoffsäure lässt sich zwar, wie *E. Rupp* angibt und wie auch wir beobachtet haben, freies Jod in Spuren mit Chloroform extrahieren. Nach *E. Rupp*<sup>4)</sup> wird aber das Thiosulfat nicht nur von dem Jod oxydiert, sondern zum Teil auch für die Bildung von Platinkomplexen verbraucht, so dass die von *Peterson* angegebenen stöchiometrischen Grundlagen der Methode nicht zutreffen. Die vollständige Entfärbung der Platinjodidlösung bei genügendem Zusatz von Thiosulfat spricht in der Tat für die Bildung

<sup>1)</sup> Siehe die Literaturangaben in *A. Rüdigsüle*, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chem. Elemente II, 75 (1913).

<sup>2)</sup> *C.* **1904** I, 1033.

<sup>3)</sup> *Z. anorg. Ch.* **19**, 59 (1898).

<sup>4)</sup> *Arch. Pharm.* **242**, 143 (1904); *C.* **1904** I, 1033.

von Platinthiosulfatkomplexen in den verdünntesten Lösungen. Trotz der Schärfe des Titrationsendpunktes fanden wir den Thiosulfatverbrauch in empfindlicher Weise von den Versuchsbedingungen abhängig, so dass ein genaueres Studium des Reaktionsmechanismus zur Beurteilung der Methode erforderlich sein wird. Mit Versuchen in dieser Richtung sind wir beschäftigt.

*Peterson* hat jedenfalls mit Recht für die Titration des Platins nach Reduktionsvorgängen gesucht. Wie bei den Eisencyankomplexen von den Eigenschaften des Eisenions nichts übrig geblieben ist, als der leichte reversible Valenzwechsel von der zweiwertigen in die dreiwertige Stufe, der titrimetrisch verwendbar ist, so dürften auch bei den Komplexen der Platinmetalle ähnliche Verhältnisse zu erwarten sein.

Aber auch der nicht reversible Vorgang der Reduktion der Platinkomplexe zum Metall könnte für die titrimetrische Bestimmung in Betracht kommen, wenn das Elektrometer als Indikator verwendet wird, analog zu den schönen Beispielen der Gold- und Wismuttitration von *Zintl* und *Rauch*<sup>1)</sup>. Kürzlich hat nun *F. Müller*<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Reduktion von 0,01-n. Platintetrachlorid,  $\text{PtCl}_4$ , Palladochlorid,  $\text{PdCl}_2$  und Rhodiumtrichlorid,  $\text{RhCl}_3$  mit 0,02-n. Titantrichlorid,  $\text{TiCl}_3$ , von sehr scharfen Potentialsprüngen begleitet ist, die von einer Platinsonde angezeigt werden; auch beim Rutheniumtrichlorid,  $\text{RuCl}_3$ , und beim Natrium-iridiumchlorid,  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$ , sind die Potentialsprünge, welche die vollendete Reduktion mit Titanchlorid zur Metallstufe anzeigen, noch gut ausgeprägt. In Übereinstimmung mit *Zintl* und *Rauch* findet auch *F. Müller*, dass die Potentialsprünge verschärft werden durch einen Zusatz von Acetation, welches die Reduktionskraft des Titanoions erhöht.

Unabhängig von *F. Müller* sind wir zu ganz analogen Resultaten gelangt, die schon im letzten Sommer vorlagen, äusserer Umstände wegen aber jetzt erst publiziert werden konnten.

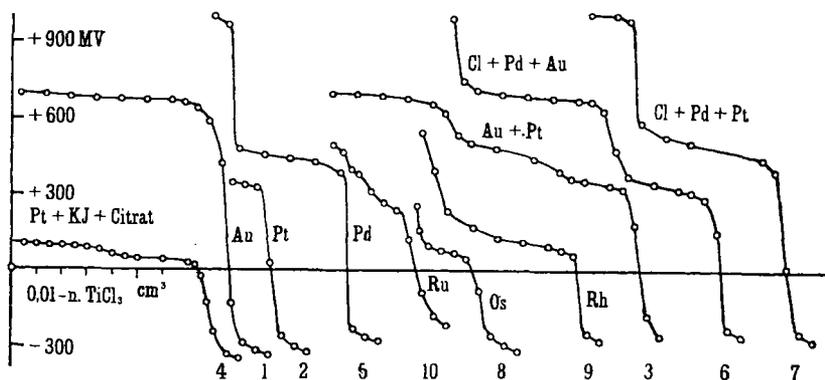
Wir verwendeten zu unsern Titrationsen eine schwach saure 0,01-n.  $\text{TiCl}_3$ -Lösung, die in bekannter Weise aus einer hochgestellten Vorratsflasche der Bürette zugeführt wurde. Zum Schutz gegen Oxydation stand die Vorratsflasche mit einer Phosphorpipette durch ein langes Natronkalkrohr in Verbindung. Als Titrationsgefässe dienten kleine ca. 100 cm<sup>3</sup> fassende Bechergläser, an welchen seitlich dicht über dem Boden je eine platinierete Platinsonde und die Zuführung der Kalomelektrode eingeschmolzen war. Die Titrationsen wurden im dicht verschlossenen Gefäss, im sauerstofffreien Stickstoffstrom ausgeführt. Erwärmung der Lösung bis gegen 70° C war bei allen Beispielen von günstigem Einfluss auf den Verlauf des Potentialsprunges. Weitere Versuche werden zu zeigen haben, ob die Erwärmung zulässig

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **147**, 256, 291 (1925).

<sup>2)</sup> Z. anal. Ch. **69**, 167 (1926).

ist, ohne dass eine Zersetzung des Titanochlorids an dem kolloidal gefällten Platin zu Titanichlorid und Wasserstoff zu befürchten ist.

In der folgenden Kurventafel sind charakteristische Beispiele aus unsern Titrationskurven zusammengestellt. Die Abscisse ist beim Potential der 0,1-n.-Kalomelektrode eingezeichnet. Zum Vergleich mit den Titrationsen der Platinsalze ist in Nr. 1 der Potentialsprung dargestellt, den die Titration von 0,03-n. Aurichlorid,  $\text{AuCl}_3$ , mit 0,01-n.  $\text{TiCl}_3$  ergab.



1) Platinchlorid: Kurve Nr. 2 zeigt den Potentialsprung bei der Reduktion von schwach salzsaurer Platinchlorwasserstoffsäure zum Metall. An der vollständigen Kurve ist jeweils auch die beendigte Reduktion von  $\text{Pt}^{\dots}$  zu  $\text{Pt}^{\dots}$  als deutliche Schwelle erkennbar.

Wenig negativer als der grosse Potentialsprung liegt auch das Potential, das zur quantitativen Abscheidung des Platins durch Elektrolyse erforderlich ist. Herr O. Agathon, der vor drei Jahren diesbezügliche Messungen im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, beobachtete am Schluss der Platinfällung, die aus dem heissen, bewegten Elektrolyten erfolgte, Kathodenpotentiale im Bereich von +0,10 bis 0,04 Volt gegen die 0,1-n.-Kalomelektrode<sup>1)</sup>.

2) Platin- und Goldchlorid: Nach Kurve Nr. 3 lässt sich Aurichlorid neben Platinchlorid titrieren, sofern die beiden Salze in vergleichbaren Mengen vorhanden sind. Der Vergleich mit Nr. 1 und Nr. 2 zeigt, dass zuerst das Gold- und hierauf das Platinchlorid zum Metall reduziert werden.

3) Platinjodid: Um den Potentialsprung beim Übergang von  $\text{Pt}^{\dots}$  zu  $\text{Pt}^{\dots}$  besser hervortreten zu lassen, war es naheliegend,

<sup>1)</sup> Die Zusammensetzung des angewandten Elektrolyten war die folgende: 0,0350 gr Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 60  $\text{cm}^3$  Wasser + 2  $\text{cm}^3$  konz. Schwefelsäure + 2 gr Kaliumacetat. Temperatur des Bades: 70° C; Elektroden: Schale und rotierende Anodenscheibe.

der Lösung ein Alkalijodid zuzusetzen. Es stellt sich dann sofort das Gleichgewicht



in der Lösung ein, während das Jod die rasche Einstellung des Gleichgewichtspotentials an der Platinsonde vermittelt. In der Tat macht sich bei diesen Versuchsbedingungen die vollendete Reduktion von  $\text{Pt}^{\dots}$  zu  $\text{Pt}^{\cdot\cdot}$  schon beim Titrieren in der Kälte durch eine deutliche Schwelle in der Potentialkurve bemerkbar, während andererseits die vollendete Reduktion zum Metall von einem sehr prägnanten Potentialsprung angezeigt wird. Nr. 4 zeigt eine derartige Titration, die mit einem beträchtlichen Überschuss von Kaliumjodid ausgeführt wurde. Ausserdem verstärkten wir die Reduktionskraft des Titanosalzes durch einen Zusatz von Alkalizitrat, welches nach früheren Versuchen mit *A. Köhl* als einer der stärksten Komplexbildner unter den Oxysäuren dem Ferriion gegenüber erscheint. Alkalitartrat ist nicht brauchbar, weil es die Platinchlorwasserstoffsäure selbst schon in der Wärme ziemlich rasch zu Metall reduziert. Beim Vergleich mit Nr. 2 tritt die reduzierende Wirkung des zugesetzten Jodids sehr deutlich hervor. Infolge der prompten Einstellung der Potentiale schon in der kalten Lösung, ist trotz des geringen Potentialabfalls im horizontalen Aste der Kurve, die vollendete Reduktion zum  $\text{Pt}^{\cdot\cdot}$  noch deutlich zu erkennen.

Bei der Titration der kalten, jodidhaltigen Platinchlorwasserstoffsäure mit Thiosulfat trat beim Übergang der Lösung von hellgelb in farblos ein scharfmarkierter Potentialsprung auf. Mit dem Studium der Stöchiometrie dieses Vorganges sind wir beschäftigt. Neben der Wirkung von Schwefelion, soll dann auch die Komplexbildung mit Cyanion untersucht werden, die bei Nickel- und Kobaltion sehr scharf markierte, mit einer Platinsonde registrierbare Potentialsprünge liefert<sup>1)</sup>.

4) Palladiumchlorid: Nr. 5 ist die Titrationskurve einer chlorhaltigen Palladochloridlösung. Der erste Potentialsprung entspricht der Reduktion des freien Chlors zum Chlorion, während der zweite die vollendete Reduktion des Palladochlorids zum Metall anzeigt.

5) Gold- und Palladiumchlorid: Nr. 6 zeigt die Titrationskurve einer Lösung von Auri- und Palladochlorid, die ausserdem noch freies Chlor enthielt. Dementsprechend zeigt die Potentialkurve drei Sprünge, von denen der erste die Reduktion des Chlors, der zweite die Reduktion des Auriions zum Metall anzeigt, wie ein Vergleich mit Kurve Nr. 6 ergibt. Der letzte Potentialsprung zeigt die vollendete Reduktion des Palladochlorids zum Metall an.

<sup>1)</sup> Vergl. J. Soc. Dyers and Colourists **40**, 402 (1924).

6) Platin- und Palladiumchlorid: Nach den Kurven Nr. 2 und 5 sind die Reduktionspotentiale der Platin- und Palladiumchloridlösung, die zum Metall führen, so wenig von einander verschieden, dass eine sukzessive Reduktion der beiden Salze kaum zu erwarten ist. In der Titrationskurve Nr. 7 ist dementsprechend nur die Reduktion des vorhandenen freien Chlors und dann die vollendete Reduktion der beiden Metallsalze angezeigt. Demgegenüber ist es interessant zu bemerken, dass bei der Elektrolyse der acetathaltigen Chloridlösung der beiden Metalle in der Wärme das Platin entschieden leichter als das Palladium gefällt wird. Und bei oxydativem Angriff der gefällten Metalle geht das Palladium viel leichter in Lösung als das Platin<sup>1)</sup>.

7) Osmium- und Rhodiumchlorid: Die Reduktion des Osmium- und Rhodiumchlorids zum Metall erfolgt nach den Kurven Nr. 8 und 9 bei so unedeln Potentialen, dass vielleicht eine fraktionierte Reduktion der edleren Platinmetalle von der erstgenannten möglich ist. Ferner ist zu erwarten, dass die Reduktion des Osmiumtetrachlorids zur Stufe des Dioxyds, die ja schon durch Jodion erfolgt, auch elektrometrisch verfolgt werden kann.

8) Rutheniumchlorid: Übereinstimmend mit *F. Müller* erhielten wir beim Rutheniumchlorid die wenigst prägnante Kurve, vergl. Nr. 10. Beim Einleiten von Luft löst sich die entstandene Metallfällung wieder auf.

9) Iridiumchlorid: Mit diesem Salz haben wir noch keine Titrationsen ausgeführt. Dagegen hat *O. Agathon* vor drei Jahren im hiesigen Laboratorium die Angabe von *A. Classen*<sup>2)</sup> bestätigt gefunden, wonach sich Platin von Iridium durch Elektrolyse der heissen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Chloride bei 0,1—0,05 Amp/dm<sup>2</sup> trennen lässt.

Über die Verwendbarkeit der beschriebenen Titrationsen zur genauen analytischen Bestimmung der Platinmetalle soll in einer zweiten Mitteilung berichtet werden.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

---

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. *Helv.* **4**, 372 (1921).

<sup>2)</sup> *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, 6. Aufl. S. 270.

## Conseil de la Chimie Suisse.

Sitzung in Bern, Hotel Schweizerhof, den 17. Dezember 1925.

---

Anwesend sind die folgenden Mitglieder:

von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, Herr *Pictet*; Herr *Fichter* ist entschuldigt abwesend;

von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, kein Vertreter; die Herren *Böniger* und *Bosshard* sind entschuldigt abwesend;

vom Schweiz. Verein analytischer Chemiker, die Herren *Évéquoz* und *Baragiola*.

1. Das Protokoll der Sitzung vom 24. April 1925 wird genehmigt.

2. Union Internationale de la Chimie pure et appliquée. An der Tagung von Bukarest war die Schweiz nicht vertreten, da Herr *Dutoit* in letzter Stunde absagen musste. Umsomehr ist zu begrüßen, dass Herr *Pictet* als einer der sechs Vizepräsidenten der Union bestimmt wurde. Die nächste Tagung soll in Washington stattfinden.

3. Congrès de Chimie Industrielle in Paris. Die Schweiz war daselbst vertreten durch die Herren *Pictet*, *Fichter* und *Détraz*.

4. Centenaire de la stéarinerie in Paris. Die Schweiz war dort vertreten durch die Herren *Pictet*, *Détraz* und *Randon*. Es wurde eine Adresse überreicht, gemeinsam aufgestellt vom Conseil de la Chimie Suisse, von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie und von den schweizerischen Seifenfabriken.

5. Herr *Fichter* ersucht um die Ermächtigung zur Veranstaltung einer konsultativen Besprechung über anorganische Nomenklatur, wogegen nichts einzuwenden ist.

6. Gemeinsame Frühjahrstagung der beteiligten Verbände. Eine solche wird erst für 1927 in Aussicht genommen.

Zürich, den 22. März 1926.

Genehmigt:

Genf, den 23. März 1926.

Der Protokollführer:

gez. *Baragiola*.

Der Präsident:

gez. *Pictet*.

---

Sitzung in Bern, Hotel Schweizerhof, den 23. März 1926.

---

Anwesend sind die folgenden Mitglieder:

von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, die Herren *Pictet* und *Fichter*;  
von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, Herr *Böniger*; Herr *Bosshard*  
ist entschuldigt abwesend;  
vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker, die Herren *Evéquoz* und *Baragiola*.

1. Das Protokoll der Sitzung vom 17. Dezember 1925 wird genehmigt.

2. Zahlungen. Es wird davon Kenntnis genommen, dass der Bundesrat den Conseil nicht direkt subventioniert, sondern auf dem Wege über die Schweiz. Naturforschende Gesellschaft. Die übrigen Kosten werden vorläufig im folgenden Verhältnis auf die drei Gesellschaften verteilt: Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie 60%; Schweiz. Chemische Gesellschaft 30%; Schweiz. Verein analytischer Chemiker 10%.

3. Conférence de l'Union Internationale de la Chimie in Washington. Es wird in Aussicht genommen, in erster Linie Herrn *Treadwell* zu ersuchen, die Vertretung der Schweiz daselbst zu übernehmen. An den Bundesrat soll ein Gesuch gerichtet werden, er möchte für diese Vertretung eine Subvention an die Kosten auf dem Wege über die Schweiz. Naturforschende Gesellschaft bewilligen.

4. Neubestellung des Conseil. Für die Schweiz. Chemische Gesellschaft steht die Personenfrage noch nicht fest. Die übrigen Vertretungen bleiben unverändert.

5. Einladungen. Die Schweiz ist eingeladen worden zum Kongress der Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata in Palermo, sowie zum Congrès de Chimie Industrielle in Brüssel.

6. Umfrage. a) Für 1927 wird eine gemeinsame Versammlung der drei Gesellschaften in Aussicht genommen.

b) Herr *Böniger* bringt die Frage des Schutzes des geistigen Eigentums zur Besprechung.

Zürich, den 17. November 1926.

Der Protokollführer:  
gez. *Baragiola*.

Genehmigt:  
Genf, den 4. Dezember 1926.

Der Präsident:  
gez. *Pictet*.

---

**Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:**  
***Livres reçus par la Rédaction:***

*Giuseppe Oddo*, Trattato di Chimica inorganica. Remo Sandron, editore, Palermo-Roma 1925, Lire 75.

Volume alterations on and in solution, by *Frank L. Teed*. London, H. K. Lewis & Co., Ltd. 3/6 net.

Chemische Technologie der organischen Verbindungen, herausgegeben von Dr. *R. O. Herzog*, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Faserstoffchemie Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1927. Geh. Mk. 66.—, geb. Mk. 70.—.

Zahlenmässige Beziehungen zwischen der Dichte und der chem. Konstitution flüssiger Stoffe, 4 Separata; Volumstudien mit Hilfe der Homologencharakteristik; Volumstudien II, von Ph. Mr. *F. Wratschko*, aus „Pharmazeutische Presse“.

Chemical Reviews, vol. III, number 4, February 1927. Contents: The Use of X-Rays for the discovery of new elements, *G. Hevesy*; The present status of turbidity measurements, *P. V. Wells*; The interaction of electrolytes with non-electrolytes, *George Scatchard*; Immunologically specific polysaccharides, *Michael Heidelberger*; The principal chemical researches on Cod liver oil, *Charles E. Bills*. Published quarterly for The American Chemical Society, by The Williams and Wilkins Co. Baltimore, U. S. A.

---

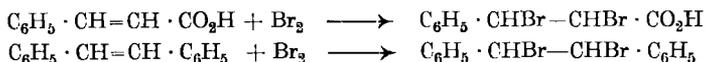
## Cinétique de l'addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène sous l'action de la lumière<sup>1)</sup>

par A. Berthoud et J. Béranek.

(23. II. 27.)

### INTRODUCTION.

Sous l'action de la lumière le brome s'additionne à l'acide cinnamique et au stilbène:



La première de ces réactions a été déjà sommairement étudiée par J. Plotnikow<sup>2)</sup> et par M. Padoa et M<sup>lle</sup> N. Vita<sup>3)</sup>. Ces expérimentateurs ont constaté notamment, sans en donner d'explication, que l'effet produit par plusieurs radiations différentes, (jaunes, vertes, bleues), agissant simultanément, est très inférieur à la somme des actions qu'elles produisent isolément. Ce fait mis à part, leurs recherches n'ont apporté aucun renseignement précis sur la cinétique de cette réaction photochimique. C'est ce qui nous a engagés à entreprendre cette étude.

Nos mesures ont porté sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone. Toutes les substances employées, et spécialement le dissolvant, ont été soigneusement purifiées.

Le dispositif expérimental était à peu près le même que dans les recherches faites par M. Bellenot et l'un de nous<sup>4)</sup> sur l'action du brome ou de l'iode sur l'oxalate de potassium. La source de lumière était une lampe Philip's de 300 ou de 1000 bougies. Sauf dans les mesures de rendement nous avons opéré en lumière bleue, avec un filtre constitué par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

La marche des réactions était suivie par titrages du brome.

Dix cm<sup>3</sup> du liquide, prélevés au moyen d'une pipette, étaient versés dans une solution d'iodure de potassium en excès et l'iode libéré était titré par une solution de thiosulfate 0,01- ou 0,0025-n., avec l'amidon comme indicateur.

<sup>1)</sup> Ces recherches feront l'objet d'un mémoire plus détaillé qui paraîtra dans le Journal de Chimie physique.

<sup>2)</sup> Plotnikow, Z. physikal. Ch., **78**, 293, 573 (1911); **79**, 141 (1912).

<sup>3)</sup> M. Padoa, Faraday, mars 1926; Z. physikal. Ch., **120**, 375 (1926); M. Padoa et M<sup>lle</sup> Vita, G. **56**, 375 (1926).

<sup>4)</sup> A. Berthoud et H. Bellenot, J. chim. phys., **21**, 308 (1924); Helv., **7**, 307 (1924).

Dans nos premières expériences nous opérions avec des solutions contenant un grand excès d'accepteur (acide cinnamique ou stilbène), dont la concentration était ainsi pratiquement constante pendant toute la réaction. Nous avons constaté ensuite que cela n'est pas nécessaire, car la vitesse de la réaction est à peu près indépendante de cette concentration.

Dans l'obscurité les deux réactions sont très lentes à la température ordinaire. Quelques mesures de leurs vitesses nous ont donné des résultats irréguliers et peu concordants, dont il est impossible de tirer des conclusions précises. Ces irrégularités sont attribuables sans doute à des influences catalytiques, peut-être à une action des parois du récipient.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les deux réactions photochimiques étudiées suivent les mêmes lois et par conséquent nous ne les séparerons pas dans l'exposé des résultats. Elles sont pratiquement irréversibles et ne s'arrêtent que lorsque la totalité de l'accepteur ou du brome a disparu. Sauf quelques exceptions concernant la réaction avec le stilbène, chaque mesure a été répétée au moins deux fois. Nous ne donnerons ici qu'un résumé des résultats obtenus.

*Influence de la concentration du brome.* Cette influence a été mesurée dans des conditions où l'absorption de la lumière était faible ou pratiquement totale.

*Absorption totale.* Une absorption presque totale de la lumière bleue était réalisée dans les expériences faites avec une solution de brome 0,01- ou 0,02-n. contenue dans une cuve de 2,5 cm. d'épaisseur. L'ordre de la réaction relativement au brome est alors sensiblement égal à l'unité. On voit en effet dans les tableaux I, III, V, VI, VII que le coefficient  $k_1$  calculé au moyen de la formule des réactions monomoléculaires est sensiblement constant.

*Faible absorption.* Pour réaliser une faible absorption de la lumière bleue, nous avons opéré avec des solutions d'une faible teneur en brome et une cuve n'ayant qu'un centimètre d'épaisseur. La réaction est alors d'ordre  $3/2$  par rapport au brome. La vitesse est donc exprimée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_{3/2} (a-x)^{3/2},$$

qui donne par intégration :

$$k_{3/2} = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \cdot [(a-x_2)^{-1/2} - (a-x_1)^{-1/2}]$$

On voit dans le tableau II, que le coefficient  $k_{3/2}$  donné par cette égalité est pratiquement constant pendant tout le cours de la réaction.

**Tableau I.**

Absorption totale.

Br. 0,01-n.; température 20°; filtre bleu; épaisseur de la cuve: 2,5 cm; lampe de 300 bougies, à 25 cm de distance.

Intensité 1			Intensité $\frac{1}{4}$		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosul <sup>3</sup> 0,01-n.	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n.	$k_1 \cdot 10^5$
<i>Acide cinnamique 0,025-n.</i>					
0	11,58		0	11,68	
		565			256
5	10,85		10	11,01	
		577			241
15	9,50		30	9,85	
		556			246
30	7,84		55	8,55	
		574			252
45	6,43		85	7,18	
		572			252
65	4,94		120	5,86	
		579			258
95	3,31		160	4,62	
					276
			200	3,58	
	moyenne	570		moyenne	254
2 <sup>e</sup> série,	,,	577	2 <sup>e</sup> série,	,,	264
Moyenne générale		573	3 <sup>e</sup> ,, ,	,,	263
			Moyenne générale		261
<i>Stilbène 0,01-n.</i>					
0	9,72		0	9,73	
		501			204
10	8,66		25	8,65	
		498			195
25	7,29		55	7,56	
		492			198
45	5,81		95	6,30	
		502			204
70	4,35		145	4,97	
		509			215
100	3,06		205	3,69	
		473			207
135	2,09		285	2,52	
	moyenne	496		moyenne	204
2 <sup>e</sup> série	,,	481	2 <sup>e</sup> série,	,,	208
Moyenne générale		488	Moyenne générale		206

**Tableau II.**

Absorption faible.

Br. 0,0025-n.; température 20°; filtre bleu; épaisseur de la cuve: 1 cm; lampe de 300 bougies, à 25 cm de distance.

Intensité 1			Intensité 1/4		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n.	$k_{2/2} \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n.	$k_{2/2} \cdot 10^5$
<i>Acide cinnamique 0,00625-n.</i>					
0	11,37	116	0	11,16	45
10	9,77	121	20	9,94	47
20	8,44	119	40	8,86	48
30	7,38	114	70	7,50	49
45	6,18	115	110	6,12	51
65	4,97	122	150	5,04	51
105	3,35		200	4,06	54
			260	3,17	
	moyenne	118		moyenne	50
2 <sup>e</sup> série,	,,	117	2 <sup>e</sup> série,	,,	51
	Moyenne générale	117		Moyenne générale	50
<i>Stilbène 0,00625-n.</i>					
0	9,26	99	0	9,73	43
10	8,24	84	25	8,55	37
25	7,16	96	60	7,38	36
45	5,89	98	105	6,24	38
70	4,71	99	160	5,11	38
100	3,69	99	235	4,02	39
140	2,78	109	355	2,86	
200	1,87				
	Moyenne	98		Moyenne	39

*Influence de la concentration de l'accepteur.* Les résultats des mesures faites en vue de déterminer cette influence sont résumés dans le tableau suivant où nous ne donnons que la constante moyenne de chaque série de mesures.

**Tableau III.**

Br. 0,01-n.; température 20°; filtre bleu; lampe de 300 bougies; épaisseur de la cuve: 2,5 cm.

<i>Acide cinnamique</i>		<i>Stilbène</i>	
Concentrations	$k_1 \cdot 10^5$	Concentrations	$k_1 \cdot 10^5$
0,05-n.	862	0,025-n.	569
0,025-n.	851	0,01-n.	543
0,01-n.	722	0,005-n.	550
0,005-n.	698		

On voit que la vitesse de la réaction est presque indépendante de la concentration de l'acide cinnamique ou du stilbène. Des expériences faites avec des solutions contenant un excès de brome (Tableau IV), ont montré que le coefficient de la vitesse ne décroît d'abord que lentement et subit une brusque chute quand la presque totalité de l'accepteur a disparu.

**Tableau IV.**

Br. 0,01-n.; température 20°; filtre bleu; lampe de 300 bougies; épaisseur de la cuve: 2,5 cm.

<i>Acide cinnamique 0,0025-n.</i>			<i>Stilbène 0,0025-n.</i>		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n.	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n.	$k_1 \cdot 10^5$
0	9,94		0	10,03	
10	8,48	689	10	8,92	509
25	6,66	700	25	7,50	502
45	5,20	537	45	5,93	510
85	5,06	29	65	5,37	215
165	5,02	4	145	5,22	8
225	4,98	5	275	4,98	8
			285	4,98	

*Influence de l'intensité lumineuse.* La méthode employée pour faire varier l'intensité de la lumière était celle du disque tournant qui a déjà été décrite par M. H. Bellenot et l'un de nous<sup>1)</sup>. Le disque placé entre la lampe et la cuve à réaction était percé de quatre ou de deux secteurs de 45°. L'intensité lumineuse moyenne était ainsi réduite de moitié par le premier et au quart par le second. Le nombre

<sup>1)</sup> loc. cit.

de tours était de 700 environ par minute. La durée des alternances de lumière et d'obscurité était ainsi voisine de  $\frac{1}{20}$  de seconde avec le disque à deux secteurs et de  $\frac{1}{40}$  avec le disque à quatre secteurs.

Des mesures ont été faites avec absorption faible ou totale de la lumière. Pour la réaction avec l'acide cinnamique (absorption totale), deux séries d'expériences ont été effectuées, l'une avec une lampe de 300, l'autre avec une lampe de 1000 bougies, de telle manière que l'intensité a varié approximativement dans le rapport de 1 à 14.

Nous avons déjà donné, dans les tableaux I et II, une partie des résultats obtenus. On voit dans le tableau V, où sont rassemblées les constantes moyennes de toutes nos séries de mesures, que la vitesse varie à peu près proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

**Tableau V.**

Température 20°; filtre bleu.

<i>Acide cinnamique</i>						
		Br. 0,01-n.; ac. cinnamique 0,025-n.; épais. de la cuve: 2,5 cm.		Br. 0,0025-n.; ac. cinnamique 0,00625-n.; épais. de la cuve: 1 cm.		
Intensités		$k_1 \cdot 10^5$	Rapports	$k_{1/2} \cdot 10^5$	Rapports	
Lampe de 1000 bougies	1	1360	1,49	—	—	
	$\frac{1}{2}$	915	1,52			} 2,26
	$\frac{1}{4}$	601				
Lampe de 300 bougies	1	573	1,48	117	1,58	
	$\frac{1}{2}$	387	1,49	74	1,48	
	$\frac{1}{4}$	260		50		
<i>Stilbène</i>						
		Br. 0,01-n.; stilbène 0,01-n.; épaisseur de la cuve: 2,5 cm.		Br. 0,0025-n.; stilbène 0,00625-n.; épaisseur de la cuve: 1 cm.		
Lampe de 300 bougies	1	488	1,58	98	1,55	
	$\frac{1}{2}$	307	1,49	63	1,61	
	$\frac{1}{4}$	206		39		

*Influence de la température.* Pour déterminer cette influence des mesures ont été faites à 0° et à 20°, toutes autres conditions égales. Les résultats sont consignés dans le tableau VI où nous ne donnons que les valeurs moyennes des constantes.

Tableau VI.

Br. 0,01-n.; filtre bleu; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance; épaisseur de la cuve: 2,5 cm.

	Acide cinnamique 0,025-n.		Stilbène 0,01-n.	
	$k_0$	$k_{20}$	$k_0$	$k_{20}$
I	98	590	117	506
II	99	570	118	505
III	—	577	—	—
Moyenne	98	579	117	506

Connaissant les valeurs de  $k_0$  et de  $k_{20}$ , il est aisé de calculer le coefficient thermique  $k_{t+10} : k_t$ . On obtient ainsi, pour l'acide cinnamique le nombre 2,42, et pour le stilbène 2,08.

*Rendement quantique.* Il est clair, d'après les résultats qui précèdent, que le rendement quantique varie avec les conditions expérimentales. Il était cependant intéressant d'en connaître l'ordre de grandeur.

Les mesures de vitesses faites avec le filtre au sulfate de cuivre ammoniacal ne se prêtent pas au calcul du rendement, car ce filtre laisse très probablement passer des rayons infrarouges inactifs. C'est pourquoi nous avons fait, en vue de cette détermination, quelques séries de mesures avec un filtre „vert“ (solution de sulfate cuivre et de vert S F), et avec un filtre „violet“ (solution de sulfate de cuivre et de violet cristallisé). Le premier de ces filtres laisse passer la région spectrale 557—475  $m\mu$  et le second la région 460—410  $m\mu$ .

Tableau VII.

Br. 0,01-n.; acide cinnamique 0,025-n.; température 20°; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance; épaisseur de la cuve: 2,5 cm.

Filtre „violet“			Filtre „vert“		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n.	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n.	$k_1 \cdot 10^5$
0	9,88		0	9,90	
10	8,89	458	10	8,72	551
30	7,24	446	25	7,25	534
55	5,63	437	45	5,66	535
80	4,40	428	70	4,23	506
115	3,13	422			
	moyenne	438		moyenne	531
2 <sup>e</sup> série,	„	432	2 <sup>e</sup> série,	„	565
Moyenne générale		435	Moyenne générale		547

Les quantités de lumière traversant ces filtres et reçues et absorbées par les solutions étudiées ont été mesurées au moyen d'une pile thermo-électrique en prenant comme base de comparaison le rayonnement de la lampe *Hefner-Alteneck*. Ces mesures ont conduit à la conclusion que, dans la réaction avec l'acide cinnamique, il y a, pour chaque quantum de lumière violette absorbée, 36 molécules de brome qui disparaissent, et 10 molécules pour chaque quantum de lumière verte.

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, les nombres obtenus n'ont qu'une signification très relative. Puisque la vitesse de la réaction croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse, le rendement va en croissant quand cette intensité décroît et c'est ainsi que la valeur relativement faible obtenue avec la lumière verte est due pour une large part au fait que le filtre „vert“ laisse passer beaucoup plus de lumière que le filtre „violet“ (rapport 4).

Dans les mêmes conditions expérimentales, les vitesses de l'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène sont voisines. Les rendements quantiques ont donc aussi à peu près la même valeur pour les deux réactions.

#### INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Les deux réactions étudiées suivent les mêmes lois. Leurs vitesses sont exprimées approximativement par les relations :

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{1/2} I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} \quad (\text{Absorption faible})$$

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_1 I_0^1 [\text{Br}_2] \quad (\text{Absorption totale})$$

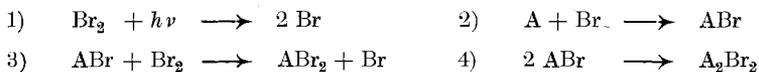
En réalité, les vitesses croissent un peu plus rapidement que l'intensité lumineuse et elles ne sont pas rigoureusement indépendantes de la concentration de l'accepteur.

Les coefficients thermiques 2,42 pour l'acide cinnamique (entre 0° et 20°), et 2,08 pour le stilbène, sont parmi les plus élevés qui aient été observés pour des réactions photochimiques. Pour l'acide cinnamique, *Plotnikow* a trouvé un nombre beaucoup plus faible (1,41 entre 1,5° et 19°). Nous croyons cependant être tout à fait sûrs de nos résultats qui ont été vérifiés dans plusieurs séries de mesures dont les résultats ne sont pas donnés ici et qui ont conduit à des valeurs concordantes. La prétendue règle de *Plotnikow* suivant laquelle toutes les réactions photochimiques dans lesquelles intervient un halogène auraient un coefficient voisin de 1,4, se trouve donc une fois de plus en défaut.

Nos résultats donnent l'explication de l'anomalie observée par *Plotnikow*, *M. Padoa* et *M<sup>lle</sup> Vita* et que nous avons signalée plus haut. On ne peut en effet s'attendre à une simple additivité des

actions produites par plusieurs radiations de longueurs d'onde différentes que si, pour chacune d'elles, l'effet photochimique croît proportionnellement à l'intensité. Puisqu'il en est autrement et que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité de la lumière, il est clair que l'effet produit par plusieurs radiations agissant simultanément doit être plus faible que la somme de leurs actions isolées.

Bien que la cinétique des deux réactions étudiées soit inattendue, elle peut s'expliquer par un processus relativement simple qui est exprimé par les équations suivantes, dans lesquelles nous représentons, pour abrégé, la molécule de l'accepteur par A :

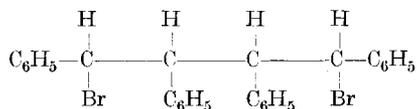


La lumière aurait donc pour effet primaire de dissocier les molécules de brome. Un atome de brome s'unit ensuite à la molécule de l'accepteur pour former un composé monobromé ABr instable et qui réagit lui-même avec une molécule Br<sub>2</sub>, en donnant le composé dibromé et en régénérant un atome de brome. Ces deux réactions 2 et 3 se répètent alternativement plusieurs fois ce qui explique que le rendement quantique soit très supérieur à la valeur théorique calculée d'après la règle de l'équivalence. L'opinion qui semble à première vue la plus probable est que ces chaînes de réactions sont interrompues par la disparition du brome atomique ou du composé ABr, qui résulte des réactions suivantes :



En réalité, ni l'une ni l'autre de ces deux réactions ne permet de rendre compte des résultats observés. Pour y parvenir, il est nécessaire d'admettre que la réaction par laquelle les molécules actives sont supprimées se produit entre deux molécules du composé ABr, ainsi que l'exprime l'équation 4.

Cette hypothèse n'a d'ailleurs rien d'in vraisemblable. La molécule du dérivé intermédiaire monobromé est, en effet, non saturée. Elle contient vraisemblablement un atome de carbone trivalent et ainsi, deux molécules doivent avoir une grande tendance à se combiner. Le produit de la réaction 4 serait ainsi un composé A<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, soit dans le cas du stilbène :



Dans nos expériences en lumière bleue, où le rendement quantique était de 36 molécules environ, il devrait se former une molécule du polymère A<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> pour 36 molécules du simple produit d'addition ABr<sub>2</sub>. Il n'est pas très facile dans ces conditions de mettre en évidence

la formation de ce corps  $A_2Br_2$ . Les quelques essais que nous avons faits dans ce sens n'ont pas conduit à des résultats concluants et devront être repris.

Sous l'action de la lumière un état stationnaire s'établit dans lequel le brome atomique et le composé  $ABr$  se forment et disparaissent avec la même vitesse. En appliquant la loi de *Grotthus-Draper* à la dissociation du brome produite par la lumière et la loi d'action de masse aux réactions secondaires, on obtient les deux égalités suivantes qui déterminent l'état stationnaire quand l'absorption de la lumière est faible:

$$I \quad \frac{d[Br]}{dt} = k_1 i I_0 [Br_2] - k_2 [A][Br] + k_3 [ABr][Br_2] = 0$$

$$II \quad \frac{d[ABr]}{dt} = k_2 [A][Br] - k_3 [ABr][Br_2] - k_4 [ABr]^2 = 0$$

De ces deux égalités on déduit aisément la relation:

$$[ABr] = \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [Br_2]^{1/2}$$

et l'expression suivante de la vitesse de disparition du brome:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k_3 [ABr][Br_2] = k_3 \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [Br_2]^{3/2}$$

ou, en simplifiant:

$$III \quad -\frac{d[Br_2]}{dt} = k I_0^{1/2} [Br_2]^{3/2} \quad (\text{Absorption faible}).$$

Quand l'absorption de la lumière est totale, le terme  $k_1 i I_0 [Br_2]$ , de l'égalité I doit être remplacé par  $k_1 I_0$ . Les deux formules précédentes se simplifient alors et deviennent:

$$IV \quad -\frac{d[Br_2]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [Br_2] = k I_0^{1/2} [Br_2] \quad (\text{Absorption totale}).$$

On voit que les formules III et IV concordent avec celles qui ont été trouvées empiriquement.

#### RÉSUMÉ.

La cinétique de l'addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène, sous l'action de la lumière, a été étudiée. Les mesures ont conduit aux conclusions suivantes:

Les deux réactions suivent les mêmes lois et la vitesse de chacune d'elle est approximativement:

1<sup>o</sup> proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse,

2<sup>o</sup> indépendante de la concentration de l'accepteur,

3<sup>o</sup> proportionnelle à la concentration du brome quand l'absorption de la lumière est totale,

4<sup>o</sup> proportionnelle à la puissance  $3/2$  de la concentration du brome quand l'absorption de la lumière est faible.

Le rendement quantique est variable suivant les conditions expérimentales. Il est à peu près le même dans les deux réactions étudiées. Dans nos expériences, il s'est élevé à 36 pour la lumière violette et 10 pour la lumière verte.

Le coefficient thermique est égal à 2,42 pour la réaction avec l'acide cinnamique et à 2,08 pour la réaction avec le stilbène.

Un processus qui rend compte des faits observés a été proposé.

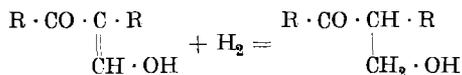
Neuchâtel, Laboratoire de Chimie physique de l'Université.

## Oxymethylen-Aldehyde. I. Oxymethylen-phenylacetaldehyd

von H. Rupe und Emil Knap.

(3. III. 27.)

In mehreren aus unserem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten ist gezeigt worden, dass Oxymethylen-ketone und analoge Verbindungen sich durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator (ohne Druck- und Temperaturerhöhung) gut, wenn auch langsam zu primären Alkoholen reduzieren lassen<sup>1)</sup>.



Ferner ist in der letzten Zeit von uns festgestellt worden<sup>2)</sup>, dass Cyanverbindungen in vielen Fällen auf demselben Wege hydriert werden können, wobei verschiedene Endprodukte entstehen können: das erste Hydrierungsprodukt ist stets ein Aldim, das evtl. schon während der Reduktion zu Aldehyd und Ammoniak hydrolysiert wird, oder aber es bildet sich ein primäres oder sekundäres Amin oder auch eine *Schiff'sche* Base. (Gelegentlich wurde auch durch weitere Reduktion eines Aldehydes ein Alkohol, wenn gleich nur in kleinen Mengen erhalten).

Uns interessierte nun vor allem die Frage, was bei der katalytischen Hydrierung eines Oxymethylen-cyanides entsteht und wir benutzten zur Ausführung der nachstehend beschriebenen Versuche das leicht zugängliche Oxymethylen-benzylcyanid (Formel I). Was wir erwarteten, war das, dass die Oxymethylen-gruppe zur primären Alkoholgruppe, der Cyanrest aber zum primären Amin reduziert werden würde, d. h. dass ein Aminoalkohol entstehen sollte<sup>3)</sup>. Die Hydrierung verlief praktisch sehr langsam

<sup>1)</sup> Helv. 1, 453 (1918); 9, 584 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. 5, 937 (1922); 6, 865, 880 (1923); 7, 1023 (1924).

<sup>3)</sup> Kötz und Schaeffer (Ber. 45, 1952 (1912) erwähnen, dass es ihnen nicht gelungen sei, Oxymethylen-benzylcyanid nach Skit's Methode zu reduzieren.

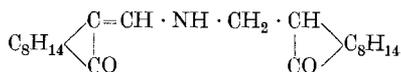
und stand still, als 2 Wasserstoffatome aufgenommen worden waren. Die Oxymethylen-Gruppe ist nicht reduziert worden, sondern nur die Cyangruppe bis zum Aldim (Formel 2). Es sieht so aus, als ob die zuerst entstandene Aldim-Gruppe die Reduktion der Doppelbindung im Oxymethylenrest verhinderte<sup>1)</sup>. Aus dem Aldim konnte durch Hydrolyse leicht ein Aldehyd, der Oxymethylen-phenyl-acetaldehyd (Formel III) dargestellt werden, der sich als monomolekular erwies und keine grosse Neigung zur Polymerisation zu haben scheint. Wenn man sich überlegt, dass die Oxymethylen-Gruppe die Enolform der Aldehydgruppe ist



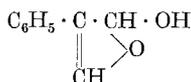
so hätte man erwarten können, dass die neue Verbindung auch als Di-aldehyd der Diphenyl-malonsäure reagieren könnte (Formel IV). Das ist aber offenbar nicht der Fall. Jede der beiden so reaktionsfähigen Gruppen bewahrt bei allen Umsetzungen ihre individuelle Eigenart. Die eine gibt die speziellen Aldehydreaktionen, die Oxymethylen-Gruppe beweist ihren ausgeprägt sauren Charakter, ist leicht löslich in Alkalicarbonat und Ätznatron, gibt mit Ferrichlorid eine Färbung und zahlreiche andere Reaktionen<sup>2)</sup>.

Von einfachen Umsetzungsprodukten der Aldehydgruppe wurden dargestellt: eine Ammoniakverbindung (V), ein Benzoylderivat<sup>3)</sup> Va, ein Semicarbazon (VI), ein Kondensationsprodukt mit Hydantoin (VII), das sehr leicht durch Alkalien oder durch Barytwasser in die Komponenten gespalten wird. Anilin reagiert mit der Aldehydgruppe nur dann, wenn das Hydroxyl durch den Oximrest besetzt ist (VIII), unter Bildung des Oximido-methylen-anilido-phenylacetaldehyds. Bei sehr vorsichtigem

<sup>1)</sup> Unlängst haben *Rupe* und *Hodel*, *Helv.* **7**, 1026 (1924) bei der katalytischen Reduktion des Cyancamphers, das Methylencampher- $\alpha$ -camphomethylamin erhalten, welches, obgleich es als Oxymethylen-derivat eine Doppelbindung besitzt, nicht weiter reduziert wurde:

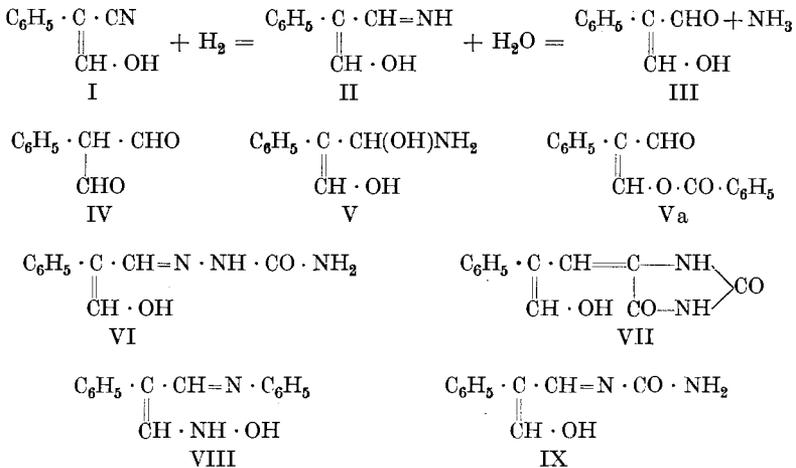


<sup>2)</sup> Vor kurzem ist von *B. Helferich* und *Schäfer* (*B.* **57**, 1911 (1924)) gezeigt worden, dass einfache Oxyaldehyde die Fähigkeit besitzen, in ringförmige Verbindungen überzugehen unter Bildung einer Sauerstoffbrücke. Es scheint uns nicht ganz unmöglich zu sein, dass auch der Oxymethylen-phenyl-acetaldehyd unter Umständen eine derartige Verbindung eingehen könnte:



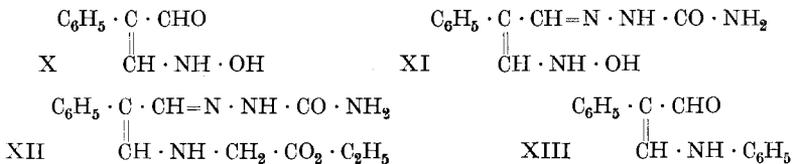
<sup>3)</sup> Mit Dimethylsulfat oder mit Halogenalkyl und Kali liess sich ein Alkyläther nicht darstellen, dagegen fanden wir neuerdings, dass mit Diazomethan der Methyläther entsteht.

Behandeln mit Harnstoff gelingt es, einen Körper von der Formel IX zu erhalten, doch entsteht daneben immer viel mehr von einer cyclischen Verbindung.



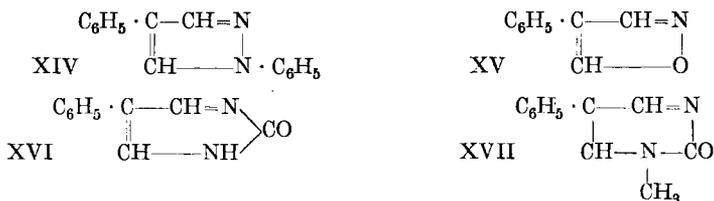
Dass ein Derivat des Oxymethylenaldehydes nur mit der Aldehydgruppe reagierte, lässt sich immer dadurch nachweisen, dass der Körper noch eine Kupferverbindung liefert.

Die bisher mit der Oxymethylengruppe allein ausgeführten Umsetzungen sind die folgenden: Kupfersalz, (sehr charakteristisch); mit freiem Hydroxylamin eine Oximido-Verbindung (X), die ihrerseits noch mit Semicarbazid reagiert (XI). Das Aldehydsemicarbazon (nicht der Aldehyd selbst) lässt sich mit Glycinester umsetzen (XII). Mit Anilin reagiert die Hydroxylgruppe spontan unter Bildung eines Anilidomethylenderivates (XIII).



Schliesslich seien noch diejenigen Reaktionen erwähnt, welche auf der gleichzeitigen Umsetzung beider Gruppen beruhen:

Mit Phenylhydrazin bildet sich das 1,4-Diphenyl-pyrazol XIV; mit Hydroxylamin-chlorhydrat: das  $\beta$ -Phenyl-isoxazol (XV). Das Hauptprodukt der Einwirkung von Harnstoff auf den Aldehyd ist eine cyclische Verbindung, das  $\beta$ -Phenyl-oxypyrimidin (XVI), der Körper gibt ein Silbersalz, von welchem ausgehend man mit Methyljodid ein Methylderivat (XVII) darstellen kann.



Das Pyrimidin XVI hat deutlich basischen Charakter, gibt ein wohldefiniertes Chlorhydrat, das durch Wasser nicht merklich hydrolysiert wird, die Methylverbindung XVII ist wohl noch stärker basisch.

### Experimenteller Teil.

Oxymethylen-benzylcyanid wurde nach der Vorschrift von *W. Wislicenus*<sup>1)</sup> durch Kondensation von Benzylcyanid mit Isoamyl-formiat bei Gegenwart von Natrium erhalten. Zur Reinigung krystallisierte man das rohe Cyanid aus kochendem Wasser um. Smp. 158°.

#### *Katalytische Hydrierung von Oxymethylen-benzylcyanid.*

50 gr des Nitriles wurden in einer Mischung von 400 cm<sup>3</sup> Sprit und 300 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 100 gr Nickelkatalysator versetzt und 12 Stunden in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Reduktion verlief langsam, im günstigsten Falle wurden in 12 Stunden 8,3 l Wasserstoff aufgenommen (theor. 8,5 l), sehr häufig aber ging die Hydrierung viel weniger gut, d. h. sie ging viel langsamer. Gelegentlich waren 2—3 Tage ununterbrochenen Schüttelns notwendig, bis die Hydrierung beendet war. Die Ursachen für dieses sehr verschiedene Verhalten bei der Wasserstoffaufnahme sind uns unbekannt geblieben. Der Katalysator wird abfiltriert und gut mit heissem Alkohol nachgewaschen, das Filtrat darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um den Alkohol zu vertreiben. Lässt man den wässrigen Rückstand einige Stunden stehen, so bilden sich zum Teil weisse, federartige Krystalle neben einer braunen, harzigen Masse, die schon während des Abdampfens des Alkohols auszufallen beginnt.

#### *Aldim des Oxymethylen-phenylacetaldehyds (Formel II).*

Um das neue Produkt zu isolieren, wird der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf nach dem Trocknen auf Tonteller aus Benzol oder Benzol und Alkohol (1:1) umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Aldim beträgt ca. 80% der Theorie.

<sup>1)</sup> A. 291, 147, 202 (1896).

0,003708 gr Subst. gaben 0,010010 gr CO<sub>2</sub> und 0,002076 gr H<sub>2</sub>O

0,1716 gr Subst. gaben 14,50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 742 mm)

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON	Ber. C 73,48	H 6,12	N 9,52%
	Gef. „ 73,65	„ 6,26	„ 9,67%

Das Aldim bildet feine, weisse Blättchen oder kleine, körnige Krystalle vom Smp. 110°.

*Oxymethylen-phenylacetaldehyd* (Formel III).

Zur Umwandlung des Aldims zum Aldehyd wird vorteilhaft Oxalsäure verwendet. Man gibt zu 40 gr Aldim in einem Kölbchen ca. 20 gr Oxalsäure, in Wasser gelöst, und unterwirft das Ganze der Destillation mit Wasserdampf. Gleich zu Beginn der Spaltung macht sich ein intensiver, nicht unangenehmer Geruch des übergegangenen Produktes bemerkbar, die Lösung im Kölbchen wird tiefgelb. Anfänglich sind es Öltröpfchen, die übergehen, dann wird das Destillat milchweiss und schliesslich wasserhell. Der mit dem Wasserdampf flüchtige Aldehyd löst sich in der grossen Menge Wasser.

Das Ende der Spaltung wird daran erkannt, dass das Destillat mit Ferrichlorid keine intensive Blaufärbung mehr gibt und mit einer Lösung von Kupferacetat keinen Niederschlag (Kupfersalz) mehr bildet.

Zur Gewinnung des reinen Aldehydes wird das rohe, aus dem Destillate mit Kupferacetat ausgefällte Kupfersalz mit verd. Salzsäure und Äther durchgeschüttelt, wobei vollkommene Spaltung eintritt. Die ätherische Lösung wird nun vorsichtig mit etwas Bicarbonat geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet, worauf der Äther abdestilliert oder besser bei Zimmertemperatur verdunstet wird. Der Aldehyd bleibt als krystalline, weisse oder gelbliche Masse zurück. Die reinsten Präparate wurden erhalten, indem man ihn in warmem Wasser löste und durch Einstellen in eine Kältemischung zum Ausfrieren brachte. Der Körper bildet feine, weisse Nadeln oder dünne, durchsichtige Blättchen, die ähnlich wie Eisblumen aussehen. Er hat einen eigenartigen, ein wenig stechenden Geruch, der an Storax und an Ester der höheren Fettsäuren erinnert. Smp. 95°. Empfehlenswert ist auch die Reinigung durch Destillation. Er geht unter 15 mm Druck bei 85° über.

0,1860 gr Subst. gaben 0,0924 gr H<sub>2</sub>O und 0,4961 gr CO<sub>2</sub>

0,2152 gr Subst., 8,801 cm<sup>3</sup> Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,8046°

C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 72,97	H 5,40%	Mol.-Gew. 148,1
	Gef. „ 72,77	„ 5,55%	„ 141,7

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzin, Benzol, Eisessig, Alkalilaugen, Sodalösung, schwieriger in warmem Wasser, woraus er aber, wie oben angegeben, analysenrein erhalten werden kann.

Das Produkt besitzt alle Eigenschaften eines Aldehydes: es reduziert *Fehling'sche* Lösung, gibt fast momentan den Silberspiegel mit ammoniakalischem Silbernitrat und liefert die Additions- und Kondensationsreaktionen, wie sie in den noch folgenden Versuchen beschrieben sind. Ferrichlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine intensive blauviolette Färbung.

Die Ausbeute an Aldehyd, bezogen auf das Ausgangsmaterial, beträgt 50—60%.

Um auf rascherem Wege zum Aldehyd zu kommen, ist zu empfehlen, nach dem ersten Abdampfen des Alkohols die wässrige, teilweise ölig-harzige Lösung des Aldims direkt mit wässriger Oxalsäure zu versetzen und so zu spalten.

1. Aldehyd-Ammoniak (Formel V): Der Aldehyd wird in Äther gelöst und in der Kälte Ammoniakgas in die Lösung eingeleitet. Momentan fällt ein weisser, amorpher Niederschlag aus. Um den neuen Körper rein zu erhalten, löst man ihn in wenig Alkohol und fällt mit Äther aus.

Fein, sandig, krystallin, weiss, löslich in Soda, Alkohol, Benzol. Gibt keine Aldehydreaktionen, jedoch deutliche Färbung mit Ferrichlorid. Bei längerem Aufbewahren nimmt er gelbliche Färbung an, ist nicht sehr beständig. Smp. 123°.

0,231 gr Subst. gaben 17,38 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 742 mm)  
 $C_9H_{11}O_2N$  Ber. N 8,49% Gef. N 8,65%

2. Semicarbazon (Formel VI): Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat fällt auf Zusatz von Kaliumacetat nach kurzer Zeit eine krystallinische Masse aus, welche aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden kann und dann kleine, glänzende Blättchen oder sternförmige Kryställchen von hellgelber bis weisser Farbe bildet. Smp. 160°.

Der Körper ist unter Erwärmen leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Benzol und gibt ein bläulich-weisses Kupfersalz. Er ist unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge, und geht darin erst beim Erwärmen in Lösung; bei Zusatz von Salzsäure fällt er wieder unverändert aus.

Das Produkt scheint sehr beständig zu sein, und es ist bisher nicht gelungen, es zu spalten. Eine Farbreaktion mit Ferrichlorid gibt der Körper nicht, obschon er die Oxymethylengruppe noch enthält. Letztere konnte im Kondensationsprodukt Semicarbazon + Glykokollester identifiziert werden. (Siehe unten.) Ausserdem ist bekannt, dass nicht alle Körper, welche die Oxymethylengruppe enthalten, die Farbreaktion mit Ferrichlorid aufweisen.

0,003419 gr Subst. gaben 0,6115 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 748 mm)  
 $C_{10}H_{11}N_3O_2$  Ber. N 20,54% Gef. N 20,51%

### 3. Kondensationsprodukt mit Amino-essigsäure-äthylester (Formel XII).

Als wir versuchten den Aldehyd selbst mit Glykokollester zu kondensieren, erhielten wir nur ölige oder schmierige Massen, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Eine Kondensation gelang erst, als wir vom Semicarbazon ausgingen.

Molekulare Mengen Semicarbazon und Glykokollester werden längere Zeit, in einem Kölbchen unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbad erhitzt, bis die ganze Masse zu einem krystallinen Brei erstarrt. Das Produkt wird abgesaugt,

mit wenig warmem Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt ist, nachgewaschen, getrocknet, und wiederum aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den neuen Körper in Form weisser, sehr schöner, kryst. Blättchen vom Smp. 230°. Diese sind löslich in Alkohol, Benzol und Benzin. Der Körper hat noch ganz schwach basischen Charakter, indem er sich in verdünnter, warmer Salzsäure auflöst und auf Zusatz von verdünnter Natronlage unverändert wieder ausfällt.

0,004173 gr Subst. gaben 0,712 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 743 mm)  
 0,00380 gr Subst. gaben 0,576 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 744 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 19,31% Gef. N 19,50; 19,54%

#### 4. 1,4-Diphenyl-pyrazol (Formel XIV).

Die Kondensation des Aldehydes mit Phenylhydrazin gelang sowohl in alkoholischer als in Eisessiglösung.

a) Man löst den Aldehyd in wenig Alkohol und fügt die molekulare Menge frisch destillierten Phenylhydrazins hinzu. Unter schwacher exothermer Reaktion bildet sich nach kurzer Zeit das neue Produkt als gelbe, krystalline, schillernde Masse. Ist die Lösung zu verdünnt, so kann man die Ausfällung durch Hinzugabe von wenig Wasser beschleunigen.

b) Der Aldehyd wird in Eisessig gelöst, dazu die molekulare Menge Phenylhydrazin gegeben. Auf Zusatz von wenig Wasser fällt wieder dasselbe Produkt gelb krystallin aus. Es wird abgesaugt und mit ganz verdünntem Alkohol nachgewaschen.

Der Körper lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und wird rein in gelblichen Blättchen erhalten, die beim Erwärmen auch in Äther, Benzol und Benzin löslich sind. Smp. 97°.

0,006279 gr Subst. gaben 0,725 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 731 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 12,73% Gef. N 12,85%

#### 5. Oximido-methylen-phenyl-acetaldehyd (Formel X).

Man löst den Aldehyd in wenig überschüssiger, verdünnter Sodalösung und gibt dazu die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser. Nach einiger Zeit fällt ein weisser Körper aus, der aus kochendem Wasser nach dem Erkalten in farblosen, schillernden Blättchen vom Smp. 125° erhalten wird, leicht löslich in Alkohol und in Benzol.

0,001498 gr Subst. gaben 0,007295 gr CO<sub>2</sub> und 0,003629 gr H<sub>2</sub>O  
 0,006253 gr Subst. gaben 0,500 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 734 mm)  
 C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 66,25 H 5,56 N 8,61%  
 Gef. „ 66,09 „ 5,45 „ 8,87%

#### 6. β-Phenyl-isoxazol (Formel XV).

Hydroxylamin-chlorhydrat wird unter Erwärmen in wenig Alkohol gelöst und darauf der Aldehyd fein gepulvert in molekularer

Menge zugegeben. Nach ca. zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht ein gelbes Öl, das unter Eiskühlung fest wird.

Um den Körper rein zu erhalten, wird er in Alkohol gelöst, und nach Zufügen von heissem Wasser zu der Lösung durch Eiskühlung ausgefroren.

Die Substanz ist anfangs weiss, körnig, nicht sehr beständig. Durch längeres Aufbewahren wird sie bräunlich bis rot, sie besitzt einen dumpfen, nicht unangenehmen Geruch, der etwas an Benzonnitril erinnert. Die Kryställchen sind anscheinend rhombisch und lösen sich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol, Benzin. Smp. 46°.

0,004381 gr Subst. gaben 0,376 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 741 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON Ber. N 9,65% Gef. N 9,81%

7. *Oximido-methylen-anilido-phenylacetaldehyd* (Formel VIII).  
(Schiff'sche Base.)

Dass im Einwirkungsprodukt von freiem Hydroxylamin auf den Aldehyd, im Oximido-methylen-phenylacetaldehyd noch die freie Aldehydgruppe enthalten ist, konnte durch Kondensation mit Anilin oder mit Semicarbazid nachgewiesen werden.

Das Hydroxylaminderivat wird fein gepulvert mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt und nach Zugabe von wenig Eisessig stehen gelassen. Es bilden sich nach einiger Zeit feine, weisse, nadelförmige Krystalle, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Sie sind löslich in Äther, Benzol und Benzin. Smp. 179°.

0,007071 gr Subst. gaben 0,714 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 743 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 11,76% Gef. 11,62%

8. *Semicarbazon des Oximido-methylen-phenylacetaldehyds* (Formel XI).

Das feste Hydroxylaminderivat (die Oximido-Verbindung) wird mit der molekularen Menge Semicarbazid-chlorhydrat und der entsprechenden Menge Kaliumacetat zusammengegeben und darauf mit wenig Alkohol und Wasser unter Erwärmen gelöst. Bei längerem Stehen bildet sich eine weisse, pulverige Masse, die sich aus verdünntem Alkohol umlösen lässt. Der Körper ist amorph und löst sich in warmem Eisessig, Benzin und Benzol. Smp. 216°.

0,003240 gr Subst. gaben 0,712 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 742 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 25,45% Gef. 25,25%

9. *Anilido-methylen-phenylacetaldehyd* (Formel XIII).

Als zu einer Lösung des Aldehydes in wenig Alkohol die berechnete Menge, 1 Mol.-Gew., Anilin zugegeben wurde, erwärmte sich die Mischung schwach und nach kurzer Zeit fiel ein gelber, krystalliner Körper aus, der mit ganz verd. Alkohol nachgewaschen wurde.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Sprit erhielt man feine, gelbe, glänzende Krystallschuppen vom Smp. 132°.

0,002183 gr Subst.	gaben	0,006434 gr CO <sub>2</sub>	und	0,001151 gr H <sub>2</sub> O
0,004954 gr Subst.	gaben	0,280 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 736 mm)	
C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ON	Ber.	C 80,68	H 5,86	N 6,28%
	Gef.	„ 80,40	„ 5,89	„ 6,37%

Der Körper ist unlöslich in Alkali, beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silbersalzlösung entsteht ein Silberspiegel. Er ist löslich in Benzin und Benzol.

#### 10. Benzoyl ester des Oxymethylen-phenylacetaldehyds (Formel Va).

Der Aldehyd wird in Soda gelöst, und unter Kühlung die molekulare Menge Benzoylchlorid zugefügt. Es tritt unter Erwärmung eine deutliche Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich rötlich und nach einiger Zeit fällt ein anfangs weisser Körper aus, der abgesaugt und mit Wasser, verdünnter Sodalösung und ganz verdünntem Alkohol nachgewaschen wird. Er ist löslich in Alkohol, Benzol und Benzin und kann aus Alkohol auf Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Das Produkt bildet gelbliche Kryställchen, die jedoch nicht beständig zu sein scheinen und sich leicht mit Alkali oder Säure wieder zum Aldehyd spalten lassen, oder nach längerem Stehen von selbst sich zersetzen. Es reduziert ammoniakalische Silberoxydlösung, ist unlöslich in Alkali und besitzt einen esterähnlichen Geruch. Smp. 115°.

0,1736 gr Subst.	gaben	0,4891 gr CO <sub>2</sub>	und	0,0767 gr H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Ber.	C 76,20	H 4,80%	
	Gef.	„ 76,86	„ 4,94%	

Ein Acetylerster liess sich nicht darstellen.

#### 11. Kondensationsprodukt des Aldehydes mit Hydantoin (Formel VII).

Molekulare Mengen Aldehyd und Hydantoin, fein verrieben, werden in einem Kölbchen im Ölbad ca. 2—3 Stunden auf 110—130° erhitzt. Dabei lösen sich die beiden Produkte zu einer dunkelbraunen Masse auf. Im Kölbchen wird deutlich ein Kondensat von Wasser an den Wänden bemerkt, und allmählich fällt ein Körper in dunkeln, schmutzigen Krystallen aus. Nach Beendigung der Reaktion wird mit heissem Wasser ausgelaugt, um unveränderten Aldehyd und Hydantoin zu entfernen. Darauf wird abgenutscht, nach einigem Umkrystallisieren erhält man einen prächtig in Nadelchen krystallisierenden farblosen Körper vom Smp. 234°.

Dieses Kondensationsprodukt weist keine Aldehydreaktion mehr auf, ist aber löslich in verdünnter Natronlauge und gibt ein helles, flockiges Kupfersalz.

0,001981 gr	gaben	0,004540 gr H <sub>2</sub> O	und	0,00860 gr CO <sub>2</sub>
0,004497 gr	gaben	0,479 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 743 mm)	
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 62,59	H 4,38	N 12,17%
	Gef.	„ 62,52	„ 4,18	„ 12,13%

Als die Verbindung mit Barytwasser auf 100° erwärmt wurde, trat Spaltung ein, der freie Oxymethylen-phenylacetaldehyd konnte leicht isoliert und durch seinen Smp., durch das Kupfersalz und die Färbung mit Eisenchlorid nachgewiesen werden.

### Kondensationen mit Harnstoff.

#### 1. Oxymethylen-phenylacetyliden-harnstoff (Formel IX).

Der Aldehyd wird mit der molekularen Menge von reinem Harnstoff verrieben, darauf die Mischung in wenig Alkohol gelöst und gelinde längere Zeit auf dem Wasserbad bei ca. 60° erhitzt.

Es bildet sich nach Beendigung der Reaktion beim Erkalten in der Lösung eine gelblich-weiße Krystallmasse, die abgesaugt und mit wenig verdünntem, kalten Alkohol nachgewaschen wird. Aus Alkohol und Benzol (1 : 1) umkrystallisiert, erhält man den Körper in feinen farblosen prächtigen Nadelchen vom Smp. 183°.

(Die Ausbeute ist gering, da sich daneben noch ein anderer Körper gebildet hat, der schwerer löslich ist in Alkohol und Benzol.)

Das neue Produkt zeigt keine Aldehydreaktion mehr, ist leicht löslich in Soda, verdünnten Alkalien, Alkohol, Äther und Benzol. Mit Salzsäure erwärmt, spaltet es sich zu Aldehyd und Harnstoff.

0,003177 gr Subst. gaben 0,423 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 735 mm)  
 0,004678 gr Subst. gaben 0,599 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 735 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 14,73% Gef. N 14,95; 14,52%

#### 2. β-Phenyl-oxypyrimidin (Formel XVI).

Molekulare Mengen Harnstoff und Aldehyd werden fein zerrieben und in einem Kölbchen im Ölbad während 4 Stunden auf ca. 120° gehalten.

Zunächst verflüssigt sich die Masse, und unter deutlicher Wasserabspaltung wird sie schliesslich wieder fest, mit gelbbrauner Farbe. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, etwas erwärmt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden kann das körnige Produkt bequem abgesaugt und mit warmem Wasser nachgewaschen werden, um unveränderten Aldehyd und Harnstoff wegzulösen.

Nach dem Trocknen auf Ton wird der Körper aus Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, und in feinen, kleinen, gelblichen Nadelchen erhalten. Diese sind unlöslich in Soda wie auch in verdünnter Natronlauge im Gegensatz zum eben beschriebenen Körper, lösen sich aber beim Erwärmen in Salzsäure, Benzol, Benzin, Alkohol und Äther. Smp. 237°.

0,1545 gr Subst. gaben 0,3956 gr CO<sub>2</sub> und 0,0636 gr H<sub>2</sub>O  
 0,007074 gr Subst. gaben 1,024 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 733 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 69,75 H 4,68 N 16,28%  
 Gef. „ 69,85 „ 4,61 „ 16,21%

Chlorhydrat. Man versetzt das fein gepulverte Ureid in einer Schale mit konzentrierter, reiner Salzsäure. Der Körper löst sich beim Erwärmen allmählich auf, und nach dem Verdampfen auf dem Wasserbad bleibt eine gelblich-weiße, feste krystalline Kruste. Diese wird in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und abermals verdampft. Dann krystallisiert man das Produkt aus heissem Alkohol um, und es ent-

stehen nadelförmige, durchsichtige, glänzende, gelbliche Krystalle des Chlorhydrats, löslich in Wasser ohne Zersetzung.

0,3034 gr Subst. gaben 0,2096 gr AgCl  
 $C_{10}H_9ON_2Cl$  Ber. Cl 17,00% Gef. 17,09%

Silbersalz. Die berechneten Mengen des Ureids und Silbernitrat werden nach dem Lösen in Alkohol vermischt, das Salz fällt zunächst gallertartig aus, nach einigem Stehen im Dunkeln wird es feinpulverig und kann abgesogen werden.

0,3094 gr Subst. gaben 0,1190 gr AgCl  
 $C_{10}H_7ON_2Ag$  Ber. Ag 38,67% Gef. Ag 38,46%

### 3. *Methylderivat* (Formel XVII).

10 gr des Silbersalzes, suspendiert in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol, werden mit 17 gr Methyljodid rückfliessend gekocht, wobei die Masse erst gelb, nachher dunkelbraun bis dunkelrot wird, ohne sich zu lösen. Nach ca. 3-stündigem Erhitzen wird abfiltriert und das zurückgebliebene amorphe Produkt mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Kaliumcyanid zur Zersetzung eines Komplexsalzes geschüttelt, worauf sich nach einigem Stehen ein weisser, amorpher Körper absetzt.

Dieses Produkt wird wiederum abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält feine weisse Nadeln des Methylderivats, löslich in Alkohol, Benzol und Benzin, Smp. 170°.

Zur Analyse wurde das reine Chlorhydrat verwendet. Dieses stellten wir wie das Chlorhydrat des cyclischen Ureids dar und erhielten feine durchsichtige Blättchen in Form gelblicher, viereckiger Kryställchen, die in Wasser ohne Zersetzung leicht löslich sind. Sie werden zur Reindarstellung aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. ca. 300° unter Zers.

0,008040 gr Subst. gaben 0,880 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 737 mm)  
 0,1768 gr Subst. gaben 0,1122 gr AgCl  
 $C_{11}H_{10}ON_2HCl$  Ber. N 12,59 Cl 15,93%  
 Gef. „ 12,45 „ 15,70%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

### Pufferstudien III. Aluminiumhydroxyd

von Hans Moser.

(10. III. 27.)

Dass für die Pufferung biologischer Flüssigkeiten ihre organischen Ampholyte eine wichtige Rolle spielen, ist schon lange bekannt. Die Eiweisskörper mit ihren schwach basischen Amino- und ihren schwach sauren Carboxylgruppen erscheinen geradezu als der Prototyp der Puffersubstanzen. Ihre ampholytische Natur ist auch relativ gut studiert und ihre Theorie von *Koppel-Spiro*, *Michaelis*, *van Slyke* weitgehend ausgebaut.

Es erschien mir deshalb fruchtbar, mit einem anorganischen Modell eines Ampholyten zu arbeiten. Hierfür empfahl sich das Aluminiumhydroxyd, das bekanntlich mit Säuren und Basen Salze bilden kann und durch die eingehenden Untersuchungen von *R. Willstätter*, *H. von Euler* und ihren Schülern in den Vordergrund des Interesses für Fermentstudien gerückt ist.

Erinnert sei auch daran, dass neuerdings kolloidales Aluminiumhydroxyd in die Therapie eingeführt worden ist. So wird es einerseits mit Erfolg benützt, um das bei pathologischen Zuständen alkalisch reagierende Scheidensekret zu neutralisieren und so den pathogenen Mikroorganismen ihr Substrat zu entziehen<sup>1)</sup>, dann dient seine adstringierende und Säuren neutralisierende Eigenschaft als Grundlage für ein neuartiges Zahnpflegemittel<sup>2)</sup>. Als Heilmittel für die Hyperacidität des Magens wird es uns noch weiter unten beschäftigen.

Dann scheinen auch die biologisch und technisch so wichtigen Eigenschaften der unter dem Namen Zeolithe und Permutite zusammengefassten Tonerdesilikate wenigstens teilweise auf einer Pufferwirkung des in ihnen enthaltenen Aluminiumoxydes zu beruhen<sup>3)</sup>.

Auch im hiesigen Institut hatte zuerst Herr cand. med. *E. A. Hafner* vor einiger Zeit Befunde über das Aluminiumhydroxyd erhoben, die ich selbst fortgeführt und ergänzt habe. So konnte festgestellt werden, dass durch diese — an sich unlösliche — Base das  $p_H$  des alkalischen Ackerbodens gegen den Neutralpunkt zu verschoben werden kann, z. B. in einem Fall von  $p_H$  8.15 auf 8.00 — in unserem Sinne könnte man von einer ausgesprochenen Pufferwirkung reden. Es scheint damit die Möglichkeit gegeben, durch Düngung mit  $Al(OH)_3$  die schlechten „sauren“ Moorböden fruchtbarer zu machen. Damit parallel geht eine erhebliche Dispersitätsverminderung bezw. erhöhte Kapillarisation des Bodens, gemessen mit der Schlämmanalyse nach *Wiegner* (vergl. Tabelle 1).

<sup>1)</sup> *Lahm*: Münch. med. Wochschr. 1924, 1751.

<sup>2)</sup> *Medizin. Klinik* 1924, No. 33.

<sup>3)</sup> *Rothmund*, Z. angew. Ch. 39, 774 (1926).

Tabelle 1.

Zeit	Boden:		Unbehandelt		mit 0,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	
	Unbehandelt	mit 0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	mit 0,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	Unbehandelt	mit 0,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	mit 0,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Al(OH) <sub>3</sub>
0,5				34,8		58,6
1,0	44,5	49,9	52,4	65,5		69,0
2	55,3	62,5	63,2	69,7		77,8
4	70,2	73,7	73,5	78,4		83,2
6	79,1	78,4	83,4	85,3		87,2
10	87,0	85,7	90,0	87,1		89,0
15	92,5	90,0	95,2	91,3		90,6
25	97,3	96,6	97,3	100,0		93,3
35	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0

Es ist hierbei die Fallhöhe (in %) als Funktion der Zeit (in Minuten) angegeben. Jede Zahl ist ein Mittelwert aus drei Fallkurven bei zweimaliger Füllung des Apparats mit derselben Bodenart. Die beiden letzten Spalten der Tabelle beziehen sich auf einen analogen Versuch mit einem Boden anderer Herkunft.

Schliesslich zeigte sich, dass trotz der erheblichen Giftwirkung, die dem Aluminium-ion an sich zukommt und die gegenüber keimenden Sojabohnen bestätigt werden konnte, das Hydroxyd nicht nur allgemein die Keimung von Erbsen befördert, sondern auch in eigentlicher Weise einen elektiven Einfluss auf die Spross- und Wurzelbildung hat, indem jene auf Kosten dieser ganz besonders stark zunimmt, d. h. im Al(OH)<sub>3</sub>-haltigen Boden ist die Entwicklung der Sprosssteile viel stärker (um fast 70% des Trockengewichts) im Vergleich zu Al-freiem Boden, während die Wurzelgewichte eine leichte Abnahme zeigen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	Boden: Unbehandelt	mit 0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Frischgewicht: Spross . . . . .	1,8 gr	5,4 gr
Frischgewicht: Wurzeln . . . . .	3,7 gr	3,1 gr
Im Vakuum getrocknet: Spross . . . . .	0,25 gr	0,43 gr
Im Vakuum getrocknet: Wurzeln . . . . .	0,4 gr	0,45 gr
Verhältnis Spross/Wurzel: Frischgewicht . .	0,48	1,74
Verhältnis Spross/Wurzel: trocken . . . . .	0,62	0,95

Die angeführten Zahlen sind Durchschnittswerte von zwei achttägigen Keimversuchen mit je 100 Erbsen auf 1 kgr sog. Lauberde unter streng gleichen Bedingungen mit und ohne Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es gibt nun eine ganze Reihe von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Verbindungen, die uns besonders die Arbeiten *Willstätter's* und *Euler's* erschlossen haben. Diese Forscher haben sie vor allem zur Gewinnung und Reinigung von Fermenten gebraucht, wobei sie sich mit grossem Erfolg sowohl der adsorbierenden, als der puffernden Eigenschaften dieser Verbindungen bedienen. Für meine Zwecke wählte ich das Alucol, ein kolloidales Aluminiumhydroxyd der Firma *Wander A.-G.* in Bern. Einerseits lagen schon Untersuchungen über seine Zusammensetzung und Reinheit vor<sup>1)</sup>, zudem hat es in den letzten Jahren eine grosse therapeutische Bedeutung erlangt<sup>2)</sup>.

Die bisher gegen Hyperacidität des Magens meist angewandten Mittel wie Natriumbicarbonat, oder die Carbonate und Oxyde der Erdalkalien gehen eine chemische Bindung mit der Salzsäure des Magens ein; sie wirken dadurch zwar sehr prompt, rufen aber neuerdings eine starke Salzsäuresekretion hervor, die durch wieder neue Mengen von Alkali gebunden werden muss. Demgegenüber wird dem Präparat Alucol von der darstellenden Firma eine Anzahl gewichtiger Vorzüge nachgerühmt<sup>3)</sup>:

1. „Alucol wird in vitro durch Salzsäure peptisiert, d. h. zu einer gelatinösen Masse oder einer milchartig trüben bis bläulich opalisierenden Flüssigkeit kolloidal gelöst. Allmählich soll daraus eine wirkliche ionisierte Lösung entstehen.“ Leider sind hierüber bisher noch keine zahlenmässige Belege veröffentlicht, so dass man sich aus diesen nur qualitativen Angaben kein richtiges Bild von diesem Prozess machen kann. „Niemals aber wird alle vorhandene Salzsäure neutralisiert, weil das sich bildende Aluminiumchlorid weitgehend hydrolytisch gespalten ist“.

2. Der gleiche Vorgang spielt sich auch im Magen ab, wobei der schleimig-gelatinösen Beschaffenheit des Peptisierungsproduktes und seiner Adsorptionsfähigkeit eine gewisse Bedeutung zugeschrieben wird. Die zur Verdauung nötige Menge Salzsäure soll immer frei vorhanden bleiben und nur der Säureüberschuss gebunden werden.

3. Die Peptisationsgeschwindigkeit soll ziemlich gering sein; sie hängt von der Temperatur und der Säurekonzentration ab. Je konzentrierter die Säure, um so schneller sinkt ihr Gehalt. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen kann man dieses Absinken an der elektrischen Leitfähigkeit messen. —

Diese Methode erscheint nun wenig geeignet, ein scharfes Bild von der Abnahme der Konzentration an freier Salzsäure zu geben. Die Leitfähigkeitsmessung gibt einen Einblick in die Gesamtzahl der in einem System vorhandenen Ionen und nicht nur der Wasserstoffionen, die ja allein ein Mass der Acidität sind. In dem Mass nämlich, wie sich aus dem suspendierten Aluminiumhydroxyd Aluminiumionen bilden, wird die Leitfähigkeit ansteigen, ohne dass dabei zunächst die Acidität verändert zu sein braucht. Aus diesen Erwägungen heraus stellte ich analoge Messungen auf elektrometrischem Wege an, die nur die Wasserstoffionen erfassen.

Dabei ergab sich zunächst eine technische Schwierigkeit. Lässt man nämlich Chinhydron mit dem Alucol in saurem Milieu längere Zeit stehen, so wird allmählich das Gemisch saurer als eine Chinhydron-freie Vergleichsmischung. Diese Beobachtung dürfte so zu erklären sein, dass das Chinhydron als mehrwertiges Phenol sich mit dem

<sup>1)</sup> Vergl. Mededeelingen van het Rijks-Institut voor Pharmaco-Therapeutisch Onderzoek 1925, No. 9.

<sup>2)</sup> Der Firma bin ich für die freundliche Überlassung von Material zu Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> I. A. Mathez, Diss. Genf 1924 und H. Surmont et J. Cauvin, L'Echo Médical du Nord, 10. X. 1925.

Aluminiumhydroxyd zu einer unlöslichen Beize („Farblack“) verbindet. Dadurch werden Aluminiumhydroxyd-Molekeln aus dem System herausgenommen, die adsorbierte Salzsäure wird wieder frei und damit die Lösung saurer. Es ergab sich also die Notwendigkeit, entweder möglichst rasch mit dem Chinhydron das Potential zu bestimmen und im Reihenversuch zu arbeiten, oder überhaupt die Wasserstoffelektrode allein zu benutzen.

Tabelle 3 zeigt, dass auch die Messung der Wasserstoffionen — in Übereinstimmung mit den Behauptungen der darstellenden Firma — eine erhebliche Abnahme der Acidität eines Gemisches von Alucolpulver und Salzsäure ergab.

Tabelle 3.

	1)	2)	3)	4)	5)	6)
	p <sub>H</sub> gemessen nach					
	3'	4'	6'	8'	5 h	48 h
5 cm <sup>3</sup> 0,01-n. HCl + 0,5 gr Alucol	6,35	6,53	6,65	6,70	6,90	7,18
5 „ 0,01-n. „ + 0,25 „ „	5,94	6,02	6,11	6,16	6,67	7,10
5 „ 0,01-n. „ + 0,125 „ „	4,50	4,56	4,62	4,64	5,88	6,53
5 „ 0,01-n. „ + 0,063 „ „	3,11	3,16	3,20	3,23	4,23	4,88
5 „ 0,01-n. „ + 0,031 „ „	2,82	2,84	2,86	2,87	2,90	—

Die Messungen wurden bei 15° ausgeführt im Reihenversuch mit der Chinhydron-Elektrode. Das Ausgangs-p<sub>H</sub> der Salzsäure-Wassermischung wurde berechnet zu 2,30. Im Maximum sinkt — bei der schwachen angewandten Säure — die Wasserstoffionenkonzentration bis zur Neutralität. Weiter ergibt sich aus der Tabelle, dass zunächst ein sehr rasches Abfallen der Acidität erfolgt, die dann bis zum Ende der Versuchsdauer langsam weiter sinkt. (Vergl. hierzu auch Figur 1!)

Andere Versuche in der gleichen Richtung in stärker saurem Gebiete zeigen ein ähnliches Ergebnis und zugleich die therapeutisch wichtige Tatsache, dass die Grösse der p<sub>H</sub>-Verschiebung nicht etwa proportional der Alucolmenge ansteigt, sondern, sobald sie einen gewissen Mindestwert überschritten hat, sich auf etwa gleicher Höhe hält, auch wenn das Alucol im Überschuss vorhanden ist; das alkalische Gebiet wird also nie erreicht.

Tabelle 4.

		p <sub>H</sub>
1	10 cm <sup>3</sup> 0,03-proz. Alucolsuspension in ca. 0,1-n. HCl	3,84
2	5 „ 0,03-proz. „ „ „ 0,1-n. HCl + 5 cm <sup>3</sup> ca. 0,1-n. HCl	3,71
3	2,5 „ 0,03-proz. „ „ „ 0,1-n. „ + 7,5 „ „ 0,1-n. „	3,02
4	1,25 „ 0,03-proz. „ „ „ 0,1-n. „ + 8,75 „ „ 0,1-n. „	1,46
5	0,63 „ 0,03-proz. „ „ „ 0,1-n. „ + 9,37 „ „ 0,1-n. „	1,29
6	— — — — — 10 „ „ 0,1-n. „	1,24

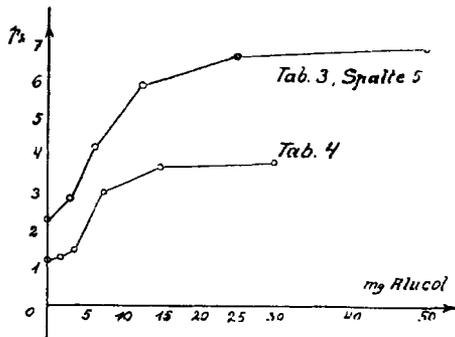
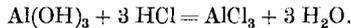


Fig. 1.

Die Messungen wurden nach 48-stündigem Stehen der Gemische ebenfalls in der Chinhydronelektrode ausgeführt (vergl. Figur 1!).

Gibt man zu einem System Alucol-Salzsäure, das (nach 48 Stunden) als im Gleichgewicht stehend betrachtet werden kann, neuerdings Salzsäure zu, so wird, wie weitere Versuche ergaben, von dieser neuen Salzsäure wieder ein Teil gebunden.

Der Vorgang der  $p_H$ -Verschiebung entsteht durch die Übereinanderlagerung von zwei verschiedenen Prozessen, die in der gleichen Richtung arbeiten: der physikalischen Adsorption der in der Lösung vorhandenen  $H^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen an die kolloidal gelösten oder suspendierten  $Al(OH)_3$ -Teilchen und der chemischen Bindung durch die allmählich entstehenden  $Al^{+++}$ - und  $OH^-$ -Ionen im Sinne der Gleichung:



Jener Prozess erfolgt zunächst und sehr rasch, dieser erst im späteren Verlauf, langsam und nur zu einem geringen Grade wegen der hydrolytischen Spaltung des Aluminiumchlorids. Dies ergibt sich auch unmittelbar aus den beiden Tabellen. Stöchiometrisch berechnet müsste 1 Gramm Alucol  $38,4 \text{ cm}^3$  n. HCl neutralisieren können. Trotz des z. B. in Tabelle 4 Nr. 1 angewandten Überschusses an Alucol ist die Reaktion noch ziemlich stark sauer; auch in Tabelle 3 ist durchweg ein z. T. sehr grosser Überschuss an Alucol verwandt. Die nach Verlauf von etwa einer halben Stunde weiterhin noch chemisch gebundene Menge Säure ist im Vergleich zu der vorher adsorbierten so verschwindend klein, dass sie für die praktische Verwendung des Präparates gar keine Rolle spielt.

Den ganzen Sachverhalt zeigt mit grosser Deutlichkeit Figur 1, wenn man die experimentell gewonnenen Kurven vergleicht mit den reinen Neutralisationskurven von Basen mit Säuren, wie sie z. B. *Michaelis* veröffentlicht hat<sup>1)</sup>. Während dort die drei Neu-

<sup>1)</sup> „Die elektrometrische Titration“ in *Aberhalden's Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden*.

tralisationsstufen mehr oder minder scharf abgesetzt erscheinen, haben wir hier ein mehr verschwommenes Bild.

Von Interesse sind für diese Fragen noch die Tabelle 5 und die zugehörigen Kurven (Fig. 2). Diesmal wurde die Alucolmenge konstant gehalten und die Salzsäure variiert. In Reihenversuchen wurden jeweils 5 cm<sup>3</sup> einer 10-proz. bzw. 0,5-proz. Alucolaufschwemmung in Wasser mit 5 cm<sup>3</sup> einer verschieden starken Salzsäurelösung gemischt. Nach 24 Stunden wurde das p<sub>H</sub> in der Chinhydronelektrode bestimmt. Hier kam zu der oben erwähnten Schwierigkeit in dem Zusammentreffen von Chinhydron und Alucol die neue Fehlerquelle hinzu, dass sich die Alucolsuspension nicht so genau dosieren lässt, dass man in jedem Fall genau gleiche Alucolmengen bekommt. Trotzdem kann man aus Figur 2 entnehmen, dass die Kurve zu 5b ein Spiegelbild der Kurve zu Tabelle 4 darstellt. Damit erfahren die Ausführungen von oben eine Bestätigung. Da bei Kurve 5a die Alucolkonzentration 20 mal grösser ist als in b, so zeigt uns a nur die beiden vergrösserten ersten Äste von b.

Tabelle 5.

			HCl-Konzentration in 0,001-n.	p <sub>H</sub>	
				a	b
1	5 cm <sup>3</sup> n.	-HCl+a)=5 cm <sup>3</sup> 10-proz. Al.-Susp. . . . .	500	3,14	
2	4 „ „	- „ +a)+1 cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	400	3,19	
3	3 „ „	- „ +a)+2 „ „ . . . . .	300	3,28	
4	2 „ „	- „ +a)+3 „ „ . . . . .	200	3,45	
5	1 „ „	- „ +a)+4 „ „ . . . . .	100	3,71	
6	1 „ „	- „ +b)=5 „ 0,5-proz. Al.-Susp.+ 4 cm <sup>3</sup> Wasser	100		1,37
7	0,9 „ „	- „ +a) bzw. +b)+4,1 cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	90	3,74	1,42
8	0,8 „ „	- „ +a) „ +b)+4,2 „ „ . . . . .	80	3,85	1,51
9	0,7 „ „	- „ +a) „ +b)+4,3 „ „ . . . . .	70	4,00	1,60
10	0,6 „ „	- „ +a) „ +b)+4,4 „ „ . . . . .	60	4,12	1,73
11	5 „ 0,1-n.	- „ +a) „ +b) . . . . .	50	4,16	2,47
12	4 „ 0,1-n.	- „ +a) „ +b)+1 „ „ . . . . .	40	4,29	3,67
13	3 „ 0,1-n.	- „ +a) „ +b)+2 „ „ . . . . .	30	5,05	3,76
14	2 „ 0,1-n.	- „ +a) „ +b)+3 „ „ . . . . .	20	6,02	3,85
15	1 „ 0,1-n.	- „ +a) „ +b)+4 „ „ . . . . .	10	6,88	3,96
16	0,75 „ 0,1-n.	- „ +a) „ +b)+4,25 „ „ . . . . .	7,5	7,00	4,07
17	2,5 „ 0,01-n.	- „ +a) „ +b)+2,5 „ „ . . . . .	2,5	7,15	4,67

Ein weiterer Teil unserer Untersuchungen beschäftigte sich mit der Frage, ob Alucol auch befähigt ist, Alkali zu binden. Seiner amphoteren Natur nach war dies zu erwarten, wenn auch nicht in dem gleichen Masse wie gegenüber Säuren, entsprechend der Stellung des Aluminiums im periodischen System. Da das Alucol ja unverändert aus dem Magen in den alkalischen Darmtraktus gelangt, ist dieser Frage auch einige praktische Bedeutung beizulegen.



Fig. 2.

Es wurden deshalb Parallelversuche angestellt: je 10 cm<sup>3</sup> 0,01-n. HCl und 0,01-n. NaOH wurden in der offenen Wasserstoffelektrode mit je 0,5 gr Alucolpulver gemischt und die H-Ionenkonzentration von Minute zu Minute gemessen. Das Ergebnis zeigen die Kurven der Figur 3, nämlich ein beträchtliches Bindungsvermögen des Alucols auch gegenüber Natronlauge, das allerdings etwas hinter dem gegen Säure zurückbleibt. (Da die Tabellen recht unübersichtlich sein würden, beschränken wir uns hier und in den folgenden Fällen auf die Kurven.)

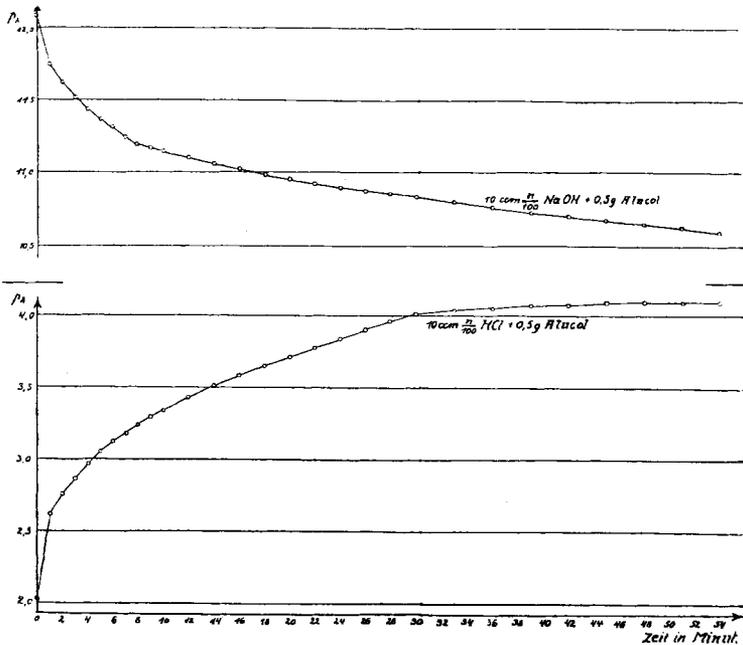


Fig. 3.

Nachdem in einer Denkschrift aus dem Hygiene-Institut der Technischen Hochschule Zürich (Prof. von *Gonzenbach*)<sup>1)</sup> über das Alucol Vorzüge der kolloidalen Lösung (Gel, Sol) des Alucols gegenüber der einfachen Suspension in Bezug auf therapeutische Wirksamkeit mitgeteilt waren, schien es von Interesse zu sein, festzustellen, ob auch bei unserer Methodik sich Unterschiede der beiden Verteilungsformen zeigen würden.

Es wurde wiederum die Veränderung der Acidität gleich stark saurer Salzsäurelösungen untersucht, wenn sie mit Alucol-Sol und Alucol-Suspension von gleichem Gehalt gemischt wurden. Das Sol wurde in Anlehnung an *v. Gonzenbach's* Vorschrift in folgender Weise hergestellt: 0,6 gr Alucol wurden mit 1,5 cm<sup>3</sup> Wasser ausgeschüttelt, dazu wurden 2 cm<sup>3</sup> n. HCl gegeben (Zeit 0 der folgenden Versuche!), tüchtig geschüttelt bis zu vollständiger Peptisation und dann dazu 9,5 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. 6,5 cm<sup>3</sup> dieses Gemisches wurden dann in die offene Wasserstoffelektrode pipettiert, wo sich schon 3,5 cm<sup>3</sup> Wasser befanden, in die seit 10 Minuten Wasserstoff eingeleitet wurde. Auf diese Weise erhielt ich ein Sol von 0,3 gr Alucol in 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl; die Suspension wurde durch einfaches Schütteln von 0,3 gr Alucol in 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl hergestellt. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass von einem Sol im strengen Sinne des Wortes nicht gesprochen werden kann, ein wenn auch geringer Bodenkörper bleibt stets zurück, wie auch anderseits sicher nach und nach Teilchen der Suspension in Lösung gehen.

Bei den Versuchen konnten folgende Tatsachen festgestellt werden (vergl. die Kurven 1 und 2 in Figur 4): die Sorptionsfähigkeit des Sols ist unter gleichen Umständen erheblich grösser als die der Suspension. Während aber das Sol schon nach etwa 45 Minuten keine weitere Veränderung mehr zeigt, sinkt die Acidität der Suspension langsam weiter, bis zum Abbruch des Versuches nach 90 Minuten, hat allerdings auch jetzt den Wert des Sols noch nicht erreicht. Eine Erklärung ergibt sich zwanglos aus dem oben angenommenen allmählichen Übergang der Suspension in die Solform.

Um den physiologischen Verhältnissen näher zu kommen, wurden die gleichen Versuche wiederholt, wobei an Stelle von Wasser die *Soerensen'sche* Glykokoll-Lösung verwandt wurde, d. h. eine Lösung, die 0,1-molar ist in Bezug auf Glykokoll und Kochsalz. Damit haben wir ein einfachstes gepuffertes System, wie es ja auch der Speisebrei, der in den Magen gelangt, in gewissem Umfange darstellt. Hier zeigt sich nun, dass die Wirksamkeit des Alucols erheblich gehemmt wird (vergl. Kurven 3 und 4 in Abb. 4). Nachdem durch den Zusatz von Glykokoll die Acidität des Systems an sich schon vermindert ist, ist die weitere Verminderung durch das Alucol

<sup>1)</sup> Manuskript in Händen der Fa. *Wander*.

keine rein additive Grösse, sondern ist erheblich kleiner geworden, ja, beide Wirkungen zusammen erreichen beim Sol noch nicht die Wirkung, die im vorhergehenden Versuch das Alucol allein leistete. Man kann also den beiden Puffersystemen eine gewisse antagonistische Tendenz zuschreiben, Alucol und Glykokoll scheinen gegeneinander gepuffert zu sein. Zudem erreicht jetzt die Wirkung viel schneller ihre Gleichgewichtslage, wieder früher beim Sol (ca. 20 Minuten), als bei der Suspension (etwa 45 Minuten). Ganz besonders deutlich tritt wieder die viel stärkere Wirkung des Sols hervor gegenüber der Suspension.

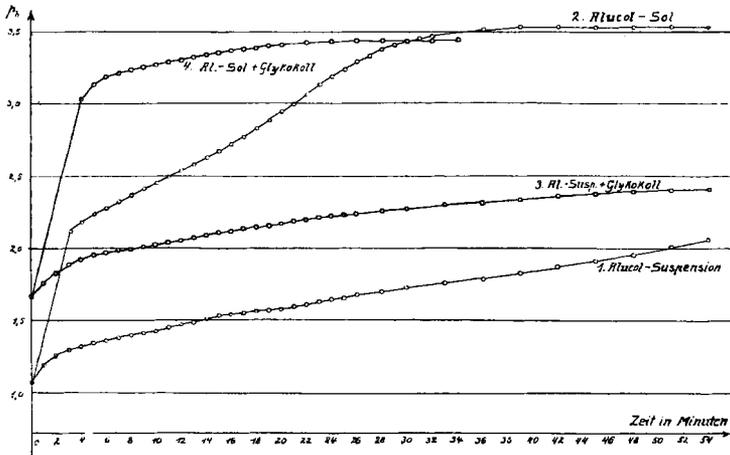


Fig. 4.

Schliesslich suchten wir uns noch Klarheit zu verschaffen über den Einfluss des Alucols auf die peptische Verdauung. Während die Firma behauptet<sup>1)</sup>, dass der zur geregelten Verdauung nötige Bruchteil der Säure immer ungebunden bleibt, „im Gegenteil muss, wenn die Säurekonzentration unter den für das Gleichgewicht erforderlichen Betrag sinkt, von dem salzsäurehaltigen Peptisationsprodukt Säure an die Umgebung abgegeben werden“, war im holländischen Reichsinstitut eine sehr weitgehende Hemmung der Pepsinverdauung durch das Alucol festgestellt worden<sup>2)</sup>. Zu der Untersuchung setzte ich Verdauungsversuche an, mit *v. Mett*'schen Röhrchen, ca. 0,05-n. Salzsäure, 1,5% Pepsin pulv. *Merck* und variierten Mengen Alucol in Sol- und in Suspensionsform im Brutschrank. Die Versuche ergaben bei grossen Dosen eine deutliche Hemmung der Verdauung, wobei die Verzögerung durch das Sol etwas geringer erscheint als die durch die Suspension; bei kleineren Dosen Alucol geht die Pepsin-Verdauung gut vonstatten.

<sup>1)</sup> Diss. *Mathez*.

<sup>2)</sup> a. a. O.

Je 10 cm<sup>3</sup> Pepsinlösung in 0,01-n. HCl wurden gemischt mit Alucol-Sol 0,3/10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl oder Alucol-Suspension 0,3/10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl. Die Zahlen geben das verdaute Eiweiss der *v. Mett*'schen Röhrechen in mm an, wobei sich Spalte I auf Aufhellung des Eiweisses, Spalte II—V auf vollständige Lösung bezieht.

Tabelle 6.

		nach:	2h	6h	21h	24h	72h
1	10 cm <sup>3</sup> Pepsinlösung + 10 cm <sup>3</sup> Al.-Sol . . . . .	3	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	
2	10 „ „ + 10 „ Al.-Susp. . . . .	1	—	—	—	—	
3	10 „ „ + 5 „ Al.-Sol + 5 cm <sup>3</sup> 0,1-n. HCl	5	2,0	2,5	2,5	2,5	
4	10 „ „ + 5 „ Al.-Susp. + 5 „ 0,1-n. „	4	1,0	1,5	1,5	1,5	
5	10 „ „ + 2,5 „ Al.-Sol + 7,5 „ 0,1-n. „	6	6	8	8	8	
6	10 „ „ + 2,5 „ Al.-Susp. + 7,5 „ 0,1-n. „	5,5	4,5	5	5,5	5,5	
7	10 „ „ + 1,25 „ Al.-Sol + 8,75 „ 0,1-n. „	7,5	6	∞	∞	∞	
8	10 „ „ + 1,25 „ Al.-Susp. + 8,75 „ 0,1-n. „	7	5	∞	∞	∞	
9	10 „ 0,1-n. HCl . . . . .	8	9	∞	∞	∞	

In dem Sol liegt eine feinere Verteilungsform, d. h. eine grössere Oberfläche des Alucols vor als bei der Suspension; es ist dem molekular-gelösten Zustand näher, daher kann auch eine leichtere Bindung des Pepsins an die Salzsäure erfolgen.

Die Salzsäure scheint also leichter von der Solform aufgenommen zu werden als von der Suspension, wie sich aus Fig. 4 ergibt, und zugleich nach Tabelle 6 auch wieder leichter abspaltbar, also labiler gebunden zu sein. Auf die Bedeutung des Aluminium-Ions für die Ladung und Permeabilität der Zellbestandteile wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

### Pufferstudien IV. Pufferung bei erhitzten Alkaloid-Lösungen

von Hans Moser.

(10. III. 27.)

Verschiedene Autoren haben in letzter Zeit festgestellt, dass Alkaloidlösungen, die in üblicher Weise durch Erhitzen sterilisiert wurden, ihre Wasserstoffionenkonzentration zum Teil recht erheblich nach der sauren Seite zu verschieben<sup>1)</sup>. So soll das p<sub>H</sub> einer 2-proz. Novocainlösung nach 20 Minuten langem Erhitzen

<sup>1)</sup> L. Roy, J. Pharm. Chim. [8] 1, 525; A. Liot, ibid. 474; C. 1925, II, 953, 1072 (1925).

auf 120° von 6,20 auf 4,20 gefallen sein. Dieses Phänomen erklärt sich ganz zwanglos durch eine partielle Hydrolyse des Salzes infolge des Erhitzens. Wenn wir von der pharmakologischen Frage, wieweit hierdurch die Wirksamkeit des Arzneimittels beeinflusst wird, ganz absehen, so ist es doch sicher für den Organismus nicht gleichgültig, ob wir ihm parenteral eine Lösung von  $p_H = 6,20$  oder 4,20 einverleiben, mindestens müsste diese letztere schmerzhafter sein. Dann ist ja auch schon länger bekannt, dass z. B. Cocainlösungen sich bei alkalischer Reaktion schnell zersetzen und damit einen erheblichen Rückgang ihrer Wirksamkeit zeigen. *Rippel*<sup>1)</sup> mass diese Verluste und fand nach einstündigem Kochen von Cocainhydrochlorid bei  $p_H = 7,3$  nur noch 20%, bei  $p_H 6,3$  nur 60—70% der Wirksamkeit nicht erhitzter Vergleichslösungen, erst von  $p_H 5,8$  ab bis 2,9 fand er keinen Rückgang. Es muss also hier ein ganz bestimmter Grad von Acidität aufrecht erhalten werden. Auch der Alkaligehalt des Glases spielt eine nicht zu unterschätzende Rolle. Man sieht in der Praxis z. B. bei Morphinlösungen, die durch Hitze sterilisiert wurden, häufig erhebliche Trübungen, ja Bodensätze: die durch das Alkali des Glases ausgefallte Alkaloidbase.

Wenn wir nun der zu sterilisierenden Lösung von vornherein ein Puffergemisch zusetzen, so müssten diese beiden unerwünschten Veränderungen weitgehend gehemmt werden können. Gegen den Einfluss des Alkaligehaltes des Glases hat schon früher *Trendelenburg*<sup>2)</sup> den Zusatz von Puffergemischen vorgeschlagen. Er benützte Phosphat- und Acetatgemische, meist 0,1-molar. Wenn auch die dadurch bedingte Zunahme des osmotischen Druckes im allgemeinen keine Bedeutung hat, so möchten wir doch kolloide Substanzen, speziell Eiweissubstanzen, für diese Zwecke vorziehen. Einerseits werden damit Veränderungen der osmotischen Verhältnisse praktisch vollständig ausgeschaltet; dann, was wichtiger ist, wissen wir, dass Eiweisskörper ihre Pufferwirkung über das ganze  $p_H$ -Gebiet hinweg entfalten, während die Elektrolyte ein scharf ausgeprägtes Maximum besitzen und in anderen  $p_H$ -Gebieten überhaupt nicht puffern. Da wir ja zwei entgegengesetzte Tendenzen, deren Stärken wir im voraus nicht kennen, bekämpfen wollen, nämlich die Säuerung durch Zunahme der Hydrolyse, und den basischen Einfluss des Glasalkalis, so müssen wir einen Puffer wählen mit breitem, gleichmässigem, wenn auch schwächerem Wirkungsgrad.

Wir stellten einige diesbezgl. Versuche an, teils mit Milch, deren stark puffernde Eigenschaften schon beleuchtet worden sind, teils mit einer leicht sterilisierbaren Eiweisslösung der *J. G. Farbenindustrie*, Elberfeld, der sogenannten A. O.-Lösung, die nach Angabe 19,2%

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. **258**, 287 (1920).

<sup>2)</sup> Vergl. C. **1924**, I, 1060.

Eiweiss enthält. Über das Titrationsergebnis dieser Lösung unterrichtet folgende Tabelle und Fig. 1.

Tabelle 1.

		HCl-Konzentration in 0,001-n.	p <sub>H</sub>
1	10 cm <sup>3</sup> A.O.-Eiweisslösung . . . . .	—	6,95
2	5 „ „ „ + 5 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O . . . . .	—	7,00
3	5 „ „ „ + 1 „ 0,01-n. HCl + 4 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	1	6,20
4	5 „ „ „ + 2 „ „ „ + 3 „ „	2	5,62
5	5 „ „ „ + 3 „ „ „ + 2 „ „	3	5,23
6	5 „ „ „ + 4 „ „ „ + 1 „ „	4	4,94
7	5 „ „ „ + 5 „ „ „	5	4,75
8	5 „ „ „ + 1 „ 0,1-n. „ + 4 „ „	10	3,62
9	5 „ „ „ + 2 „ „ „ + 3 „ „	20	2,47
10	5 „ „ „ + 3 „ „ „ + 2 „ „	30	2,11
11	5 „ „ „ + 4 „ „ „ + 1 „ „	40	1,69
12	5 „ „ „ + 5 „ „ „	50	1,58

T = 19°.

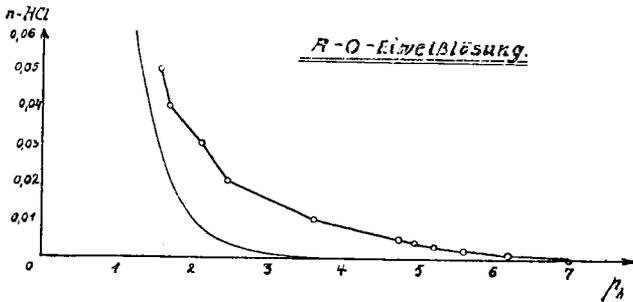


Fig. 1.

Es zeigt sich, dass der Lösung zwischen p<sub>H</sub>=1 und =7 nur eine recht geringe Pufferung zukommt. Trotzdem erschien sie brauchbar, weil einige Versuche ergaben, dass durch Erhitzen das p<sub>H</sub> nach der alkalischen Seite verschoben werden kann. So ergab eine im Verhältnis 1:10 verdünnte A. O.-Lösung, eine halbe Stunde auf 120° erhitzt in Jenaer-Glas, nach der Abkühlung p<sub>H</sub>=7,44 (20°).

Eine 0,2-proz. Atropinsulfat-Lösung, die elektrometrisch gemessen, ein p<sub>H</sub> von 6,21 besass, war nach dem Erhitzen auf 5,35 zurückgegangen. Eine gleiche Probe, der 1% dieser A. O.-Lösung zugesetzt war, ergab nach dem Erhitzen p<sub>H</sub>=6,30. Diese Befunde konnten in zahlreichen Parallelversuchen bestätigt werden. Eine ähnliche, aber schwächere Wirkung zeigte Glykokoll.

Folgende Tabelle gibt das Ergebnis einer derartigen Versuchsreihe wieder:

Tabelle 2.

		P <sub>H</sub>
1	5 cm <sup>3</sup> 0,2-proz. Atropinsulfatlösung . . . . .	6,21
2	5 „ „ „ „ erhitzt . . . . .	5,35
3	5 „ „ 0,4-proz. „ „ + 5 cm <sup>3</sup> A.O.-Lösung erhitzt . . . .	7,16
4	5 „ „ „ „ + 4 „ „ „ + 1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O erh.	6,97
5	5 „ „ „ „ + 3 „ „ „ + 2 „ „ „	6,97
6	5 „ „ „ „ + 2 „ „ „ + 3 „ „ „	6,94
7	5 „ „ „ „ + 1 „ „ „ + 4 „ „ „	6,73
8	5 „ „ „ „ + 0,5, „ „ „ + 4,5, „ „ „	6,67
9	5 „ „ „ „ + 5 „ Kuhmilch erhitzt . . . . .	6,52
10	5 „ „ „ „ + 4 „ „ „ + 1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O erhitzt	6,38
11	5 „ „ „ „ + 3 „ „ „ + 2 „ „ „	6,38
12	5 „ „ „ „ + 2 „ „ „ + 3 „ „ „	6,35
13	5 „ „ „ „ + 1 „ „ „ + 4 „ „ „	6,34
14	5 „ „ „ „ + 0,5, „ „ „ + 4,5, „ „ „	6,33

Probe 2 bis 14 wurden in Jenaer Glas eine halbe Stunde im Autoklaven bei 120° gehalten und nach dem Erkalten bei 18° elektrometrisch mittels Chinhydron gemessen. Es zeigte sich, dass schon verhältnismässig sehr geringe Konzentrationen der Kolloide genügen, um die durch die Hydrolyse bedingte Zunahme der Acidität auszugleichen, ja in den meisten Fällen sogar überzukompensieren. Weitere Studien in gleicher Richtung müssten die Möglichkeit einer praktischen Anwendung dieses Verfahrens erst noch klarstellen.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

### Pufferstudien V. Natriumfluorid

von Hans Moser.

(10. III. 27.)

In der letzten Zeit hat sich die Aufmerksamkeit der Forschung<sup>1) 2)</sup> in erhöhtem Masse dem früher so vernachlässigten Element Fluor zugewandt, angeregt wohl in erster Linie durch die starke Giftwirkung, für die neuerdings die Kasuistik reiche Beispiele erbracht hat. In seinem biologischen Verhalten weicht das Fluorion somit

<sup>1)</sup> Wieland und Kurtzahn, Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **97**, 498 (1923).

<sup>2)</sup> M. Honegger, Diss., Basel 1926.

von den übrigen Halogenen aufs stärkste ab; während insbesondere das Natriumchlorid „das“ physiologische Salz ist, ist sein Nachbar nach dem periodischen System, das Natriumfluorid, ein sehr starkes anorganisches Gift.

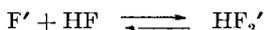
Physikalisch-chemisch findet das seinen Ausdruck darin, dass in der *Hofmeister*'schen Ionenreihe, der allgemeinsten biochemischen Charakterisierung der Salze, das Fluorion am entgegengesetzten Ende der Reihe steht als die andern Halogenionen, nämlich bei Sulfat und Oxalat, also zwei ausgesprochen giftigen Ionen.

Neuerdings hat sich auch die starke Wirksamkeit des Fluorions in seiner Bedeutung für den Muskelstoffwechsel zeigen lassen<sup>1)</sup>; namentlich *Embden* und seine Schüler haben seine Bedeutung für die Lactacidogen-synthese festgestellt<sup>2)</sup>. Es ist ja sicher auch kein Zufall, dass in neuesten Arbeiten das Fluorion zu Synthesen biologisch wichtiger Körper herangezogen wurde, z. B. bei der Totalsynthese der Gentiobiose<sup>3)</sup>. Wenn so die Stellung des Fluorions in der *Hofmeister*'schen Reihe, was seine pharmakologisch-toxikologische und katalytische Wirkung anlangt, berechtigt erscheint, so ist es doch auffallend, dass es bei den zweiwertigen Ionen seinen Platz findet und nicht bei den übrigen Halogenionen. Stehen doch sonst meist die Ionen gleicher Wertigkeit beisammen.

Die Forschung hat sich schon öfter mit der Frage beschäftigt, ob das Fluorion nicht als zweiwertiges Ion anzusprechen sei. Schon sein unlösliches Calciumsalz stellt es in Parallele zu dem zwei-basischen Sulfat und Oxalat. Auch andere Beobachtungen (Fluorwasserstoffsäure ist bei Zimmertemperatur flüssig; im Gaszustand sind Doppelmolekeln nachgewiesen u. a.) trennen es von den Halogenen. Während nun gewisse Erscheinungen, z. B. das kryoskopische Verhalten der Salze unzweifelhaft für eine binäre Ionenspaltung sprechen im Sinne der Gleichung:



ist auch anderseits vielfach angenommen worden, dass die ziemlich schwach dissoziierte Fluorwasserstoffsäure sich wie eine zweibasische Säure verhalte. Namentlich sind thermochemische Untersuchungen von *Thomson* und Leitfähigkeitsbestimmungen von *Bruni*, *Pellini* und *Pegoraro*<sup>4)</sup> von den Autoren in diesem Sinne gedeutet worden. Dem aber widersprachen Befunde von *Walden*, *Deussen* u. a. Die Verhältnisse sind dann geklärt worden durch eine *Theorie* von *H. Pick*<sup>5)</sup>, der annimmt, dass das Fluorion eine gewisse Tendenz zur Komplexbildung mit dem Neutralteil HF besitzt:



<sup>1)</sup> *Meyerhof* und *Suranyi*, Naturwissenschaften **14**, 678 (1926).

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **134**, 243 (1924); **141**, 181 (1924); Bioch. Z. **156**, 343 (1925).

<sup>3)</sup> *Helferich*, Naturwissenschaften **14**, 757 (1926).

<sup>4)</sup> Z. El. Ch. **13**, 621 (1907).

<sup>5)</sup> *Abegg's* Handbuch der anorgan. Chemie 1913, 4. Band, II. Abtlg., S. 36.

In seiner ausführlichen Darstellung des Fluors im *Abegg'schen* Handbuch<sup>1)</sup> hat *Kötz* gezeigt, dass alle bisherigen Beobachtungen mit dieser Auffassung gut übereinstimmen und dass man annehmen kann, dass die Fluorwasserstoffsäure schwach dissoziiert ist; in ihren wässrigen Lösungen kommen dann neben den H<sup>+</sup>- und F<sup>-</sup>-Ionen auch die HF<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen vor; und dadurch ist in den konzentrierteren Lösungen der schwach saure Charakter der Fluorwasserstoffsäure durch Komplex-(Hydrofluorid-)Bildung erheblich verstärkt.

Wir versuchten nun, für diese These neues Beweismaterial zu erbringen, zumal damit auch neues Licht auf die spezifisch biologischen Eigenschaften des Fluorions fallen kann.

Von pharmakologischer Seite ist nämlich bisher immer die Calcium-fällende Eigenschaft des Fluorions herangezogen worden. Insbesondere haben dies *Wieland* und *Kurtzahn* getan und darauf die ganze Giftwirkung zurückzuführen gesucht. Die toxikologischen Bedenken hiergegen hat schon *Honegger* hervorgehoben. Ob man aber berechtigt ist, das Natriumfluorid ohne weiteres dem Natriumoxalat zur Seite zu stellen, nur auf Grund ihres Verhaltens gegenüber Calciumsalzen, erschien mir zunächst zweifelhaft. Es lag daher nahe, über die Molekularkonstitution des Natriumfluorids mit unserer Methodik Versuche anzustellen. Von einer Untersuchung des Pufferungsvermögens konnte man eine Klärung in dieser Frage erwarten. Wenn nämlich das Fluorion zum Teil in Form von Autokomplexen vorliegt, dann müssen damit die Bedingungen eines typischen Puffer-systems gegeben sein.

Diesbezügliche Hinweise ergaben schon einige qualitative Untersuchungen. Ferrosulfat und Schwefelwasserstoff geben in verdünnter wässriger Lösung keine erkennbare Reaktion miteinander. Gibt man aber dazu eine verdünnte Natriumfluoridlösung, so fällt schwarzes Ferrosulfid aus.

Zinksulfat gibt mit Natriumfluorid in verdünnter Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der in verdünnten Alkalien und Säuren, z. T. auch in viel Wasser löslich ist; offenbar ist nicht Zinkfluorid, sondern Zinkhydroxyd, bezw. ein basisches Salz ausgefallen. (In konzentrierteren Lösungen entsteht dagegen überwiegend Zinkfluorid, ein körniger Niederschlag, der sich nicht in Essigsäure, wohl aber in 2-n. HCl und 2-n. NaOH löst).

Beide Beobachtungen sind nur zu erklären mit einer Basenwirkung des Natriumfluorids, die ihrerseits wieder nur durch die Annahme einer zweibasischen Fluorwasserstoffsäure möglich erscheint, bezw. durch seine Zusammensetzung als Salz einer starken Base mit einer schwachen Säure.

---

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **13**, 621 (1907).

Dass die Wasserstoffionenkonzentrations-Messung für die Deutung derartiger Probleme herangezogen werden kann, mag zunächst durch folgende Versuchsreihe gezeigt werden. Es ist schon lange bekannt, dass Casein-Calcium (Käse) in konzentrierter Natriumfluoridlösung zuerst aufquillt und dann kolloidal in Lösung geht. Es kommen nun zwei Möglichkeiten, dieses Phänomen zu erklären, in Betracht. Einerseits teilt das Natriumfluorid diese Eigenschaft mit ausgesprochen Calcium-fällenden Mitteln, wie den Oxalaten<sup>1)</sup>, andererseits könnte sie aber auch bedingt sein durch seine basischen Eigenschaften. Wegen ihres physiologisch-chemischen Interesses führe ich im folgenden die Ergebnisse meiner Versuche an, wenn sie auch nichts zur Aufklärung der Konstitution des Natriumfluorids beitragen.

1 gr nach *Hammarsten* gereinigtes freies Casein wurde in 25 gr gesättigter Natriumfluoridlösung aufgelöst. Über die  $p_H$ -Bestimmungen unterrichtet folgende

Tabelle 1.

		$p_H$
1	gesättigte Natriumfluoridlösung . . . . .	6,84
2	„ „ „ + 4% Casein . . . . .	6,22
3	Ultrafiltrat von 2 (kolloidfrei) . . . . .	6,87
4	„ -Rückstand . . . . .	6,28

Es ergibt sich bei der Auflösung des Caseins eine recht deutliche Säuerung (bei 5% Casein wurde  $p_H$  5,43 festgestellt); da aber das Ultrafiltrat wieder die gleiche Reaktion zeigt wie reine Natriumfluoridlösung, ist nicht anzunehmen, dass nicht filtrierbares Natriumcaseinat und filtrierbares saures  $NaHIF_2$  entstanden sind, weil sonst die Reaktion des Ultrafiltrats nach der sauren Seite zu verschoben sein müsste. Die Säuerung ist also durch das Casein bedingt und man wird im Sinne der oben diskutierten beiden Möglichkeiten schliessen müssen, dass die Löslichkeit des Calciumcaseinats im Natriumfluorid auf einer Reaktion zwischen Calciumion und Fluorion beruht, bei der dann lösliches Natriumcaseinat entsteht. Das Calcium-fällende Caseinanon wird also durch ein anderes Calcium-fällendes Mittel in Lösung gehalten.

Einige Titrationsversuche führten uns weiter. Folgende Tabelle und Fig. 1 vergleichen die Wasserstoffionenkonzentrationen von Natriumfluorid-Säure- bzw. Basengemischen mit den entsprechenden Werten von Natriumchlorid. Diese werden nur gebracht, weil nach der Aktivitätstheorie dem Natriumchlorid immerhin eine schwache Einwirkung zukommt. Dagegen müsste das Natriumfluorid eine

<sup>1)</sup> Casein löst sich nach *Robertson* (*J. Biol. Chem.* **2**, 338 (1906/07)) in 0,1-n. NaCl überhaupt nicht; in 3-proz. NaCl nur zu 0,0022% (*Abderhalden's* Handlexikon IV, 105).

Tabelle 2.

	cm <sup>3</sup> 0,5-n. Natriumfluorid bezw. Natriumchlorid + 5				cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O . . . . .				HCl-Konzentration in 0,001-n.	Natriumfluorid Ph 1	Natriumchlorid Ph 2
	+	2,5	„	0,01-n. HCl + 2,5 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	„	„	„	„			
1	5	„	„	„	„	„	„	„	—	6,22	5,90
2	5	„	„	+2,5	„	„	„	„	2,5	—	2,52
3	5	„	„	+5	„	„	„	„	5	5,37	2,28
4	5	„	„	+0,75	„	0,1-n	„	+4,25 H <sub>2</sub> O	7,5	5,00	2,05
5	5	„	„	+1,0	„	„	„	+4,0	10,0	4,83	1,92
6	5	„	„	+2,0	„	„	„	+3,0	20,0	4,45	1,66
7	5	„	„	+3,0	„	„	„	+2,0	30,0	4,26	1,55
8	5	„	„	+4,0	„	„	„	+1,0	40,0	3,98	1,47
9	5	„	„	+5,0	„	„	„	„	50,0	—	1,41
10	5	„	„	+0,6	n.	„	„	+4,4	60,0	3,65	1,37
11	5	„	„	+0,7	„	„	„	+4,3	70,0	3,55	1,35
12	5	„	„	+0,8	„	„	„	+4,2	80,0	3,47	1,32
13	5	„	„	+0,9	„	„	„	+4,1	90,0	3,39	1,28
14	5	„	„	+1,0	„	„	„	+4,0	100,0	3,35	1,21
15	2,2	„	„	+2	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	+0,2	0,1-n. NaOH	„	4,5	9,35	—
16	2,4	„	„	+2	„	+0,4	„	„	8,3	10,47	—
17	3,0	„	„	+2	„	+1,0	„	„	16,7	11,60	—
18	4,0	„	„	+2	„	+2,0	„	„	25,0	11,98	—
19	4,1	„	„	+2	„	+2,0	„	„	36,6	12,97	—
20	4,2	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,1-n. NaOH	47,6	12,47	—
21	4,3	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,2	58,2	12,60	—
22	4,4	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,3	68,2	12,68	—
23	4,5	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,4	77,8	12,72	—
24	4,6	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,5	87,0	12,75	—
25	4,7	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,6	95,7	12,81	—
26	4,8	„	„	+2	„	+2,0	„	+0,8	104,2	12,84	—

T im sauren Gebiet 20°; im alkalischen Gebiet 17,5°.

deutliche Pufferung zeigen, als Salz einer schwachen Säure mit einer starken Base, wie auch z. B. primäres und sekundäres Phosphat oder Natriumacetat und Essigsäure.

Die Tabelle und Fig. 1 zeigen eine sehr grosse Pufferungskapazität des Natriumfluorids im sauren Gebiete, dagegen keine im alkalischen. Die Kochsalzkurve ergibt erwartungsgemäss nur ganz geringe Verschiebungen gegenüber der reinen Salzsäurekurve. Damit ist erwiesen, dass in der Fluorwasserstoffsäure eine Puffersäure vorliegt; d. h. dass dem Natriumfluorid eine andere Konstitution zukommt als dem Natriumchlorid, was am leichtesten erklärt wird, wenn wir eine partielle Polymerisation der Molekel annehmen.

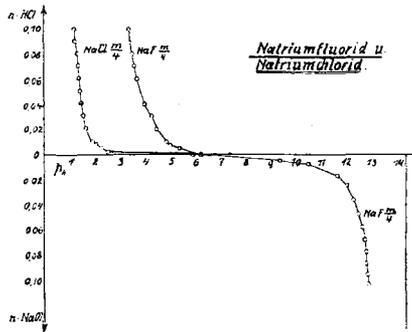
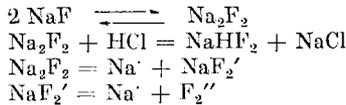


Fig. 1.

Das Ergebnis lässt sich in den Gleichungen ausdrücken:



Die damit festgestellte Pufferwirkung des Natriumfluorids haben wir mit der des sekundären Natriumphosphats zu vergleichen versucht. Untenstehende Tabelle gibt eine qualitative Übersicht dieser Verhältnisse.

Tabelle 3.

		p <sub>H</sub>
1	0,5-m. sekund. Natriumphosphat . .	8,71
2	0,5-m. Natriumfluorid . . . . .	6,99
3	1 und 2 zu gleichen Teilen gemischt.	8,07

Dass bei 3 überhaupt eine die Fehlergrenze überschreitende Verschiebung im p<sub>H</sub> eingetreten ist, beweist wieder die Pufferung des Natriumfluorids.

Quantitativ suchten wir diese Frage zu verfolgen, indem wir einerseits Natriumfluorid mit steigenden Mengen sekundären Natriumphosphats, andererseits Natriumphosphat mit Natriumfluorid in stei-

genden Mengen versetzt und jeweils die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration bestimmten. Dabei waren wir uns darüber klar, dass wir bei diesem Versuch mit einer erheblich grösseren Fehlergrenze zu rechnen hatten als bei den übrigen. Einerseits liegen die Werte zwischen  $p_H$  6,9 und 8,6, also nahe der Grenze der Brauchbarkeit des Chinhydrons, dann werden diesmal die Salzkonzentrationen erheblich variiert, so dass der „Salzfehler“ des Chinhydrons eine Rolle spielt, und schliesslich ist auch bei den ganz niederen Salzkonzentrationen der Einfluss der Eigenreaktion des Wassers, wie sie durch kleine Verunreinigungen bedingt ist, insbesondere aber auch der der Kohlensäure der Luft, nicht ohne Bedeutung. Wir durften also auf keinen sehr glatten Verlauf unserer Kurven rechnen; für unsere Zwecke hier ist aber die Genauigkeit eine ausreichende.

Tabelle 4.

		NaF-Konzentration in 0,001-m.	$p_H$
1	4 cm <sup>3</sup> 0.1-m. Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . . . . .	—	8,59
2	4 „ „ „ + 0,2 cm <sup>3</sup> 0.1-m. NaF . . . . .	4,8	8,57
3	4 „ „ „ + 0,4 „ „ „ . . . . .	9,1	8,55
4	4 „ „ „ + 1,4 „ „ „ . . . . .	25,9	8,50
5	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ . . . . .	33,3	8,45
6	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,1 cm <sup>3</sup> m. NaF	49,2	8,41
7	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,2 „ „ „	64,5	8,34
8	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,3 „ „ „	79,4	8,27
9	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,4 „ „ „	93,8	8,22
10	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,5 „ „ „	107,6	8,17
11	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,6 „ „ „	121,3	8,13
12	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,7 „ „ „	134,3	8,12
13	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,8 „ „ „	147,1	8,08
14	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 0,9 „ „ „	159,4	8,04
15	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,0 „ „ „	171,4	8,03
16	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,1 „ „ „	183,1	7,98
17	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,2 „ „ „	194,5	7,94
18	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,3 „ „ „	205,5	7,92
19	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,4 „ „ „	216,2	7,91
20	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,5 „ „ „	226,7	7,87
21	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,6 „ „ „	239,9	7,84
22	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,7 „ „ „	246,8	7,80
23	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,8 „ „ „	256,4	7,79
24	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 1,9 „ „ „	265,9	7,79
25	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 2,0 „ „ „	275,0	7,78
26	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 2,1 „ „ „	283,9	7,77
27	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 2,2 „ „ „	292,7	7,75
28	4 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 2,3 „ „ „	301,1	7,73

Tabelle 5.

		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Konzentration in m/1000	p <sub>H</sub>
1	5 cm <sup>3</sup> m. NaF + 5 cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	—	6,90
2	5 „ „ „ + 1 „ 0,02-m. Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 4 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	2	6,92
3	5 „ „ „ + 3 „ „ „ + 2 „ „	6	6,93
4	5 „ „ „ + 4 „ „ „ + 1 „ „	8	6,97
5	5 „ „ „ + 5 „ „ „	10	6,99
6	5 „ „ „ + 1,0 „ 0,2-m. „ + 4 „ „	20	7,17
7	5 „ „ „ + 2 „ „ „ + 3 „ „	40	7,39
8	5 „ „ „ + 3 „ „ „ + 2 „ „	60	7,59
9	5 „ „ „ + 4 „ „ „ + 1 „ „	80	7,68
10	5 „ „ „ + 5 „ „ „	100	7,80

T = 19<sup>o</sup>

In Tabelle 4 ist die Konzentration an Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> nicht streng konstant gehalten; da aber die übrigen Fehler der Bestimmung ziemlich gross sind, da ferner ein Vorversuch ergab, dass — wie zu erwarten — eine Verdünnung von 4 cm<sup>3</sup> Phosphat mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser keine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration ergab, so kann dieser Fehler vernachlässigt bleiben.

Die Kurven in der Figur 2 zeigen einen fast linearen Verlauf, zumal wenn man berücksichtigt, dass der Masstab der Ordinate ein viel grösserer ist als bei unseren übrigen Darstellungen. Wir können daraus den Schluss ziehen, dass die Pufferung des Natriumfluorids gegen Natriumphosphat nicht etwa mit der Bildung eines Phosphat-Fluorid-Komplexsalzes erklärt werden kann (dann müssten in der Kurve sich Maxima und Minima zeigen), sondern rein mit den Puffereigenschaften der zwei-basischen schwachen Säure H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

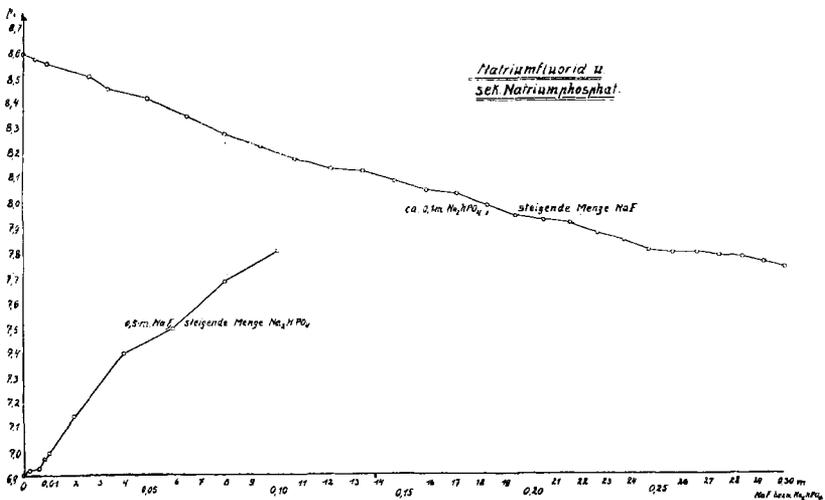


Fig. 2.

Kehren wir nun nochmals zu Tabelle 2 zurück! Auf Grund der Beobachtungen von *Deussen* und *Ostwald*<sup>1)</sup> lässt sich die Wasserstoffionenkonzentration in den verschiedenen Gemischen von Natriumfluorid und Fluorwasserstoffsäure für den ganzen Konzentrationsbereich rechnerisch ermitteln und damit zugleich feststellen, wieweit die experimentell beobachteten Tatsachen den theoretischen Werten entsprechen. Die Grundlage bildet die *Henderson'sche* Gleichung

$$h = k \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Salz}]};$$

die Konzentration ist 0,25-m.; da bei meiner Versuchsanordnung die freie Fluorwasserstoffsäure gebildet wurde durch Zugabe von Salzsäure zu Natriumfluorid, so musste die Konzentrationsabnahme des Natriumfluorids jeweils in Rechnung gezogen werden.

Wir haben unserer Berechnung nun einerseits zugrunde gelegt die wahre Dissoziationskonstante der Fluorwasserstoffsäure ( $k = 7,2 \times 10^{-4}$ ), wie sie bei unendlicher Verdünnung vorliegt (Tabelle 6, Spalte B), andererseits die Werte, die sich aus der *Ostwald-Deussen'schen* Kurve ergeben (Tabelle 6 A).

Tabelle 6.

	$\frac{[\text{HF}]}{[\text{NaF}]}$	A $k \times 10^3$	$p_{\text{H}}$ berechnet	B $k \times 10^3$	$p_{\text{H}}$ berechnet	$p_{\text{H}}$ gefunden
1	$\frac{0,005}{0,245}$			0,72	4,83	5,37
2	$\frac{0,0075}{0,2425}$			0,72	4,65	5,00
3	$\frac{0,01}{0,24}$			0,72	4,52	4,83
4	$\frac{0,02}{0,23}$	0,79	4,16	0,72	4,20	4,45
5	$\frac{0,03}{0,22}$			0,72	4,01	4,26
6	$\frac{0,04}{0,21}$	0,846	3,79	0,72	3,86	3,98
7	$\frac{0,06}{0,19}$	0,87	3,56	0,72	<b>3,64</b>	<b>3,65</b>
8	$\frac{0,07}{0,18}$			0,72	<b>3,55</b>	<b>3,55</b>
9	$\frac{0,08}{0,17}$	1,00	3,33	0,72	<b>3,47</b>	<b>3,47</b>
10	$\frac{0,09}{0,16}$			0,72	<b>3,39</b>	<b>3,39</b>
11	$\frac{0,1}{0,15}$	1,06	3,15	0,72	<b>3,32</b>	<b>3,35</b>

<sup>1)</sup> *Abegg's* Handbuch a. a. O.

Man sieht, dass für die letzten 5 Werte die Übereinstimmung eine ausgezeichnete wird, wenn man die Konstante starker Verdünnung (B) der Berechnung zugrunde legt. Die ersten Werte weichen aber ab, und zwar nach der alkalischen Seite. Es kann sich also nicht darum handeln, dass durch Komplexbildung eine stärkere Säure entstanden ist, der Grund muss vielmehr in folgendem liegen: In den ersten Proben ist die Konzentration an Natriumfluorid im Verhältnis zur Fluorwasserstoffsäure eine relativ hohe. Nun baut sich die Annahme von *H. Pick* darauf auf, dass eine Addition des Fluorions an die Fluorwasserstoffsäure stattfindet. Dasselbe kann wohl auch für die Salze gelten. Tatsächlich bildet Natriumfluorid mit den Fluoriden der meisten Elemente Doppelsalze z. B. mit  $MgF_2$ ,  $BeF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $CoF_2$ ,  $SnF_2$ ,  $SbF_3$ ,  $AlF_3$ ,  $FeF_3$ ,  $CrF_3$ ,  $MnF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $UF_4$  u. a.

Die Annahme einer Autokomplexbildung ist daher sehr nahelegend. Wenn also nach *Pick* für die Flussäure die folgende Gleichung 1 gilt, so würde für das Natriumfluorid entsprechend die Gleichung 2 gelten.

1. a)  $3 HF = H^+ + F^- + HF_2^- + H^+$  gesteigerte Säurung
- b)  $2 HF = HF_2^- + H^+$
2. a)  $3 NaF = Na^+ + F^- + NaF_2^- + Na^+$  gesteigerte Basizität
- b)  $2 NaF = NaF_2^- + Na^+$

In konzentrierteren Lösungen ist das Gleichgewicht nach rechts, in verdünnteren nach links verschoben, d. h. konzentrierte Fluorwasserstoffsäuren reagieren saurer als verdünnte, während es bei Natriumfluoridlösungen umgekehrt ist. Von dieser Tatsache kann man sich schon durch Verwendung eines Indikators (Rosolsäure) überzeugen. In den Lösungen, in denen Natriumfluorid überwiegt, muss die Basizität gesteigert sein durch Bildung des komplexen Ions  $NaF_2^-$ . Offenbar tritt in den ersten Proben mehr Fluorion an  $NaF$  als an  $HF$ , infolgedessen ist die Basizität mehr gesteigert als die Acidität.

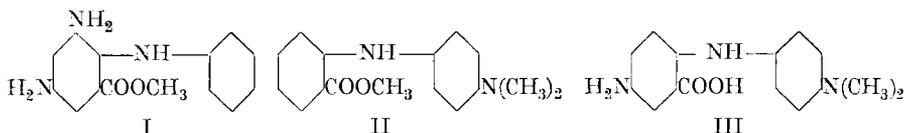
So ergeben diese Versuche eine schöne Bestätigung der Anschauungen von *Pick*. Berechnet man umgekehrt aus den Pufferungswerten die Dissoziationskonstante der Fluorwasserstoffsäure, so erhält man einen Wert, der mit dem auf anderen Wegen gefundenen gut übereinstimmt. Damit ergibt sich eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationskonstante aus der Pufferungskurve, was vielleicht nicht so sehr von allgemeinem Werte ist, aber in diesem Falle, wo durch Komplexbildung schwierige Verhältnisse vorliegen, eine willkommene experimentelle Bestätigung der aus anderen Verfahren erschlossenen Daten ist.

Es kann also auch hier die physikalisch-chemische Betrachtungsweise durch Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse einen Beitrag zur Klärung pharmakologisch-toxikologischer Fragen liefern. Insbesondere erscheint so auch die Kluft überbrückt, die wegen der Einreihung des Fluors zwischen zwei grossen Gesetzmässigkeiten der anorganischen Welt, dem periodischen System und der *Hofmeister'schen* Ionenreihe zu klaffen schien.

## Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique II<sup>1)</sup>

par Henri Goldstein et Marius Piolino<sup>2)</sup>.

(10. III. 27.)



*Ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-diphénylamine-2-carbonique (I).*

L'acide 4,6-dinitro-diphénylamine-2-carbonique s'obtient, d'après *Ullmann et Engi*<sup>3)</sup>, en condensant l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque avec l'aniline; l'acide dinitro est ensuite réduit par le sulfure d'ammonium<sup>4)</sup>. Pour la réduction, nous avons préféré employer le chlorure stanneux; le sel double d'étain de l'acide diamino cristallise; on traite à la façon ordinaire par l'hydrogène sulfuré et concentre le filtrat à petit volume: le dichlorhydrate cristallise par refroidissement en petites aiguilles presque incolores.

On dissout 5 gr. de dichlorhydrate de l'acide 4,6-diamino-diphénylamine-2-carbonique dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et fait passer pendant six heures un faible courant d'acide chlorhydrique en chauffant continuellement à l'ébullition, puis on concentre à petit volume: le dichlorhydrate de l'ester cristallise. La substance est dissoute dans l'eau et alcalinisée par l'ammoniaque en refroidissant; l'ester précipite; on le purifie par dissolution dans le benzène bouillant et addition d'éther de pétrole: quelques flocons foncés se déposent tout d'abord, puis après un repos de quelques heures, l'ester cristallise en fines paillettes agglomérées sous forme d'étoiles, facilement solubles dans le benzène, difficilement dans l'éther de pétrole; par recristallisation dans un grand volume de ce dernier dissolvant, on obtient un produit jaune clair, fondant à 133<sup>o</sup>.

0,1658 gr. subst. ont donné 24,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>(15<sup>o</sup>, 698 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 16,34%

Trouvé „ 16,35%

*Dérivé diacétylé.* On triture l'ester pendant dix minutes à température ordinaire avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre; après destruction de l'excès d'anhydride et précipitation par l'eau, on recristallise dans l'alcool méthy-

<sup>1)</sup> 1<sup>re</sup> communication: *Helv.* **9**, 765 (1926).

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de *M. Piolino*, Lausanne, 1927.

<sup>3)</sup> *A.* **366**, 83 (1909).

<sup>4)</sup> *l. c.*, p. 84.

lique. Fines aiguilles faiblement teintées en gris verdâtre, difficilement solubles dans le benzène, plus facilement dans l'alcool méthylique, et fondant à 226—227°.

8,750 mgr. subst. ont donné 0,960 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 733 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 12,32%

Trouvé „ 12,25%

*Ester méthylique de l'acide 4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique* (II).

L'acide 4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique a été préparé récemment par Tuttle<sup>1)</sup> en condensant l'acide o-chloro-benzoïque avec la p-amino-diméthylaniline en présence de cuivre catalytique (méthode d'Ullmann).

On estérifie comme précédemment par l'alcool méthylique et le gaz chlorhydrique, puis concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on reprend le résidu par l'alcool méthylique et alcalinise par l'ammoniaque en refroidissant; l'ester se dépose parfois sous forme huileuse, mais ne tarde pas à se solidifier; on complète la précipitation par addition d'eau et recristallise dans l'éther de pétrole. Cristaux jaune clair, fondant à 99—100°, très facilement solubles dans le benzène, plus difficilement dans l'alcool méthylique et l'éther de pétrole.

0,1812 gr. subst. ont donné 17,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 709 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 10,37%

Trouvé „ 10,72%

*Acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique* (III).

L'acide 4-nitro-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique s'obtient, d'après Tuttle<sup>2)</sup>, en condensant l'acide 5-nitro-2-chloro-benzoïque avec la p-amino-diméthylaniline en présence de poudre de cuivre. Il est avantageux de laisser cristalliser le *sel potassique*: belles paillettes brillantes, presque noires, à éclat métallique vert, poudre brun-rouge, peu solubles dans l'eau froide; en dissolvant ce sel dans l'eau bouillante et précipitant par l'acide acétique, on obtient directement un acide presque pur.

Pour la réduction, on délaie 10 gr. d'acide 4-nitro-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50%, ajoute une solution de 30 gr. de chlorure stanneux dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, et chauffe à l'ébullition; après dissolution complète, on concentre à petit volume; le sel double d'étain cristallise par refroidissement; on le dissout dans l'eau chaude, précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et concentre le filtrat à petit volume; après quelques heures de repos à température ordinaire, le dichlorhydrate de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique cristallise: fines aiguilles incolores, enchevêtrées, très facilement solubles

<sup>1)</sup> Am. Soc. **45**, 1910 (1923).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **45**, 1911 (1923).

dans l'eau froide. En traitant la solution aqueuse du dichlorhydrate par l'acétate de sodium, on obtient un précipité incolore d'acide libre, fondant à 208° en se décomposant, insoluble dans l'eau, très difficilement soluble dans l'alcool et le benzène; nous l'avons analysé sans purification ultérieure:

0,1080 gr. subst. ont donné 14,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 715 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 15,50%  
 Trouvé „ 14,92%

*Ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique.*

On traite le dichlorhydrate de l'acide III par l'alcool méthylique et le gaz chlorhydrique, comme précédemment; après concentration au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, le dichlorhydrate de l'ester cristallise; on le dissout dans l'eau et alcalinise par l'ammoniaque en refroidissant avec de l'eau glacée; on obtient ainsi l'ester libre, qu'on recristallise dans l'éther de pétrole. Cristaux jaune citron (longues aiguilles ou paillettes), fondant à 111°, facilement solubles dans le benzène et l'alcool méthylique, plus difficilement dans l'éther de pétrole.

0,1458 gr. subst. ont donné 19,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 711 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 14,74%  
 Trouvé „ 14,76%

*Dérivé acétylé.* Obtenu par acétylation à froid au moyen d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Après recristallisation dans l'alcool méthylique, la substance forme de longues et fines aiguilles, légèrement jaune verdâtre, fondant à 219°.

0,1665 gr. subst. ont donné 20,15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 702,5 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 12,84%  
 Trouvé „ 13,08%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

**Synthèses dans la classe des carbazines II**

par **Henri Goldstein** et **Marius Piolino**<sup>1)</sup>.

(10. III. 27.)

Dans une première communication<sup>2)</sup>, nous avons montré que la synthèse de la diphényl-dihydro-acridine (ou diphényl-carbazine), décrite par *Baeyer*, *Villiger* et *Bassett*<sup>3)</sup>, est susceptible d'être généralisée: en remplaçant, dans cette synthèse, le phényl-anthranilate

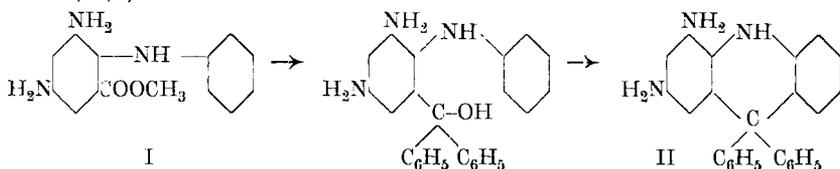
<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de *M. Piolino*, Lausanne 1927.

<sup>2)</sup> *Goldstein* et *Rodel*, *Helv.* **9**, 772 (1926).

<sup>3)</sup> *B.* **37**, 3202 (1904).

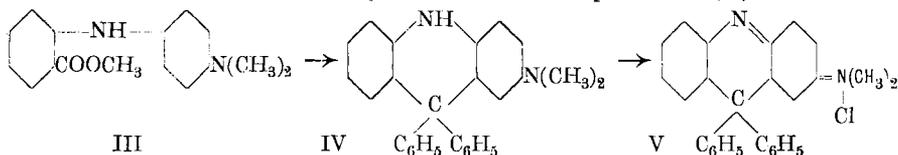
de méthyle par ses dérivés aminés, nous avons obtenu les amino-diphényl-carbazines correspondantes. Cette méthode permettait de prévoir de nombreuses applications; nous l'avons étendue à quelques cas nouveaux, qui sont l'objet de la présente communication.

En traitant l'ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-diphénylamine-2-carbonique (I)<sup>1)</sup> par le bromure de phénylmagnésium, on obtient le dérivé correspondant de l'o-anilino-triphényl-carbinol, qui se cyclise facilement en fournissant la 2,4-diamino-diphényl-carbazine (II)<sup>2)</sup>:

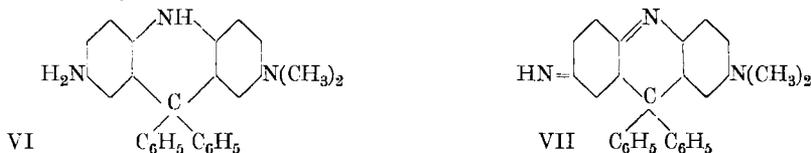


Ce dérivé avait été préparé précédemment par *Kehrmann, Ramm* et *Schmajewski*<sup>3)</sup> par une voie tout à fait différente; la comparaison des deux produits prouva leur identité complète.

D'une façon analogue, l'ester méthylique de l'acide 4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique (III) a été transformé en 2-diméthylamino-diphényl-carbazine (IV); cette substance fournit par oxydation le dérivé diméthylimonium correspondant (V):



Finalement, l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique permet d'obtenir la 2-diméthylamino-7-amino-diphényl-carbazine (VI), fournissant par oxydation la matière colorante correspondante, la 2-diméthylamino-diphényl-carbazime (7) (VII):



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 2,4-Diamino-diphényl-carbazine (II).

On prépare selon la méthode usuelle une solution de bromure de phénylmagnésium au moyen de 1,2 gr. de bromobenzène, 5 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Pour la préparation des esters mentionnés dans le présent travail, voir la communication précédente.

<sup>2)</sup> Pour la numérotation des substituants, voir *Helv.* **2**, 385 (1919).

<sup>3)</sup> *Helv.* **4**, 543 (1921).

d'éther anhydre et 0,2 gr. de magnésium, puis on ajoute en refroidissant une solution benzénique concentrée de 0,2 gr. d'ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-diphénylamine-2-carbonique. Le mélange, d'où se dépose un précipité brun, est chauffé trois heures et demie à l'ébullition, puis versé dans de l'acide chlorhydrique dilué; on concentre fortement la solution et ajoute un volume égal d'acide chlorhydrique concentré. Le dichlorhydrate de la 2,4-diamino-diphényl-carbazine se dépose sous forme de cristaux incolores.

Afin de caractériser ce dérivé, nous l'avons dissous dans l'alcool bouillant et oxydé à froid par le chlorure ferrique; après dilution avec un grand volume d'eau, saturation par le chlorure de sodium et élimination de l'alcool par un courant d'air, nous avons obtenu un précipité de chlorhydrate de 4-amino-diphényl-carbazime(2) identique au produit décrit par *Kehrmann, Ramm et Schmajewski*<sup>1)</sup>: substance brun foncé, très difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante avec une nuance rouge-brun; l'acide sulfurique concentré fournit une solution bleu foncé, qui par dilution progressive se décolore presque complètement, puis devient violet rougeâtre; avec l'anhydride acétique, on obtient une solution rouge, virant au jaune par ébullition.

#### 2-Diméthylamino-diphényl-carbazine (IV).

Une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée au moyen de 4,8 gr. de bromobenzène, 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et 0,75 gr. de magnésium, est additionnée de 1,35 gr. d'ester méthylique de l'acide 4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique dissous dans la quantité suffisante d'éther; on chauffe au reflux pendant deux heures et demie, verse le mélange dans un excès d'acide chlorhydrique dilué et entraîne les produits volatils à la vapeur d'eau; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique concentré, qui précipite le chlorhydrate de la carbazine; on purifie par dissolution dans l'alcool bouillant et addition d'acide chlorhydrique dilué.

Le *chlorhydrate* ainsi obtenu est une poudre cristalline incolore, fondant avec décomposition vers 295<sup>0</sup>, difficilement soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool; en solution, la substance s'oxyde à l'air et à la lumière avec formation d'un dérivé quinhydronique de couleur verte (voir ci-dessous).

0,1428 gr. subst. ont donné 8,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>0</sup>, 704,5 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> · HCl Calculé N 6,79%

Trouvé „ 6,60%

#### Sels de C-diphényl-N-diméthyl-carbazimonium (V).

On dissout 0,5 gr. de chlorhydrate ci-dessus dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant, refroidit soigneusement, et ajoute un excès d'une solution

<sup>1)</sup> l. c.

concentrée de chlorure ferrique; le mélange se colore en vert intense, par suite de la formation du composé quinhydronique; on dilue alors avec 350 cm<sup>3</sup> d'eau en refroidissant: la nuance de la solution vire à l'orange; il s'agit du chlorhydrate holoquinoidique, extrêmement soluble dans l'eau; par addition d'acide perchlorique, on précipite le perchlorate correspondant, sous forme de flocons orange jaunâtre.

Le *perchlorate* est un solide jaune orange, qui déflagre par chauffage; il est facilement soluble dans l'alcool avec une nuance *jaune d'or*, difficilement dans l'eau froide avec la même nuance et se décompose par ébullition; avec l'acide acétique glacial, on obtient une solution jaune, virant au vert par ébullition (décomposition); l'acide sulfurique concentré fournit un disel *rouge violacé*, régénérant par addition d'eau le monosel jaune d'or; en traitant la solution alcoolique par l'ammoniaque et précipitant par l'eau, on obtient un produit de décomposition verdâtre, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance bleue. Ce perchlorate est d'ailleurs très peu stable: il se décompose peu à peu à température ordinaire, la nuance jaune orange du produit fraîchement préparé virant au vert olive taché de rouge, tandis qu'une odeur de formaldéhyde se manifeste; le produit de décomposition se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue ou verte.

En raison du peu de stabilité du perchlorate de N-diméthyl-carbazimonium, il ne nous a pas été possible de le sécher à poids constant et nous avons dû renoncer à son analyse. Sa constitution nous paraît pourtant suffisamment établie par sa synthèse et par l'analogie frappante de ses propriétés avec celles du dérivé non méthylé correspondant, décrit par *Kehrmann* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>.

#### 2-Diméthylamino-7-amino-diphényl-carbazine (VI).

On prépare une solution de bromure de phénylmagnésium au moyen de 6,2 gr. de bromobenzène, 10 cm<sup>3</sup> d'éther et 1,0 gr. de magnésium et introduit en refroidissant 1,0 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique dissous dans 6 cm<sup>3</sup> de benzène; le mélange, intensément coloré en brun-rouge, est chauffé à l'ébullition pendant deux heures et demie, puis versé immédiatement dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n.); par concentration à petit volume, on obtient un dépôt, parfois résineux, mais se solidifiant par refroidissement; il s'agit du dichlorhydrate de la carbazine, incolore à l'état pur.

*Dérivé acétylé.* On broie le dichlorhydrate avec un excès d'anhydride acétique et d'acétate de sodium anhydre pendant 15 minutes à température ordinaire; après destruction de l'excès d'anhydride et précipitation par addition d'eau, on recristallise dans l'alcool

<sup>1)</sup> Helv. 2, 386 (1919); voir aussi Helv. 9, 775 (1926).

dilué. Substance incolore, fondant à 222°, très soluble dans le benzène et l'alcool.

5,845 mgr. subst. ont donné 0,500 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 735 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub> Calculé N 9,70%

Trouvé „ 9,64%

*2-Diméthylamino-diphényl-carbazime (7) (VII).*

Le dichlorhydrate de 2-diméthylamino-7-amino-diphényl-carbazine obtenu à partir de 1,0 gr. d'ester (voir ci-dessus) est dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et oxydé après refroidissement par un excès de chlorure ferrique (environ 2,4 gr. FeCl<sub>3</sub>); la solution se colore en vert intense et la matière colorante se dépose; on complète la précipitation en saturant avec du chlorure de sodium, essore, lave avec une solution saturée de sel, puis avec un peu d'eau. Le *chlorhydrate* ainsi obtenu est bleu très foncé à reflets de cuivre; à l'état sec, il est vert; il est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, avec une nuance vert légèrement bleuâtre.

Pour isoler et purifier la *base* correspondante, on broie le chlorhydrate avec de l'eau froide additionnée d'ammoniaque et extrait par un grand volume de benzène; la solution benzénique rouge rubis, présentant une intense fluorescence orange, est filtrée, puis extraite à son tour par l'acide acétique dilué (n.); on filtre la solution d'acétate vert bleuâtre et précipite la base par le carbonate de sodium; on lave à l'eau faiblement ammoniacale et sèche dans le vide.

9,280 mgr. subst. ont donné 0,858 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 734 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 10,77%

Trouvé „ 10,40%

La base est une substance *violette* à reflets cuivrés, soluble dans l'éther anhydre avec une nuance *orange rougeâtre* et une intense fluorescence jaunâtre; l'addition d'une petite quantité d'eau à la solution étherée provoque un approfondissement de la nuance jusqu'au rouge; avec l'alcool, on obtient une solution *violette*, se transformant en chlorhydrate *vert* légèrement bleuâtre par addition d'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique concentré fournit une coloration *brun-orange*, virant au vert par dilution avec de l'eau; les solutions étherées et benzéniques traitées par l'acide acétique, même très dilué, lui abandonnent entièrement la matière colorante. Toutes les nuances observées sont, conformément à la loi générale, nettement plus profondes que celles du dérivé non méthylé correspondant<sup>1)</sup> (action approfondissante des groupes „méthyle“).

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> *Kehrmann, Goldstein et Tschudi, Helv. 2, 389 (1919); voir aussi Helv. 9, 775 (1926).*

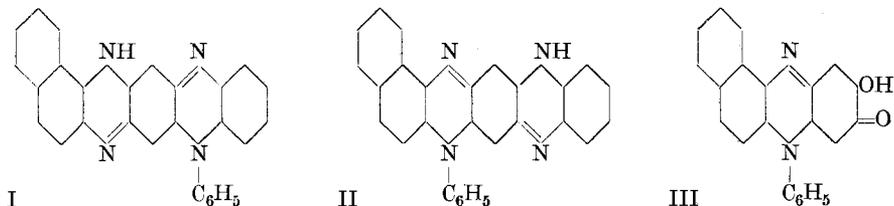
## Sur quelques fluorindines dérivées de la naphthaline<sup>1)</sup>

par F. Kehrman et Roger Logoz

(14. III. 27.)

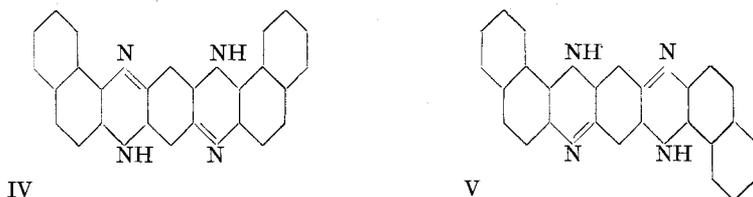
Les recherches, dont la description va suivre, sont la continuation de celles, communiquées récemment dans ce journal par l'un de nous et J. A. Schedler<sup>2)</sup>.

Ces auteurs ont préparé et décrit une série de naphthofluorindines, obtenues en condensant la dioxy-naphthophénazine-2,3 avec différentes o-diamines simples et alcoylées à l'azote. Les fluorindines obtenues avec les ortho-diamines alcoylées contiennent toutes un phényle fixé à l'azote lié au groupe „benzo“ (form. I), tandis que leurs isomères phénylés dans la partie naphthalénique (form. II) faisaient défaut.



Nous avons comblé cette lacune, en utilisant l'oxy-isorosindone de la formule III, obtenue par condensation de la dioxy-benzoquinone symétrique avec la phényl-o-naphthylène-diamine<sup>3)</sup>. L'analyse de cette oxy-isorosindone n'ayant pas été faite par les auteurs précités, nous l'avons effectuée à cette occasion.

L'un de nous et Schedler<sup>4)</sup> avaient déjà remarqué, que la dinaphthofluorindine, qu'ils ont obtenue en condensant la 2,3-dioxy-naphthophénazine avec l'o-naphthylène-diamine et qui répond à l'une des deux formules suivantes



s'oxyde, sous forme de base libre, très vite à l'air. L'analyse et l'étude des propriétés du produit d'oxydation ont maintenant prouvé, qu'il

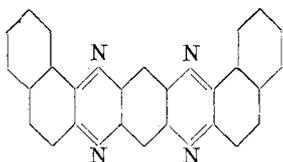
<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de M. R. Logoz, Lausanne 1925.

<sup>2)</sup> Helv. **8**, 3 (1925).

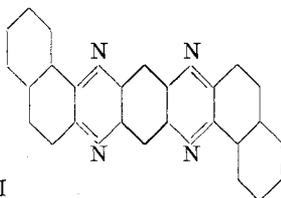
<sup>3)</sup> B. **39**, 3810 (1906); **40**, 1234 (1907).

<sup>4)</sup> l. c.

s'agit là d'une benzo-dinaphthazine, pour laquelle il reste à choisir entre les deux formules

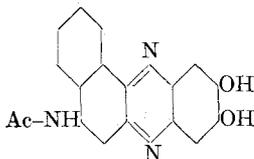


VI



VII

Nous avons finalement utilisé la 6-acétamino-dioxy-naphtho-phénazine (form. VIII) décrite par l'un de nous et *Ibrahim Safar*<sup>1)</sup> pour la synthèse de quelques nouvelles fluorindines, qui sont décrites dans la partie expérimentale.



VIII

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*2-Oxy-isorosindone* (form. III).

0,6 gr. de dioxyquinone sont dissous dans 70 cm<sup>3</sup> d'eau et quelques gouttes de soude caustique, puis acidulés avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue est versée dans une solution filtrée de 1 gr. de chlorhydrate de phényl-o-naphthylène-diamine dans 900 cm<sup>3</sup> d'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qui empêche l'hydrolyse de ce dernier sel. Au bout de quelques heures de repos à la température ambiante, le corps cristallise en fines aiguilles brunâtres, qui sont filtrées, lavées et séchées. Recristallisée dans un mélange d'alcool et de benzène la substance a donné deux sortes de cristaux, des paillettes *foncées à éclat métallique* et des aiguilles *rouge-sang*. Ces dernières contenaient du benzène de cristallisation. Pour l'analyse, la substance pulvérisée a été séchée à 110°.

$C_{22}H_{14}O_2N_2$  Calculé N 8,28%  
 Trouvé „ 8,32%

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le benzène en *orange*. Ces solutions montrent une faible fluorescence *rouge-cinabre*. La solution *violet-rougeâtre* dans l'acide sulfurique concentré devient d'abord *orange*, puis *jaune*, lorsqu'on ajoute graduellement de l'eau. Sublime vers 240° et se décompose à partir de 287°.

*N-Phényl-naphtho-phénofluorindine* (form. II).

1 gr. d'oxy-isorosindone, 1,6 gr. de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine et 12 gr. d'acide benzoïque sont fondus dans une éprouvette

<sup>1)</sup> Helv. 8, 674 (1925).

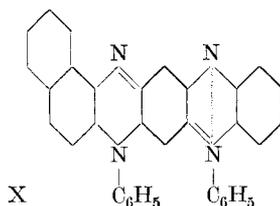
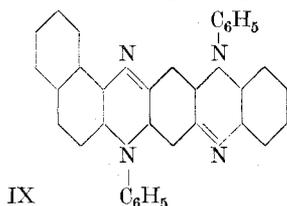
large, puis chauffés un moment à l'ébullition. A la solution *bleu-intense*, on ajoute avec précaution et progressivement de l'alcool et verse le mélange dans un petit ballon. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentrée, refroidit en plongeant le ballon dans l'eau froide, filtre le précipité *brun* cristallin de la base, lave à l'alcool et pour finir avec de l'eau chaude. Après recristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, on obtient de petites aiguilles *violet-foncé à éclat métallique*, insolubles dans l'eau et l'alcool froids, solubles dans le benzène en *rouge-violacé* avec superbe fluorescence *vermillon*.

L'analyse de la base, séchée à 110°, a donné:

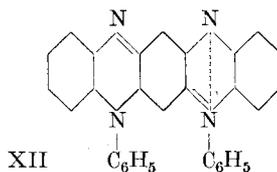
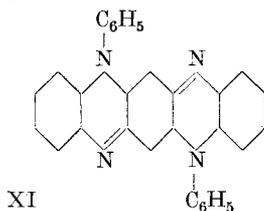
$C_{28}H_{18}N_4$  Calculé N 13,65%  
 Trouvé „ 13,91%

L'acide sulfurique concentré dissout en *vert-bleuâtre*, teinte qui passe au *bleu* par dilution progressive avec de l'eau. Le *chlorhydrate*, petites aiguilles à éclat métallique cuivré, se dissout dans l'alcool en *bleu* avec fluorescence *rouge*; celle-ci disparaît par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique.

*N-Diphényl-naphtho-phénofluorindine* (form. IX) et *N-Diphényl-iso-naphtho-phénofluorindine* (form. X).



En condensant l'o-amino-diphénylamine avec son produit d'oxydation, identique avec l'anilino-aposafranine, *Kehrmann* et *Burgin*<sup>1)</sup> ont obtenu à côté de la diphényl-fluorindine symétrique, colorée en *rouge* (form. XI), un isomère de couleur *verte*, auquel ces auteurs ont assigné la formule XII.



Deux isomères tout à fait semblables, l'un *rouge-violacé*, l'autre *vert-olive*, sont obtenus, lorsqu'on condense l'oxy-isorosindone avec l'o-amino-diphénylamine. Le dérivé „iso“ est ici le produit principal de la réaction.

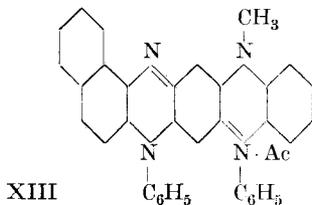
<sup>1)</sup> B. 29, 1820 (1896).

1 gr. d'oxy-isorosindone et 1,5 gr. de chlorhydrate d'o-amino-diphénylamine sont chauffés avec 12 gr. d'acide benzoïque et traités par l'alcool et l'ammoniaque selon le procédé décrit plus haut. Le précipité, qui contient les deux bases, est séché dans l'exsiccateur et extrait à froid par le benzène, qui dissout surtout l'isomère rouge en se colorant en *violet-rougeâtre*. L'extrait possède une forte fluorescence *rouge-vermillon*, mais la quantité de la substance fluorescente est tellement faible, que nous n'avons pu en obtenir assez pour en faire une analyse. Après concentration suffisante de l'extrait benzénique, il se dépose de petits cristaux *bleu-foncé* à éclat métallique *verdâtre*. Leur solution benzénique est *violet-rougeâtre* et possède une très belle fluorescence *rouge-foncé*. L'acide sulfurique concentré dissout en *vert-bleuâtre* un peu terne, qui devient plus bleu par dilution avec l'eau. Notre conclusion, qu'il s'agit ici d'un isomère du produit principal *vert*, ne se base que sur l'analogie avec le cas étudié antérieurement par l'un de nous et *Burgin*. La base *verte* obtenue comme *résidu*, peu soluble dans le benzène bouillant en *vert-jaunâtre*, forme de petits cristaux *vert-olive* foncé à faible éclat métallique bleuâtre. Avec l'acide chlorhydrique, elle forme un *chlorhydrate bleu-foncé* à reflets métalliques cuivrés soluble dans l'alcool en *bleu*; il a pu être recristallisé dans ce solvant. La base pure a été préparée en décomposant la solution alcoolique de ce chlorhydrate par l'ammoniaque. Séchée à 110° elle a fourni à l'analyse les chiffres suivants:

$C_{34}H_{22}N_4$	Calculé C	83,95	H	4,53	N	11,52%
	Trouvé „	83,88	„	4,48	„	11,88%

La solution dans l'acide sulfurique concentré est *verte* et vire au *bleu-verdâtre* après dilution avec de l'eau. Aucune des solutions de cette substance ne possède une fluorescence visible dans les conditions ordinaires.

*N-Méthyl-iso-diphényl-naphtho-phénofluorindinium* (form. XIII).



0,7 gr. de la base verte bien séchée sont chauffés avec du sulfate de méthyle fraîchement distillé quelque temps au bain-marie et finalement un moment jusqu'à 140° On laisse refroidir lentement, ajoute de l'eau et chauffe, afin de décomposer l'excès de sulfate de méthyle, filtre la solution aqueuse *bleu-intense* et précipite le filtrat avec de l'acide chloroplatinique. Le *chloroplatinate* forme un précipité cristallin *bleu très foncé* à éclat métallique.

$C_{70}H_{50}N_8Cl_6Pt$	Calculé Pt	13,82%
	Trouvé „	14,24%

Le *chlorhydrate*, petits cristaux *presque noirs*, est peu soluble dans l'eau en *bleu*, mais très soluble dans l'alcool.

*Dinaphtho-fluorindine* (form. IV ou V) et *benzo-dinaphthazine* (form. VI ou VII).

Comme l'ont déjà démontré l'un de nous et *Schedler*<sup>1)</sup>, la dinaphtho-fluorindine s'oxyde vite au contact de l'air, tandis que ses sels sont relativement stables.

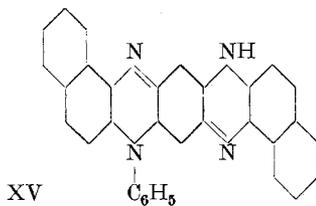
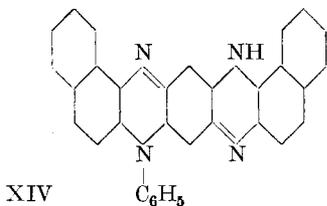
Nous avons préparé tout d'abord le *chlorhydrate* en ajoutant quelques cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique conc. à la solution alcoolique de la masse fondue (dioxynaphtho-phénazine, 1,2-naphthylène-diamine et acide benzoïque). Il se dépose sous forme d'un précipité cristallin *vert foncé* qui a été recristallisé dans l'acide acétique à 80°.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la suspension de ce sel dans l'alcool, on obtient d'abord un précipité *violet* à éclat métallique de la fluorindine; celle-ci ne tarde pas à se modifier rapidement au contact de l'air, en se transformant en une poudre *brun-rouge*. Nous l'avons filtrée, séchée et extraite au Soxhlet par du benzène. Cette solution dépose des cristaux microscopiques *brun-rougâtre*, qui, séchés à 110°, ont donné:

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>    Calculé N 14,65%  
                   Trouvé „ 14,61%

En traitant la suspension alcoolique chaude de cette substance par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, elle se retransforme rapidement en dinaphtho-fluorindine. Cette réaction et l'analyse prouvent suffisamment qu'il s'agit là d'une benzo-dinaphthazine (form. VI ou VII), ainsi que l'un de nous et *Schedler* l'avaient déjà supposé.

*Phényl-dinaphtho-fluorindine* (form. XIV ou XV).



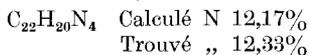
La théorie prévoit la formation de ces deux isomères lorsqu'on condense l'oxy-isorosindone avec la 1,2-naphthylènediamine, mais là non plus nous n'avons pu constater que le produit obtenu fût un mélange de deux substances différentes.

La réaction se fait très rapidement au moyen du sulfate de la diamine, en prenant 2 gr. de celui-ci pour 1 gr. d'oxy-isorosindone et 10 gr. d'acide benzoïque. En chauffant à l'ébullition le mélange se colore

<sup>1)</sup> Helv. 8, 5 (1925).

rapidement en *vert-bleuâtre*. En ajoutant de l'alcool le sulfate de la nouvelle fluorindine précipite sous forme d'une poudre cristalline très fine, insoluble à froid dans ce solvant. Il est filtré, lavé à l'alcool froid, puis mis en suspension dans celui-ci, chauffé et additionné d'ammoniac, qui met la base en liberté. Celle-ci reste tout d'abord dissoute, en colorant la solution en *violet-rougeâtre* avec fluorescence *rouge*. On ajoute de l'eau et chauffe au bain-marie. A mesure que l'alcool s'en va, la base cristallise.

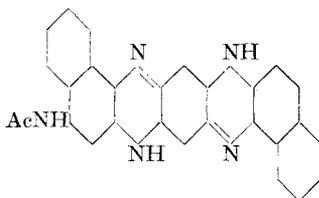
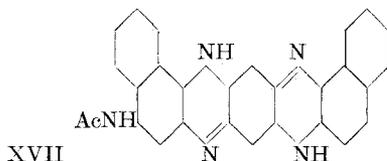
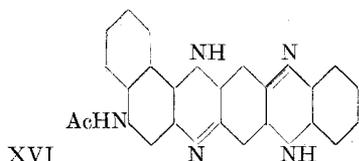
Pour l'analyse elle a dû être séchée dans le vide, étant assez oxydable lorsqu'elle est chauffée à l'air.



Base très faible, peu soluble dans l'alcool et le benzène en rouge-violacé avec fluorescence *rouge*. Le chlorhydrate, que l'on obtient facilement, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la suspension alcoolique de la base, forme de petits cristaux *vert-bleuâtre foncé*, hydrolysables par l'eau. L'acide sulfurique conc. dissout ces sels avec une couleur *noir d'encre*.

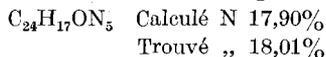
On obtient la même fluorindine en condensant la 2,3-dioxy-naphthophénazine avec le chlorhydrate de phényl-o-naphthylènediamine, mais cette condensation se fait lentement et difficilement et le rendement laisse beaucoup à désirer.

6-Acétamino-naphtho-phénofluorindine (form. XVI).



1 gr. de 6-acétamino-2,3-dioxy-naphtho-phénazine (form. VIII), 1 gr. de chlorhydrate d'o-phénylènediamine et 10 gr. d'acide benzoïque sont chauffés à l'ébullition. La masse se colore rapidement en *bleu* et la réaction est terminée en moins d'une minute. A la solution alcoolique du produit de réaction on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, ce qui précipite le chlorhydrate, qui est filtré et recristallisé dans l'alcool. Ainsi purifié il forme de petits cristaux *bleus* à éclat métallique *violacé*. La solution alcoolique est *bleue*. Une légère fluorescence *rouge*, qui disparaît avec une trace d'acide chlorhydrique,

indique une faible dissociation. L'ammoniaque précipite la base en cristaux microscopiques de couleur *violet-foncé* à éclat métallique cuivré. La solution alcoolique est *rouge-violacé* et possède une superbe fluorescence *rouge-vermillon*. Elle s'oxyde assez vite à l'air en se transformant en azine et a dû être séchée dans le vide pour l'analyse.

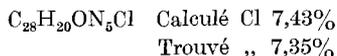


Sa solution dans l'acide sulfurique conc. est *bleu-foncé* tirant sur le *vert* en couche mince. En ajoutant de l'eau, le sulfate précipite quantitativement en flocons *bleu-foncé*.

En chauffant pendant quelque temps sa solution alcoolique, acidulée par de l'acide chlorhydrique, à l'ébullition et en la concentrant finalement, le groupe acétamino est saponifié et le nouveau *chlorhydrate* cristallise en petites aiguilles *bleu-foncé* à éclat cuivré, assez solubles en *bleu* dans l'eau chaude. L'ammoniaque précipite la *base* en flocons *violet*, solubles dans l'alcool en *rouge-violacé* avec fluorescence *rouge*. Elle se transforme assez vite, surtout si l'on agite à l'air en présence d'un peu d'éther, en s'oxydant en dérivé azinique *rouge-brun*.

#### 6-Acétamino-dinaphtho-fluorindine (form. XVII ou XVIII).

Ici aussi la théorie prévoit la formation de deux isomères, tandis que la fluorindine obtenue par nous semble être homogène. Son chlorhydrate se forme très vite et cristallise déjà quand on porte à l'ébullition le mélange d'un gr. d'acétamino-dioxy-naphthophénazine, 1,5 gr. de chlorhydrate d'o-naphthylènediamine et 10 gr. d'acide benzoïque. Durée de la condensation moins d'une minute. Après avoir dilué la masse fondue avec de l'alcool et filtré à la trompe, ce sel se présente à l'état de petits grains de couleur *noir-violacé* à faible éclat métallique, peu soluble dans l'alcool froid, davantage à chaud en *bleu pur*. Il a été recristallisé dans l'acide acétique à 80% et séché pour l'analyse dans le vide sur de la chaux sodée.



La *base* est *violet-bleuâtre*. Les solutions alcobliques et benzéniques s'oxydent rapidement à l'air en se transformant en dérivé azinique *rouge-brun*.

L'acide sulfurique conc. donne une solution *vert-malachite*, qui, versée dans l'eau glacée, abandonne un sulfate insoluble en flocons *bleu-verdâtre foncé*.

Lausanne, 9 mars 1927, Laboratoire organique de l'Université.

## Untersuchungen über den Kork I

von Fritz Zetzsche und Gustav Rosenthal.

(21. III. 27.)

Dass die Korksicht von *Quercus suber* keine chemisch einheitliche Substanz ist, haben bereits jene Forscher gezeigt, die sich erstmals mit ihr abgaben. Eine Übersicht über die bisher bekannt gewordenen Tatsachen soll jedoch hier nicht ausführlich gegeben werden, da sie a. a. O. vorzüglich zusammengestellt und verwertet sind<sup>1)</sup>. Trotz der Bemühungen zahlreicher Forscher, deren Reihe mit *Brugnatelli* im Jahre 1787 beginnt, sind doch unsere Kenntnisse vom Kork recht lückenhaft geblieben, so dass wir über die Natur der eigentlichen Korksubstanz, die durch ihre Unlöslichkeit, schlechte Wärmeleitfähigkeit und Elastizität die weitgehende technische Verwertung dieses Naturproduktes ermöglicht, und die *Chevreul*<sup>2)</sup> und *von Höhnel* Suberin genannt haben, noch wenig aussagen können. Doch lassen sich die Ergebnisse, die die Korkchemie bisher gezeitigt hat, kurz folgendermassen zusammenfassen. Der Kork<sup>3)</sup> enthält:

1. Substanzen, die durch Lösungsmittel entfernt werden können.

a) Wasser entzieht ihm nach den Angaben der Literatur 20—30% seines ursprünglichen Gewichtes. Eine nähere Beschreibung dieser Substanzen steht noch aus<sup>4)</sup>.

b) Fettlösungsmittel, wie Chloroform, Alkohol, Alkohol-Benzol entfernen aus ihm einen weiteren Anteil, von dem bisher auch nur einige Anteile näher charakterisiert sind, wie die Wachsalkohole Cerin und Friedelin. Er enthält zudem freie Fettsäuren und Fette.

<sup>1)</sup> *A. Tschirch*. Handbuch der Pharmakognosie, II. 457ff. (1912); *F. Czapek*, Biochemie der Pflanzen, I. 695ff. Jena (1922); *A. Klauer*, Die Monographie des Korke; *P. Karrer, J. Peyer* und *Z. Zega*, Helv. 5, 856 (1923).

<sup>2)</sup> *Chevreul* nannte den in Wasser und Alkohol unlöslichen Anteil des Korke — also ein Gemisch — Suberin, während *von Höhnel* als erster den durch Lauge verseifbaren Anteil als die eigentliche Korksubstanz ansah und für diesen den Namen Suberin einführte.

<sup>3)</sup> Es dürfte wohl ausschliesslich die nach der ersten Schälung der Korkeiche gebildete zweite Schicht: Reproduktions- oder weiblicher Kork untersucht worden sein. Die erste Schicht: Jungfernkork, hat u. W. keine technische Verwendung.

<sup>4)</sup> Da die Extraktion mit siedendem Wasser zur Erzielung einer höheren Elastizität gleich am Ort der Ernte vollzogen wird, enthält der hier in Mitteleuropa aus den Korkfabriken bezogene Kork — wir benutzten bisher sogenanntes Korkmehl der Firma *H. Scheidegger* in Laufen — meist nicht mehr als 1% wasserlösliche Bestandteile. Vielleicht rühren die sich teilweise sehr widersprechenden Angaben älterer Autoren daher, dass ungleich vorbehandeltes Material zur Untersuchung gelangte. Ein Teil der wasserlöslichen Substanzen soll aus Zuckern bestehen.

2. Substanzen, die nach dem Verfahren von *M. von Schmidt* durch Behandeln mit Sulfitlauge und Sodalösung löslich gemacht werden können. Hierzu gehört das Korklignin, dessen Anwesenheit durch die Phloroglucinreaktion wahrscheinlich gemacht ist, und ein Teil der Gerbstoffrote und stickstoffhaltigen Substanzen.

3. Einen nach diesen Behandlungen verbleibenden Rückstand, der wie sich schon unter dem Mikroskope zu erkennen gibt, ein Gemisch mehrerer Bestandteile ist. Durch chemische Eingriffe lässt er sich in mehrere Unterbestandteile zerlegen, deren wichtigster nun die eigentliche Korksubstanz, das Suberin, ist. Ihre Komponenten erhält man durch alkalische Verseifung des Rückstandes in Gestalt hochmolekularer Fettsäuren, von denen bisher drei näher bekannt geworden sind: die Phellonsäure =  $\alpha$ -Oxybehensäure von Smp.  $96^{\circ}$ , die Phloionsäure vom Smp.  $120$ — $121^{\circ}$  und die den Hauptteil der Fettsäuren ausmachende Suberinsäure, die identisch oder isomer mit der Ricinusölsäure sein soll.

Einen anderen erheblichen Bestandteil stellen die Gerbstoffrote dar, die zusammen mit einem dritten Bestandteil, der Cellulose und Cellulose-ähnlichen Produkten bei der alkalischen Verseifung unlöslich bleiben. Die Cellulosefraktion ist nach ihrer Menge gering — *P. Karrer* und seine Mitarbeiter kommen zu Werten von ca.  $1,6\%$  auf luft-trockenen Kork berechnet.

Weitere Bestandteile des Rückstandes sind stickstoffhaltige Verbindungen, wahrscheinlich Eiweissubstanzen, Farbstoffe und vor allem neben den echten Aschenbestandteilen, jene anorganischen Substanzen, die im Korkmehl wohl hauptsächlich Verunreinigungen sind, wie Sand usw. und die aus diesem kaum wieder entfernbar sind.

Wir werden hinfort, um Missverständnissen vorzubeugen, den ursprünglichen Kork, wie er nach dem Schälen gewonnen wird, als Naturkork, den mit Wasser ausgekochten und meist auch gebleichten Kork, wie er technisch verwendet wird, als Rohkork, den mit Lösungsmitteln erschöpfend extrahierten als Reinkork bezeichnen.

Es hat auf Grund dieser experimentellen Befunde nicht an zahlreichen Hypothesen über die Konstitution des Suberins gefehlt, auf die wir weiter unten näher eingehen werden.

### I. Darstellung des Oxydkorkes.

Vorbedingung für eine Erfolg versprechende Untersuchung über die Zusammensetzung und den Aufbau des Suberins, ist eine so weitgehende Reinigung des Korkes, dass alle Begleitstoffe, die nicht am Aufbau beteiligt sind, entfernt werden, ohne dass das Suberin angegriffen wird. Sollte dieses Ziel nicht erreichbar sein, so könnte man sich zufrieden geben, wenn die Reinigung unter möglichster Schonung des Suberins wenigstens soweit möglich wäre, dass aus dem verbleibenden Teil doch Rückschlüsse auf die Konstitution des Suberins

gezogen werden können, besonders wenn die Begleitstoffe nach Art und Menge am Aufbau nicht beteiligt sein können.

Als Kriterium für die Unverändertheit des Suberins darf man wohl die bekannten Eigenschaften, die den Wert des Korkes bedingen, nämlich seine Elastizität und Unlöslichkeit heranziehen, wobei man schon auf Grund des mikroskopischen Befundes erwarten kann, dass das Suberin nahezu farblos sein dürfte.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die von den verschiedenen Forschern benutzten Verfahren, so sind sie offenkundig unbefriedigend. Keiner der Autoren hat bisher reines Suberin in den Händen gehabt. Infolgedessen ist es auch noch nicht möglich gewesen, auf Grund analytischer Methoden ein einigermaßen zutreffendes Bild über den Aufbau des Suberins zu entwerfen.

Die bisherigen Reinigungsmethoden gestatteten es zwar leicht, die Wachse, Fette und freien Fettsäuren zu entfernen, haben aber in bezug auf die Entfernung der Gerbstoffe und Cellulose versagt. Die Schwierigkeit liegt darin, dass die Gerbstoffe hauptsächlich in Form ihrer Umwandlungsprodukte, der Gerbstoffrote oder Phlobaphene, vorliegen. Diese lassen sich zwar teilweise durch Wasser, wässrige Alkali-, Alkalicarbonat- und Bisulfitlösungen entfernen, ein grosser Teil bleibt aber bei diesen Operationen mit dem Suberin zurück. Auf Grund unserer Erfahrungen halten wir es übrigens für bedenklich, das Suberin längere Zeit in der Hitze mit alkalischen Substanzen zu behandeln. Erst recht verbietet sich die Anwendung von Alkalilaugen, die zwar einen erheblichen Anteil der Phlobaphene lösen, aber das Suberin rasch verseifen.

Nach mannigfaltigen Vorversuchen, die sich schon über eine ganze Reihe von Jahren erstreckten, aber wegen ihrer unbefriedigenden Ergebnisse nicht angeführt werden sollen, und die hauptsächlich eine Abänderung der bisherigen Aufschlussverfahren zur Grundlage hatten, glauben wir im Wasserstoffperoxyd ein geeignetes Agens gefunden zu haben.

Es ist ja eine alte und bekannte Tatsache, dass Korkstopfen von Wasserstoffperoxyd unter weitgehender Lockerung des Gefüges bis zur schwach gelben Farbe ausgebleicht werden. Hierbei werden also offenkundig die Gerbstoffrote zerstört, während das Suberin seine Elastizität und Unlöslichkeit beibehält, wenn auch erstere gemindert erscheint. Einen weiteren Vorteil dieser Reinigungsmethode sehen wir darin, dass sie bei Zimmertemperatur verläuft, so dass längeres Kochen mit Alkalien und Säuren vermieden werden kann.

In einer Reihe von Vorversuchen zeigte es sich, dass der Aufschluss von Korkmehl durch verdünntes wässriges Wasserstoffperoxyd sehr langsam verläuft, dagegen in Eisessig oder Pyridin in nützlicher Frist. Von diesen beiden Verdünnungsmitteln, die beide ein hohes

Durchdringungsvermögen für den Kork zeigen, kommt aus praktischen Gründen nur der Ei-essig in Frage.

Bevor wir den Rohkork der Wasserstoffperoxydbehandlung unterwerfen, wurde er durch erschöpfende Extraktion in Reinkork übergeführt. Wir haben ihn zur Entfernung eines Teils der Gerbstoffrote mit der 50-fachen Gewichtsmenge 0,1-proz. Kalilauge unter häufigem Umrühren dreimal je einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen und abgesaugt. Darauf wurde er wieder einen Tag mit der 50-fachen Menge 0,1-proz. Salzsäure stehen gelassen, mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet. Der so behandelte Kork ist gegenüber dem Ausgangsmaterial wesentlich aufgehellt. Der Gewichtsverlust beträgt 1—2%. Für die Darstellung des Oxydkorkes haben wir von dieser Reinigung wieder Abstand genommen, da sie den Arbeitsgang noch weiter verlängert und die Phlobaphene durch das Oxydationsmittel sowieso zerstört werden. Dagegen empfiehlt sich diese Vorbehandlung für die Gewinnung der Korkfettsäuren, die nach dieser Vorbehandlung viel hellfarbiger als sonst erhalten werden. Eine Verseifung durch die schwache Lauge haben wir nicht feststellen können. Dann wurde er dreimal mit je der 30-fachen Gewichtsmenge eines Lösungsmittelgemisches aus Benzol-Alkohol (50 : 50) je 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, heiss abgesaugt und scharf abgepresst. Der Reinkork pflegt etwas hellere Farbe als der Rohkork zu haben. Der Gewichtsverlust beträgt 17—20% des Rohkorkes. Da der nach dem Abdestillieren des Benzol-Alkoholgemisches verbleibende Rückstand nur 9—10% beträgt, geht offenkundig eine Trocknung nebenher. Bei der ersten Extraktion werden 6,4%, bei der zweiten 2,1% und bei der dritten 1,2% Rückstand erhalten, eine vierte Extraktion gab nur noch 0,2% Rückstand. Die Rückstände der zweiten bis vierten Extraktion stellen braune Lacke dar, der Rückstand des ersten Auszuges ist eine feinpulverige, schwach gelbgefärbte Masse.

Dieser Reinkork wird in einer lose verstopften Flasche mit 2,5—3-proz. Wasserstoffperoxyd-Eisessig — auf 1 gr Korkmehl 15 cm<sup>3</sup> Eisessig + 1,15 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd — mehrere Wochen stehen gelassen. Bald macht sich eine geringe Gasentwicklung bemerkbar. Der Eisessig nimmt erst eine gelbe Farbe an, die gegen Ende der Einwirkung in orangegelb übergeht. Von Zeit zu Zeit schüttelt man das Gefäss kräftig. Die Einwirkungsdauer, wie auch das Verhältnis von Eisessig zu Korkmehl hängt stark von der Korngrösse ab; die Einwirkungsdauer zudem von der Temperatur. Wir haben Korkmuster nach 1—6-monatlichem Aufschluss benutzt, wobei wir in grossen Säureballons auf einmal 1—1½ kg Korkmehl aufgeschlossen haben. Im Sommer genügen 6 Wochen, im Winter je nach der Raumtemperatur 8—10. Selbst nach einer Aufschlussdauer von einem halben Jahre und darüber und nach Zugabe frischen Wasserstoffperoxydes

wird kein vollkommen farbloser Kork erzielt. Am schwersten scheinen nach dieser Methode von den Begleitstoffen des Korkes die stickstoffhaltigen Bestandteile entfernt zu werden, so dass man sich dadurch vom Ende des Aufschlusses überzeugen kann, dass eine wie weiter unten behandelte Probe von 6—10 gr Trockensubstanz beim Verseifen mit 15-proz. Kalilauge keine oder nur Spuren flüchtiger Amine gibt. Die Jodzahl der durch Verseifung erhaltenen Fettsäuren liege unter 15.

Der am Ende des Aufschlusses hellgelbe Kork wird über Filterleinen<sup>1)</sup> abgesaugt und durch Pressen möglichst von der Mutterlauge befreit, mit einem Drittel der zuerst angewandten Menge Eisessig zu einem gleichmässigen Brei verrührt, einen Tag stehen gelassen, wieder abgesaugt und abgepresst und diese Operation nochmals wiederholt. Die Mutterlauge<sup>2)</sup> nach der zweiten Eisessigpassage ist nur noch schwach gelb gefärbt. Nun wird der noch vollkommen elastische Kork in die 25—30-fache Menge dest. Wassers<sup>3)</sup> eingetragen und gut durchgerührt, über Nacht stehen gelassen, abgesaugt, abgepresst und diese Operation zwei- bis dreimal wiederholt. Endlich wird er auf der Nutsche ausgewaschen, bis das Filtrat gegen Lackmus neutral reagiert.

Nun wird der Kork in die 15-fache Menge 3-proz. Natriumsulfitleösung (cryst. pro anal.) eingetragen und unter häufigem Umrühren 3 Tage an einem warmen Orte (25—30°) stehen gelassen. Kleine Mengen können im Wasserbade von 60° einen Tag gehalten werden. Für grössere Muster ist dies Verfahren nicht angängig, da die Wasserbadtemperatur höher eingestellt werden muss, um die angegebene Temperatur im Kolben halten zu können. Es tritt so leicht — trotz des Umschwenkens — lokale Überhitzung auf. Solch überhitzter Kork ist nach dem Trocknen nicht mehr krümelig, sondern verklebt, und wesentlich weniger elastisch. Obwohl solcher Kork, mit Ausnahme der erwähnten Eigenschaften, gleiche Abbauresultate gab, so kann doch eine Änderung seiner Struktur eingetreten sein, die durch die in dieser Abhandlung mitgeteilten radikalen Abbaumethoden bloss nicht näher charakterisierbar ist. Der Kork wird nun scharf abgesaugt und abgepresst — das erste Filtrat ist braungelb — und mit dest. Wasser bis zum Verschwinden des Sulfites ausgewaschen. Nach kräftigem Abpressen wird er dann dreimal mit je der 12—15-fachen Menge Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, abgesaugt, ausgepresst und schliesslich zweimal mit der 10-fachen Menge Äther

---

<sup>1)</sup> Wir haben, um Verunreinigung durch Cellulose zu vermeiden, nach Möglichkeit dichtes Filterleinen verwendet.

<sup>2)</sup> Man kann sämtliche Eisessig-Mutterlauge nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd für weitere Korkaufschlüsse verwenden.

<sup>3)</sup> Alle Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht der Einwage.

verrührt, mehrere Stunden stehen gelassen, abgesaugt und abgepresst. Er wird erst an der Luft und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der so erhaltene Kork — wir werden ihn hinfort Oxydkork nennen — ist ein voluminöses, schwach gelb gefärbtes, elastisches, körniges Produkt, das noch in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Wir haben auch kein anderes Lösungsmittel gefunden. Phenole, wie Phenol, Kresol, Kreosot, o- und p-Chlorphenol, Cyclohexanol, Hexalin-acetat, Milchsäure, Pyridin, Chinolin, Salicylsäure-ester, Epichlorhydrin, Äthylenbromid, wasserfreie Ameisensäure, die höheren Alkohole, Amylacetat, Terpentinöl und Öle, wie Oliven- und Rhicinusöl lösen ihn nicht. Bei längerem Erhitzen in Lösungsmitteln über 100° konnte meist unter Verfärbung eine geringfügige Zersetzung beobachtet werden.

Der Gewichtsverlust bei dieser Aufschlussmethode beträgt durchschnittlich 24—27% des angewandten Reinkorkes; er verteilt sich auf die einzelnen Operationen folgendermassen:

Wasserstoffperoxydbehandlung: 17—19%

Sulfitbehandlung: 5—7%

Alkohol-Ätherbehandlung: 2—2,5%

Je länger der Kork mit dem oxydierenden Agens behandelt war, umso geringer pflegte der Sulfitanteil zu sein. Wir möchten schon an dieser Stelle darauf hinweisen, dass nach unseren Beobachtungen einzelne Korkmuster voneinander mitunter erheblich abweichende Zusammensetzung zu haben scheinen.

Der Rückstand des Alkohols und Äthers ist ein brauner Lack, der des Eisessigs eine salbenartige dunkelgelbe, nach längerem Stehen von Krystallen durchsetzte, stark sauer reagierende Masse. Der durch Dialyse vom Sulfit befreite und auf dem Wasserbade eingedampfte Anteil ein brauner, spröder Lack.

Zu dem gleichen Abbauergebnis gelangt man, wenn man den Rohkork direkt dem Wasserstoffperoxydaufschluss unterwirft und ihn nach der Sulfitbehandlung mit Alkohol, Alkohol-Benzol (50 : 50) und Äther extrahiert. Wir ziehen aber den oben geschilderten Arbeitsgang vor, da der Rohkork erheblich mehr Wasserstoffperoxyd verbraucht und auch langsamer aufgeschlossen wird.

Der Aschengehalt des Reinkorkes ist sehr schwankend:

0,6626 gr Subst. gaben 0,0041 gr Asche = 0,62%

0,9724 gr Subst. gaben 0,0088 gr Asche = 0,91%

Der Aschengehalt des Oxydkorkes ist etwas höher:

1,6946 gr, 0,6486 gr Subst. gaben 0,0214 gr, 0,0086 gr Asche = 1,26, 1,30%

Mit Hilfe von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff kann ein grosser Teil des Sandes usw. dem Korkmehl entzogen werden. Da die Entmischung aber trotz mehrfacher Wiederholung nur unvollkommen bleibt und grosse Mengen der Trennungsmittel benötigt, haben wir davon Abstand genommen.

Der lufttrockene Oxydkork gibt, längere Zeit über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt, 4% Feuchtigkeit ab.

4,9614 gr dieses Oxydkorkes gaben in der Trockenpistole bei 100° 8 Stdn. getrocknet noch 0,1830 gr Wasser = 3,73% ab.

So getrockneter Kork nimmt an der Luft schnell wieder Wasser an. Der Oxydkork ist vollkommen stickstofffrei.

## II. Abbauergebnisse am Oxydkork.

Wir haben am Oxydkork nun Aufschluss darüber zu erhalten gesucht: welche Bestandteile sich vorfinden und in welchen Mengenverhältnissen sie zu einander stehen, welches die chemische Natur dieser Bestandteile ist und welche dieser Bestandteile und wie dieselben den Aufbau des Suberins bedingen.

Zur Klärung der ersten Frage schien uns die leichte Zerlegbarkeit des Korkes durch Alkalien geeignet zu sein, die wir noch durch die durch Säuren, Wasser, Alkohol und Anilin erweitert haben.

### *Abbau durch Barytlauge.*

Der Oxydkork und ebenso der Reinkork werden durch wässriges n. Alkali schon bei Zimmertemperatur abgebaut, doch führt diese Behandlung infolge der Schwerlöslichkeit der Alkali- und noch mehr der Bariumsalze, die unangegriffene Teile einhüllen, nur zum quantitativen Abbau, wenn durch dauerndes kräftiges Schütteln für eine feine Verteilung des Korkes gesorgt und nach dem Abfiltrieren die Operation wiederholt wird. In der Siedehitze ist der Abbau bei Verwendung fein-pulvrigen Materials — wir haben für die quantitativen Versuche den Oxydkork durch ein engmaschiges Sieb getrieben — mit n. Kalilauge schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet. Mit n. Bariumhydroxydlösung muss mit der zehnfachen Menge Lauge 4—6 Stunden im Sieden erhalten werden. Die Ergebnisse dieser und der folgenden Abbauversuche sind weiter unten tabellarisch zusammengestellt. Die Aufarbeitung der Barytabbauversuche geschah folgendermassen:

Nach der angegebenen Zeit wurde heiss abfiltriert, der fein-pulvrige, dunkelgelbe Rückstand nochmals mit der zehnfachen Menge Barytlauge  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht, wieder abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand, der die schwerlöslichen Bariumsalze und das Unverseifbare enthält, wurde in den Kolben zurückgegeben und mit verdünnter Salzsäure versetzt, unter häufigem Umschwenken zur völligen Zersetzung der Bariumsalze längere Zeit stehen gelassen, durch einen Glas-Goochtiigel<sup>1)</sup> abgesaugt, bis zum Verschwinden der Säure ausgewaschen und viermal mit der 30—50-fachen Menge Alkohol ausgekocht. Es bleibt beim Abfiltrieren ein meist hellgrauer, mitunter bräunlicher, voluminöser Rückstand — das Unverseifbare —, der, um Zusammenbacken beim Trocknen zu verhindern, noch mit Äther gewaschen und dann bei 100° getrocknet wurde.

<sup>1)</sup> Wir haben, wenn irgend möglich, um Verunreinigung unseres Unverseifbaren durch Cellulose zu vermeiden, Glas-Goochtiigel benutzt.

Im hellgelben Barytfiltrat wurde das Bariumion genau durch Schwefelsäure ausgefällt. Das ausgeschiedene Bariumsulfat wurde nach längerem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol wiederholt ausgekocht, da es einen Teil der aus den löslichen Bariumsalzen in Freiheit gesetzten Fettsäuren enthält. Der Alkohol wurde mit den Alkoholauszügen der mit Salzsäure zersetzten Bariumsalze vereint. Filtrat und Waschwasser des Bariumsulfates wurden auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn das Volumen ungefähr 20 cm<sup>3</sup> betrug, wurde die Flüssigkeit mehrmals mit reinem Essigester<sup>1)</sup> ausgeschüttelt. Dieser wurde mit dem Alkoholteil vereint, während der Wasserteil eingedampft wurde. Es hinterbleibt ein hygroskopischer Lack, der nach mehrtägigem Stehen über Phosphorpentoxyd zur Wägung gebracht wurde. Er ist in Wasser wieder mit saurer Reaktion löslich, gibt kristalline Bariumsalze<sup>2)</sup> und enthält kein Glycerin.

Die Alkoholauszüge wurden abdestilliert, zum Schluss wurde zur völligen Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum<sup>3)</sup> bei 80° eine Stunde gehalten. Der Rückstand ist ein etwas bräunliches gelbes Öl, das beim Abkühlen bald zu einer klingenden, spröden Masse erstarrt, deren Erweichungspunkt um 60° liegt.

Das hellgelbe salzsaure Filtrat von der Zersetzung der Bariumsalze nebst den Waschwässern wurde mit Essigester ausgeschüttelt, dieser mit Wasser gewaschen und mit den Alkoholauszügen vereint.

Um uns zu vergewissern, dass unser Oxydkork ausser Säuren im verseifbaren Anteil keine nennenswerten Mengen Neutralsubstanzen oder Wachsalkohole usw. enthält, wurde nach erfolgter Verseifung von 50 gr Oxydkork Kohlendioxyd eingeleitet, bis das Bariumhydroxyd in Carbonat verwandelt war. Der Kolbeninhalt wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne gelbe Masse wurde fein pulverisiert und wiederholt mit Alkohol-Benzol (3 : 1) ausgekocht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb nur wenig einer lackartigen, nach Vanille riechenden Substanz, die noch nicht 0,2% des Ausgangsmaterials ausmachte, so dass höhere Alkohole, Phenole usw. am Aufbau des Korkes unbeteiligt sind.

Die Verseifung mit wässrigem oder besser alkoholischem 3—5-proz. Kali ist zur Totalanalyse nicht brauchbar, lässt aber am bequemsten den unverseifbaren Anteil gewinnen.

#### *Abbau durch Wasser.*

Der Abbau durch Wasser vollzieht sich erst bei höheren Temperaturen mit nützlicher Geschwindigkeit, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

<sup>1)</sup> Essigester löst die Korkfettsäuren besser als Äther.

<sup>2)</sup> Über die Gewinnung und Trennung der Korkfettsäuren werden wir gesondert Mitteilung machen.

<sup>3)</sup> So wurden zum Schluss sämtliche durch Extraktion gewonnenen Fraktionen behandelt.

Temp. . . . .	100°	140°	160°	180°
Zeit in Stdn. . . . .	36	8	8	8
Nicht abgebauter Anteil % . . .	80,5	29,9	8,7	10

Leider trat bei den hohen Temperaturen von 180° infolge teilweiser Überhitzung des Korkbreies eine geringfügige Verkohlung auf, so dass der unverseifbare Anteil durch Kohleteilchen verunreinigt war. Der Rohrinhalt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat war hellorangefarbig und von saurer Reaktion. Es wurde mit den Waschwässern im Vakuum zur Trockne verdampft und gewogen. Es hinterließ ein hellbrauner Lack, der nach dem Lösen in Wasser mit Essigester ausgezogen wurde. In diesen ging ungefähr die Hälfte. Der in Wasser unlösliche Teil des Rohrinhaltes wurde erschöpfend mit Alkohol ausgezogen, mit dem Essigesterauszug vereint, abdestilliert und gewogen. Das so erhaltene Fettsäuregemisch glich vollkommen dem durch Barytverseifung erhaltenen. Im wasserlöslichen Teil konnten wir auch hier kein Glycerin auffinden.

*Abbau durch Veresterung.*

Während durch wässrige Mineralsäuren, wie weiter unten gezeigt wird, Oxyd- und Reinkork nur schwer abgebaut werden, vollzieht sich die Spaltung in absolut alkoholischem Medium bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff, d. h. unter veresternden Bedingungen sehr glatt. Doch eignet sich Schwefelsäure nicht besonders gut, da beim Kochen neben der Veresterung eine Sulfurierung stattfindet. Es bildet sich wohl aus der ungesättigten Suberinsäure ein der Ricinolsulfosäure entsprechendes Produkt. Mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol geht der Abbau dagegen bereits bei Zimmertemperatur vor sich, wenn man den Ansatz längere Zeit stehen lässt.

3,00 gr trockner Oxydkork wurden in einer Stöpselflasche in 100 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol suspendiert; zwei Stunden unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet; 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt und einen Monat bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es setzte sich ein feiner hellgrauer Bodenkörper ab, während der überstehende Alkohol bräunliche Farbe hatte. Der Flascheninhalt wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol verdünnt, erwärmt und durch einen Glas-Goochtiiegel abgesaugt. Der hellgraue Rückstand wurde mit heissem Alkohol gründlich ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Filtrate wurden eingedampft und nach einstündigen Trocknen im Vakuum bei 80° gewogen. Das Gemisch der bräunlichen Ester wurde nun mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten wurde dieses abgegossen und eingedampft. Der geringe verbleibende Rückstand — ein dunkler Lack — gab nach dem Lösen in Wasser Zuckerreaktionen, die von einer teilweisen Verseifung der Polysaccharidanteile herrühren dürften.

Dieser Versuch zeigt weiter, dass die nach den anderen Methoden erhaltene wasserlösliche Fraktion Säuren enthält, die durch Veresterung wasserunlöslich werden. Gleichzeitig beträgt die Gesamtsumme der erhaltenen Fraktionen infolge der eingetretenen Veresterung mehr als 100% des angewandten Materials.

Abbau durch	Barytlauge		Wasser bei		Veresterung
Erhalten % . . . . .			160°	180°	
I. Wasserlösliche Säuren . .	7,3	10,1	8,25	6,4	1,2
II. Alkohol und essigesterlös- liche Säuren . . . . .	79,7	74,9	80,5	85,5	100,2
III. Unverseifbares . . . . .	7,6	12,2	8,7	8,2	7,3
IV. Wassergehalt des angew. Oxydkorkes . . . . .	4,2	—	3,8	—	—
V. Summe . . . . .	98,8	97,2	101,2	100,1	108,7
VI. Angew. gr Subst . . . . .	38,80	9,0172	4,1127	3,8964	3,00

Bei anderen Baryt- und Kaliverseifungen betrug das Unverseifbare berechnet auf wasserfreien Oxydkork: 8,0; 7,0; 6,3; 7,8; 8,4; 10,0%. Die Werte schwanken stark infolge wechselnden Aschegehaltes und wohl auch wechselnder Zusammensetzung der technischen Korkmuster. Wir glauben z. B. beobachtet zu haben, dass die Steinzellen des Korkes holzreicher sind. Der Mittelwert des Unverseifbaren beträgt 8,3%, der des abgebauten Fettsäureanteils 91,7%.

Auch die Barytwerte zeigen unter Berücksichtigung der bei dieser Methode unvermeidlichen Verluste, dass uns wesentliche Bestandteile des Oxydkorkes nicht entgangen sind.

*Abbau durch Säuren.*

(Bearbeitet von Fr. Chana Cholatnikov.)

Nicht so übersichtlich wie der alkalische Abbau verläuft der Abbau durch Mineralsäuren. Durch Kochen mit verd. (5-proz.) und rauchender Salzsäure werden Rein- und Oxydkork nur langsam vollständig hydrolysiert.

Wir erhielten z. B. durch sechsständiges Kochen von 100 gr Reinkork mit einem Liter konz. Salzsäure nur 36 gr recht dunkel aussehender Fettsäuren, während durch Verseifung des Rückstandes mit 5-proz. Kalilauge noch 18,1 gr Korkfettsäuren gewonnen wurden.

Auch durch Behandeln des Oxydkorkes mit ätherischer Salz- oder Schwefelsäure konnte selbst bei mehrtägigem Kochen kein quantitativer Abbau erzielt werden, obwohl bereits ein Teil der Kohlehydrate zu reduzierenden Zuckern umgewandelt war.

Beachtenswerter erscheint uns das Verhalten von Rein- und Oxydkork gegen konz. Säuren<sup>1)</sup> bei Zimmertemperatur. Am besten eignet sich 83-proz. Phosphorsäure, die in der zwanzigfachen Menge des angewandten Korkes zugesetzt wird. Der Kork quillt in dieser gallertartig auf und nimmt dunklere Farbe als das Ausgangsmaterial an.

<sup>1)</sup> Die Resistenz gegen konz. Schwefelsäure ist seit *Mitscherlich* (Mon. Berl. Akademie vom 18. 3. 1850) bekannt.

Nach verschieden langem Stehen wurde mit viel Wasser verdünnt, abgesaugt und bis zum Verschwinden der  $\text{PO}_4'''$ -Reaktion ausgewaschen. Der getrocknete Kork wurde nun mit Alkohol wiederholt ausgezogen, getrocknet und gewogen. Wir erhielten so aus:

- |     |                     |                |                                   |
|-----|---------------------|----------------|-----------------------------------|
| 1.  | 85 gr Oxydkork nach | 2 Tagen        | einen Rückstand von gr 63 = 74,0% |
| 2.  | 74 gr „ „           | 2 „ „          | „ „ „ gr 56 = 75,7%               |
| 3.  | 10 gr „ „           | 2 Monaten      | „ „ „ gr 5,6 = 56%                |
|     | 5,6 gr „ „          | 14 Tagen       | „ „ „ gr 5,0 = 50% von 3          |
| 4.  | 10 gr „ „           | 12 Monaten     | „ „ „ gr 5,3 = 53%                |
| 5.  | 10 gr Reinkork „    | 3 Monaten      | „ „ „ gr 5,9 = 59%                |
| 6a. | 10 gr Rückstand von | 1 nach 3 Tagen | „ „ „ gr 7,5 = 75% od. 55,5 von 1 |
|     | b. 10 gr „ „        | 1 „ 10 „ „     | „ „ „ gr 4,9 = 49% od. 36,3 von 1 |
|     | c. 10 gr „ „        | 1 „ 14 „ „     | „ „ „ gr 4,8 = 48% od. 35,5 von 1 |

Die erhaltenen Phosphorsäure-Korke haben dunkle Farbe, besitzen nur noch geringe Elastizität, sind aber ebenfalls noch vollkommen unlöslich. Durch Alkalien werden sie glatt verseift.

Aus der Versuchsreihe ist ersichtlich, dass sich der Abbau schnell einem Grenzwerte nähert, der bei Erneuerung der Säure — Versuche 6 — niedriger ist als beim Stehenlassen in nicht erneuerter Säure. Im letzteren Falle scheint sich somit ein Gleichgewicht einzustellen.

Dass bei diesem Teilabbau hauptsächlich die gesättigten Säuren löslich gemacht werden, von denen prozentual am stärksten die Phellonsäure vertreten ist, haben wir durch Isolierung dieser Säure nach der weiter unten beschriebenen Methode am Phosphorsäure-Reinkork festgestellt.

3 gr des Rückstandes von Versuch 5 wurden mit alkohol. Kalilauge verseift. Es blieb ein unverseifbarer Rückstand von 0,7 gr = 13,8% vom Ausgangsmaterial. Aus dem Alkohol wurden 2,2 gr Fettsäuren erhalten, die nur ganz geringe Mengen Phellonsäure enthielten. Dagegen enthielt der Alkoholauszug nach der Phosphorsäure-Behandlung von 1,8 gr 1,1 gr Phellonsäure.

#### *Abbau durch Anilin.*

Weiter haben wir untersucht, ob sich der Oxyd- und Reinkork nicht auch durch Erhitzen mit Anilin abbauen lässt. Es sollten so die Anilide der Fettsäuren erhalten werden. Wir haben diese Versuche noch in der Hoffnung angestellt, dass die Anilide sich vielleicht zur besseren Trennung und Charakterisierung der Fettsäuren eignen, doch hat diese Methode gegenüber den bisher bekannten keinerlei Vorzüge. Im Gegenteil liess sich das Gemisch der Anilide bisher fast gar nicht trennen.

Wir verfahren folgendermassen:

Je 5 gr trockner Oxydkork wurden in einem *Kjeldahl*-Kolben in 100 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Anilin verteilt und am Steigrohr unter langsamem Darüberleiten von Kohlendioxyd, um Oxydation zu vermeiden, im Metallbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Bei 120° machte sich selbst bei Anwendung peinlichst getrockneten Korkes und Anilins eine erhebliche Wasserabspaltung bemerkbar. Gleich-

zeitig trat eine mit der Höhe der Temperatur fortschreitende Gelatinierung auf, die in vielen Fällen zur Bildung einer Gallerte führte. Der dunkle, schwach nach Isonitril riechende Kolbeninhalt wurde nach Beendigung der Einwirkung in viel verdünnte Salzsäure gegossen, da ein direktes Absaugen meist nicht möglich war, mehrere Stunden stehen gelassen, abfiltriert und nochmals gleich behandelt. Der nach dem Auswaschen an der Luft getrocknete Rückstand war von dunkelgelber bis brauner Farbe und wurde mit Alkohol erschöpfend ausgekocht. Dadurch hellte sich die Farbe des Rückstandes merklich auf — beim Versuch Nr. 7 war er hellgrau. Der Alkohol war von rotbrauner Farbe und hinterliess beim Abdestillieren einen braunen, klebrigen, stickstoffhaltigen Rückstand. Dem trüben, salzsauren Filtrate wurde nach der Sättigung mit Kochsalz durch Essigester ein ebenfalls brauner Anteil entzogen.

	Dauer Stdn.	Temp.	Unlös. Rück- stand %	Essigester löslich %	Alkohol löslich %	Summe %	Bemerk. % ber. auf angew. Menge	N-Gehalt des Rück- standes %
1	4	170–180	64	8	32	104		
2	15	170°	54	18	30	102		2,27
3	15	140	87	7	4	98		
4	35	140	50	17	38	105		
5	54	140	29	4	72	105	Angew. 27,60 gr.	1,05%
6	1	lebhaftes Sieden	67	10	15	92		
7	5	lebhaftes Sieden	14	26	68	108		0
8	48	80	90	10	1	101		2,50

Der Anilinabbau vollzieht sich demnach wesentlich langsamer als die bisher beschriebenen Methoden. Erst in siedendem Anilin geht er mit erheblicher Geschwindigkeit vor sich und führt ebenso wie die Veresterung zu einer Gewichtsvermehrung infolge Anilinaufnahme, doch ist diese geringer als nach dem mittleren Molekulargewicht der Korkfettsäuren zu erwarten wäre. Es ist möglich, dass die Anilidierung nicht vollständig verläuft und dass ein Teil der Substanz durch die hohe Temperatur so verändert wird, dass er sich unsern Isolierungsmethoden entzieht. Die schwankenden Werte des Alkohol- und Essigesteranteiles finden nach unsern Beobachtungen die Erklärung, dass die Menge des letzteren sehr von der angewandten Menge verd. Salzsäure und ihrer Konzentration abhängt. Der nicht abgebaute Anteil ist ebenfalls stickstoffhaltig.

Aus den angegebenen Werten berechnet sich eine Aufnahme von  $\text{-NHC}_6\text{H}_5$  bis zu 15%, doch dürften diese nach *Dumas* erhaltenen

Werte etwas zu hoch sein. Mit fortschreitendem Abbau sinkt infolge des prozentual zunehmenden, nicht anilidierbaren und nicht abbaubaren Rückstandes der Stickstoffgehalt, so dass der Rückstand von Versuch Nr. 7 stickstofffrei war. Dieser Wert von 14% nicht abbaubarer Bestandteile nähert sich sehr den nach den anderen Verfahren erhaltenen.

Genau wie der Oxydkork verhält sich der Reinkork beim Anilinabbau. Nur werden hier infolge der vorhandenen Begleitstoffe sehr schwierig zu filtrierende Produkte erhalten. Wir unterlassen eine Wiedergabe der Versuche, die im ganzen Übereinstimmung mit denen des Oxydkorkes zeigen, wenn nur der Fettsäureanteil berücksichtigt wird, und führen nur an, dass in einer Probe von 5 gr Reinkork, die mit 100 cm<sup>3</sup> Anilin durch sechsständiges Sieden abgebaut war, durch Verseifung des unlöslichen Rückstandes, der ausser mit Alkohol noch mit Essigester ausgekocht war, sich Fettsäuren nicht nachweisen liessen.

Durch Kochen von 1 gr Watte in 100 cm<sup>3</sup> Anilin während drei Stunden und wie oben angegebener Weiterbehandlung stellten wir fest, dass Cellulose nicht merklich abgebaut wird und keinen Stickstoff aufnimmt.

Wir möchten hier noch einen mit alkoholischem Ammoniak angestellten Versuch erwähnen, der schon nach kurzer Dauer einen recht erheblichen Abbau des Oxydkorkes zeigte.

2 gr Oxydkork wurden in 100 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol gegeben und unter Eiskühlung bis zur Sättigung trocknes Ammoniak eingeleitet. Die fest verschlossene Flasche wurde 4 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der Inhalt wurde filtriert, der Rückstand mit Alkohol gewaschen und zur Entfernung des Ammoniaks in 1-proz. Salzsäure über Nacht stehen gelassen, mit Wasser gründlich ausgewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Der noch völlig unverändert aussehende Kork wog nur noch 1,60 gr = 80% des Ausgangsmaterials und war, wie qualitativ und quantitativ festgestellt wurde, stickstoffhaltig.

0,2346 gr Subst. gaben 1,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°; 712 mm) = 0,60% N oder 0,72% NH<sub>2</sub>.

Die bräunlichen alkoholischen Filtrate wurden im Vakuum zur Trockne verdampft und hinterliessen einen braunen Rückstand von 0,40 gr = 20% des Ausgangsmaterials.

Durch wässriges Ammoniak wird der Oxydkork ebenfalls in geringem Masse abgebaut. 2 gr Oxydkork wurden in 150 cm<sup>3</sup> 22-proz. Ammoniak 17 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde abfiltriert und die Filtrate samt Waschwasser eingedampft. Es blieben 0,2 gr = 10% des Ausgangsmaterials. Der erhaltene Korkrückstand gab an Alkohol nichts ab und wog 1,8 gr.

### III. Der unverseifbare Rückstand.

Den bei der alkalischen Verseifung des Oxydkorkes verbleibenden Rückstand haben wir näher zu charakterisieren versucht. Vor allem musste er die schon von *P. Karrer*, *H. Peyer* und *Z. Zega* im unverseifbaren Anteil des Reinkorkes festgestellte Cellulose enthalten. Dass er zum grossen Teil aus dieser frei von Lignin zu bestehen scheint, zeigt die Blauviolett-färbung mit Chlorzinkjod-lösung und der negative

Ausfall der Reaktionen mit Phloroglucin-Salzsäure und mit Anilinsalz<sup>1)</sup>. In grösseren Mengen erhält man den unverseifbaren Anteil fast farblos, bequemer als über die Verseifung des Oxydkorkes, durch nachträglichen Aufschluss mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig des Rückstandes von mit alkoholischer Kalilauge oder Barytlauge verseiftem Reinkork, der bei der präparativen Darstellung der Suberinfettsäuren anfällt.

Der Aschengehalt beträgt durchschnittlich 10%:

1,4772;1,6045 gr Subst. gaben	0,1480;0,1600 gr Asche =	10,02;9,97%
Ber. auf Oxydkork 0,7	Direkt <sup>2)</sup> gefunden:	1,25% Diff. 0,55%
Ber. auf Reinkork 0,4	„ „	: 0,8% „ 0,40%

also wird, wie aus der nahezu übereinstimmenden Differenz hervorgeht, bei den Verseifungsoperationen derselbe Anteil der Aschenbestandteile in Lösung gebracht. Die Asche besteht zum grössten Teil aus Siliciumdioxyd.

Unterwirft man den unverseifbaren Rückstand dem Abbau mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure<sup>3)</sup>, so erhält man Octacetyl-cellobiose. Aus 6,7 gr. erhielten wir 1,184 gr vom Smp. 220—222<sup>o</sup><sup>4)</sup>. Da die Ausbeute an Octacetyl-cellobiose nur 15—20% der Theorie zu sein pflegt, berechnet sich auf aschefreie Substanz ein Cellulosegehalt von 50—67%. Auf Oxydkork berechnet ergibt sich demnach ein Cellulosegehalt von 3,3—4%, auf Rohkork ein solcher von 2—2,4%.

Auch durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid haben wir dem unverseifbaren Rückstand einen leicht gelblichen Acetylkörper entziehen können, der in Chloroform-Alkohol (90 : 10) eine Drehung von -20,6<sup>o</sup> zeigte, die mit der für Cellulose-triacetat (nach Ost -20<sup>o</sup> bis -23<sup>o</sup>) recht gut übereinstimmt. Aus 6,0 gr des Acetylkörpers erhielten wir durch acetolytischen Abbau 0,72 gr Octacetyl-cellobiose vom Smp. 220<sup>o</sup>, was einem Cellulosegehalt von 50—70% entspricht.

Diese Ergebnisse sind insofern überraschend, als wir einen viel höheren Cellulosegehalt finden, als er nach den Untersuchungen von Zemplén und Karrer<sup>5)</sup> und seinen Mitarbeitern zu erwarten war. Besonders letztere haben die polymeren Kohlehydrate des Korkes näher zu charakterisieren gesucht, konnten aber dabei nur kleine Mengen Octacetyl-cellobiose erhalten. Uns schien deshalb eine neuerliche Untersuchung nötig, in deren Verlauf wir zu teilweise nicht erwarteten Ergebnissen kamen.

<sup>1)</sup> Unter dem Mikroskop erweisen sich die Zellen als stark verquollen. Es finden sich einige gut erhaltene Sklereiden, im übrigen sind keine Korkzellen erkenntlich.

<sup>2)</sup> S. 351.

<sup>3)</sup> L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, p. 360 (1925).

<sup>4)</sup> Sämtliche hier erhaltenen Präparate der Octacetyl-cellobiose wurden durch den Mischschmelzpunkt identifiziert.

<sup>5)</sup> Z. physiol. Ch. **85**, 173 (1913); Helv. **5**, 856 (1923).

Wir haben nach dem Beispiele von *P. Karrer*, *H. Peyer* und *Z. Zega* dem Oxydkork direkt die Cellulose als Acetyl-cellulose entzogen.

3,5 gr trockner Oxydkork wurde fünfmal mit je 80 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid, in dem 3 gr wasserfreies Zinkchlorid gelöst waren, je 20 Minuten auf 60—70° erwärmt und durch einen Glas-Goochtiiegel filtriert. Die ersten vier Filtrate wurden vereint und in Wasser gegossen. Es schied sich ein schwach gelber Niederschlag *A* aus. Dieser wurde durch einen Glas-Goochtiiegel filtriert, mit Wasser gewaschen, bei 80° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,3726 gr. Der Tiegel wurde nun in ein Becherglas gestellt, das 100 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol enthielt, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit heissem Alkohol abgespült und der im Tiegel verbliebene Rückstand mit heissem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Wiederholen der Operation und dem Trocknen betrug das Gewicht des fast farblosen Rückstandes 0,2366 gr; gelöst waren 0,1360 Fettsäuren, die durch Abdestillation des Alkohols gewonnen wurden. In dieser Menge ist auch der Niederschlag des fünften Filtrates enthalten, da der beim Eingiessen in Wasser entstandene Niederschlag vollkommen löslich in Alkohol war, demnach keine Acetyl-cellulose enthalten hatte.

Der Rückstand *C* von der Behandlung des Oxydkorkes mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug 3,8100 gr. Er war von hellgelber Farbe und hatte die Eigenschaften des Oxydkorkes.

Von diesem Rückstande *C* wurden 1,3344 gr mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und vom Unverseifbaren abfiltriert. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° blieben 0,0138 gr = 1,13% ber. auf den ursprünglichen Oxydkork.

Dieser Versuch zeigt, dass nicht nur die im Kork vorhandene Cellulose als Acetyl-cellulose diesem entzogen werden kann, sondern dass bei dieser Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid eine recht erhebliche Acetylierung des Oxydosuberins eintritt, womit ein, wenn auch nicht erheblicher Abbau des Oxydkorkes einhergeht. Denn wir erhielten aus 3,500 gr Oxydkork:

unlöslichen, acetylierten Kork	3,8100 gr = 89,35%
löslich wurden	0,3726 gr = 10,65%

so dass insgesamt erhalten wurden: 4,1826 gr; d. h. es ist eine Gewichtszunahme von 0,6826 gr = 19,5% bei der Acetylierung zu verzeichnen.

Von dem Anteil *A* waren 0,2366 gr = 6,76% Acetyl-cellulose, was einem Cellulosegehalt des Oxydkorkes von 3,82% entspricht. Der alkohol-lösliche Anteil von *A* bestand aus Fettsäuren und entspricht 3,89%. Der unverseifbare Anteil betrug 1,13% des Oxydkorkes und enthielt bei der Veraschung geringe Mengen organischer Substanzen. Der Aschengehalt war 0,81% des Oxydkorkes. Da der Gehalt des zu diesem Versuch verwendeten Oxydkorkes an Unverseifbaren 5,9% betrug,

von dem 3,82% Cellulose und 1,13% anorganische Bestandteile waren, so ergibt sich eine Differenz von 0,95%, die vielleicht auf weiter abgebaute Kohlenhydrate entfällt<sup>1)</sup>. Der Rückstand *C* enthielt 16,5% Acetyl.

Die polymeren Kohlenhydrate werden dem Oxydkork wohl restlos entzogen.

Schon *P. Karrer*, *J. Peyer* und *Z. Zega* haben bemerkt, dass bei der Acetylierung ihres Reinkorkes kleine Mengen Fettsäuren abgespalten werden, glauben aber diese Mengen vernachlässigen zu können, da durch längere Behandlung des Korkes mit Lösungsmitteln stets kleine Mengen Fettsäuren in Lösung gehen.

Uns war es nach diesen Befunden unzweifelhaft, dass das Suberin bei der Behandlung mit dem Acetylierungsmittel einem acetolytischen Abbau unterliegt, der sich nur etwas langsamer als die Acetylierung der Polysaccharide vollzieht. Unter welchen Bedingungen sich dieser vollzieht und wie weit er getrieben werden kann, haben die nun folgenden Versuche gezeigt, die von Herrn *Guido Sonderegger* durchgeführt wurden.

5 gr trockner Oxydkork wurden eine Stunde mit 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid, in dem 6 gr wasserfreies Zinkchlorid gelöst waren, bei 100° unter häufigem Umschwenken erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbte. Der Kolbeninhalt wurde durch einen Glas-Goochtiiegel filtriert und der Rückstand *A* noch zweimal gleich behandelt. Nach der dritten Filtration wurde erst mit 50 cm<sup>3</sup> warmen Anhydrid, dann mit 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gewaschen. Die Filtrate wurden durch Eingiessen in je 1,5 Liter Wasser zersetzt, über Nacht stehen gelassen, filtriert, ausgewaschen und nach längerem Aufbewahren über Phosphor-pentoxyd gewogen.

Der Niederschlag des Filtrates	I	betrug: 1,15 gr
„ „ „ „	II	„ : 0,52 gr
„ „ „ „	III	„ : 0,05 gr

zusammen wurden 1,72 gr eines rötlichen Rückstandes *B* erhalten, der mit abs. Alkohol ausgekocht 0,80 gr leicht rötlicher Acetyl-cellulose = 7,8% Cellulose hinterliess, während durch Verdampfen des Alkohols 0,97 gr eines rötlichen Fettes erhalten wurden. Der Rückstand *A* wurde über Nacht in 1 Liter Wasser stehen gelassen, nach dem Waschen mit Wasser, mit 200 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol, der nur Spuren löst, ausgekocht und bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug 4,20 gr. Er war von

<sup>1)</sup> Da der Gehalt an Unverseifbaren nach Abzug der anorg. Bestandteile grösser ist als dem Cellulosegehalte entspricht, können noch andere Polysaccharide im Unverseifbaren enthalten sein. Sie dürften wohl aus Hemicellulosen bestehen, da wir annehmen, dass im grossen und ganzen unser Aufschluss mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig bezüglich der Holzbestandteile des Korkes zu ähnlichen Ergebnissen führt, wie der von *E. Schmidt* und seinen Mitarbeitern an andern Holzarten vielfach durchgeführte Aufschluss mit Chlordioxyd. Ohne in das Arbeitsgebiet dieser Forscher eindringen zu wollen, haben wir zur Abklärung dieser Frage einige Versuche im Gange.

dunkelgelber Farbe. Die Acetylbestimmung ergab 15,8%, die mit der Gewichtsvermehrung von 18,4% unter Berücksichtigung des Cellulosegehaltes gut übereinstimmt. Beachtenswert erscheint uns, dass, nach Abrechnung des Cellulosegehaltes, infolge der gegen die vorhergehenden Versuche höheren Temperatur und längeren Einwirkungsdauer, nicht nur ein erheblicher Abbau von 21% eingetreten ist, sondern dass dieser auch nicht weiter fortgesetzt werden kann.

Diese beiden und einige weitere Acetylierungen, die unter fast gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, sind in ihren Resultaten im folgenden zusammengestellt:

	Temp.	gr angew. Subst.	A gr u. % lösl. Anteil	B gr u. % unlösl. Anteil	Summe A + B	Erhaltene gr Acetylcellulose = % Cellulose	Acetylgehalt % vom B	Dauer u. Anzahl d. Extraktionen mit Acetanhydrid + ZnCl <sub>2</sub>
1	50—55	6,9936	0,2614 = 3,7	7,1316 = 102	105,7	0,1158 = 0,9	11,2	dreimal je 30 Min. = 1½ St.
2	65—70	3,5000	0,3726 = 10,6	3,8100 = 108,8	119,4	0,2366 = 3,8	16,5	fünfmal je 20 Min. = 1¾ St.
3	94—98	7,3966	1,7108 = 23,1	6,6136 = 89,4	112,5	0,5650 = 3,9		zweimal je 1 St. = 2 St.
4	105—110	5,00	1,72 = 34,4	4,20 = 84,0	118,4	0,80 = 7,8	18,7	dreimal je 1 St. = 3 St.
5	118	5,8432	0,1022 = 1,7	6,0662 = 104,0	105,7	—	19,3	6 St. ohne Zinkchlorid

Um sicher zu sein, dass der hohe Acetylgehalt nicht durch Absorption von Essigsäure bzw. durch die Bildung gemischter Anhydride aus Korkfettsäuren und Essigsäure vorgetäuscht wird, wurden in den Versuchen 1, 3, 4, 5 die Korkrückstände nach dem Auswaschen mit Wasser noch über Nacht in 5-proz. Natriumbicarbonatlösung stehen gelassen, gründlich mit Wasser ausgewaschen, dann mit 1-proz. Salzsäure und dann wieder mit Wasser gewaschen, um dann bei 100° getrocknet und gewogen zu werden. Die Farbe der acetylierten Korkrückstände — Acetylkorke — war bei den Versuchen 3 bis 5 dunkler als im Ausgangsmaterial. Sämtliche Acetylkorke zeigten noch die Unlöslichkeit und Elastizität des Ausgangsmaterials. Beachtenswert erscheint uns das Ergebnis des Versuches 5, bei dem ohne Kondensationsmittel ein gleich grosser Acetylgehalt erzielt wurde, wie in den Versuchen 2—4, ohne dass damit ein nennenswerter Abbau verbunden

war. Dieses Ergebnis scheint uns am besten dafür zu sprechen, dass im Oxydkork freie Hydroxylgruppen vorhanden sind. Die Differenzen zwischen Acetylgehalt und Gewichtszunahme dürften auf die Bildung löslicher Abbauprodukte zurückzuführen sein. Über die Zusammensetzung des acetolytisch abgebauten und nicht abgebauten Anteils können vorläufig mangels geeigneter quantitativer Trennungsmethoden für die einzelnen Korkfettsäuren nur rohe Angaben gemacht werden. Wir haben uns bisher darauf beschränkt, die Phellonsäure nachzuweisen und sind zu dem Resultat gekommen, dass diese bei dem Abbau zum grössten Teil herausgelöst wird.

Als Trennungsmittel für die durch alkalische Verseifung erhaltenen Fettsäuren haben wir Tetrachlorkohlenstoff benutzt, der die Oxydosäuren des Oxydkorkes in der Hitze nur wenig löst. Beim Abkühlen scheidet sich erst der geringe gelöste Anteil der Oxydosäuren, dann bei ca. 35° die Phellonsäure aus. Nach dem Stehen über Nacht in Eis wurde die ausgeschiedene Phellonsäure abfiltriert. Der Smp. der so erhaltenen Roh-Phellonsäure liegt zwischen 84 und 91°. Der Acetylkork der Versuche 3 und 4 enthielt nur ganz geringe Mengen Phellonsäure, die dagegen reichlich im löslichen Anteil vorhanden war.

Ein Vergleich der Versuche zeigt weiter, dass schon bei 55° eine erhebliche Acetylierung vor sich geht, während der Abbau vorerst gering ist und die Herauslösung der Cellulose als Acetyl-cellulose noch unvollkommen bleibt. Diese wird aber schon bei 65 bis 70° vollständig extrahiert, während der Abbau erst gegen 100° sich dem Endwert nähert. Es scheinen somit beide Prozesse deutlich gegeneinander differenziert zu sein. Der hohe Cellulosewert des Versuches 4 dürfte ein Zufallswert sein, wie solche hin und wieder bei Verwendung kleiner Proben auftreten.

Ähnliches Verhalten zeigte der Reinkork. Wir gingen diesmal von grösseren Mengen aus, wobei wir, um den Endzustand auch bei niedriger Temperatur zu erreichen, länger erwärmt haben.

65 gr lufttrockner Reinkork wurden mit 1 Liter Essigsäureanhydrid + 60 gr Zinkchlorid 6 Stunden auf 70° erwärmt. Am anderen Tage wurde der dunkle Kolbeninhalt filtriert (Filtrat *A*), kräftig ausgepresst, erst mit 500 cm<sup>3</sup> warmem Anhydrid, dann mit 500 cm<sup>3</sup> Eisessig gewaschen und nach dem Abpressen (Filtrat *B*) in 5 Liter Wasser gegeben, einen Tag stehen gelassen, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol extrahiert. Es blieb ein hellbrauner Rückstand *A* von 61 gr = 94 % des Ausgangsmaterials, der 18,7% Acetyl enthielt. Aus dem Alkohol wurden 3 gr = 4,3% einer dunklen Masse erhalten. Das Filtrat *A* gab nach dem Zersetzen mit Wasser 17 gr = 26% eines dunkelbraunen Pulvers, das Filtrat *B* 1,7 gr = 2,6% einer dunkelgelben Substanz. Aus dem Gemisch beider wurde durch alkoholische Extraktion 9 gr = 13,9% als dunkelbraune, etwas schmierige Masse gewonnen, während 10 gr = 15,4% als dunkelbraunes Pulver *C* zurückblieben. Dieser Teil *C* enthält nach *Karrer* die acetylierten Polysaccharide. Die Gewichtszunahme betrug insgesamt 27%, ist also

fast 10% grösser als beim Oxydkork, und wird durch die Gegenwart der Begleitsubstanzen bedingt sein.

Vom Rückstand *A* wurden 17,00 gr mit 3-proz. alkoholischer Kalilauge verseift. Es blieben nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Alkohol, verd. Salzsäure und Wasser und darauffolgendem Auskochen mit Alkohol 3,30 gr = 19,4%. Diesen Rückstand *I* haben wir auf Cellulose geprüft<sup>1)</sup>.

Er wurde mit 100 cm<sup>3</sup> 2-proz. Salpetersäure 2 Stunden auf 90—95° erwärmt, wobei halbstündlich 1,0 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure zugefügt wurden. Unter lebhafter Gasentwicklung und Schäumen nahm er gelbrote Farbe an. Nachdem über Nacht stehen gelassen war, wurde durch einen Glas-Goochtiiegel filtriert und mit Wasser gewaschen. Das verbliebene feinkörnige, rotgelbe, voluminöse Produkt wurde nun mit je 200 cm<sup>3</sup> Alkohol zweimal ausgekocht. Die Menge des unlöslichen Körpers verringert sich, während der Alkohol tief gelbrote Farbe annimmt. Dann wurde der Rückstand zweimal mit je 100 cm<sup>3</sup> einer 10-proz. Natriumsulfitlösung (cryst. pro analysi) je eine halbe Stunde auf 90° erwärmt. Die Sulfitlösung nahm unter Rotbraunfärbung den Rest der Nitrokörper auf. Der unlösliche Rückstand war von hellgrauer Farbe. Er wurde mit heissem Wasser, dann, um ihn besser filtrierbar zu machen, mit 0,5-proz. Salzsäure und darauf wieder mit Wasser gewaschen. Zum Trocknen wurde er über Nacht in viel Alkohol stehen gelassen, abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet.

Der hellgraue lockere Rückstand *D* wog 0,4398 gr = 2,58% vom Acetyl- und 2,0% vom Reinkork. Unter dem Mikroskop sind hauptsächlich Sklereiden zu erkennen. Zinkchloridjod-lösung färbt die Teilchen blauviolett, Phloroglucin- und Anilinsalzreaktion fallen negativ aus. Die Veraschung obiger Menge ergab 0,0608 gr Asche = 13,8%.

Es sind somit 1,7% der im Reinkork vorhandenen polymeren Kohlehydrate trotz der langen Acetylierung nicht löslich geworden. Wir haben eine weitere Probe des Acetyl-Reinkorkes nochmals mit dem Acetylierungsmittel behandelt, konnten aber keinen nennenswerten Betrag löslich machen, ganz in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Oxydkorkes. Dass obiger Rückstand *D* ebenfalls wohl hauptsächlich Cellulose ist, ergab der acetolytische Abbau von 2 gr eines wie oben erhaltenen Rückstandes. Wir erhielten, obwohl uns durch ein Missgeschick ein erheblicher Anteil verloren ging, 0,3 gr Octacetyl-cellobiose vom Smp. 221—222°.

Das Produkt *C* sollte nun den löslich gemachten Anteil der Korkcellulose enthalten. Wir erhielten bei der Aufarbeitung 0,6513 gr Cellulose = 1,0% des Reinkorkes. Zusammen wurden demnach 2,7% Cellulose gefunden.

<sup>1)</sup> In Anlehnung an ein Verfahren von *Cross* und *Bevan* (*F. Czapek*, Biochemie der Pflanzen, I. 653). Schon *Doepfing* (*A.* 45, 286 [1843]) hat bei der Behandlung von Kork mit Salpetersäure einen Rückstand erhalten, den er für Cellulose erklärte.

Als Ergänzung zu diesem Versuche wurde eine grössere Menge Verseifungsrückstand des Reinkorkes ebenfalls mit dem Acetylierungsgemisch behandelt.

350 gr Reinkork wurden mit 250 gr Kaliumhydroxyd, gelöst in 4 Liter Alkohol, durch achtstündiges Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade verseift. Der Kolbeninhalt wurde heiss abfiltriert und nochmals mit Alkohol ausgekocht. Der verbleibende braune Rückstand *A* wurde in überschüssige 5-proz. Salzsäure eingetragen, einige Zeit stehen gelassen, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Es blieben 110 gr = 31,4% des Ausgangsmaterials.

50 gr dieses Rückstandes wurden in auf 70° erwärmtes Essigsäureanhydrid, in dem 60 gr Zinkchlorid gelöst waren, eingetragen und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nun wurde abgekühlt, abgesaugt und der Rückstand nochmals mit 300 cm<sup>3</sup> Anhydrid + 18 gr Zinkchlorid  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 70° erhitzt. Nach dem Absaugen wurde nochmals  $\frac{1}{2}$  Std. mit 300 cm<sup>3</sup> Anhydrid auf 70° gehalten, abfiltriert, mit Eisessig nachgewaschen und der Rückstand 2 Tage in 2 Liter Wasser stehen gelassen. Nach dem Auswaschen und Trocknen blieb ein hellbraunes, feinpulvriges Produkt *B* im Gewichte von 35,5 gr = 71% vom Rückstand *A*.

Dieses Produkt *B* wurde durch vierstündiges Sieden mit 300 cm<sup>3</sup> 5-proz. alkoholischer Kalilauge verseift. — Die Acetylprodukte werden von verd. Salpetersäure nur langsam und unvollkommen zu reiner Cellulose abgebaut. — Die aus den Acetylprodukten regenerierten acetylfreien Körper werden ebenfalls langsamer durch Salpetersäure angegriffen als die überhaupt nicht acetylierten Produkte. — Der unlösliche Rückstand wurde in verd. Salzsäure eingetragen, nach längerem Stehen abgesaugt, ausgewaschen und zweimal mit je 500 cm<sup>3</sup> Alkohol in der Siedehitze ausgezogen. Der so erhaltene dunkelbraune Rückstand wurde wie oben mit 2-proz. Salpetersäure, Alkohol und 5-proz. Natriumsulfidlösung behandelt und, da er noch braun war, noch einmal derselben Behandlung unterworfen. So wurden 1,6882 gr Cellulose + anorgan. Bestandteile erhalten = 3,37% vom Rückstand *A* oder 1,06% vom Reinkork. Hieraus wurden 0,4072 gr Octacetylcellobiose gewonnen. Durch Veraschen des in Chloroform unlöslichen Rückstandes wurden 0,0814 gr Asche erhalten. Der Cellulosegehalt betrug also 1,01% vom Reinkork.

Die vereinigten Filtrate der Acetylierungen wurden in 6 Liter Wasser gegossen. Nach zweitägigem Stehen wurde der braune körnige Niederschlag *C* mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Er wog nach dem Trocknen 24,5 gr = 49% vom Rückstand *A*. Das Produkt *C* wurde durch vierstündiges Kochen mit 200 cm<sup>3</sup> 5-proz. alkoholischer Kalilauge verseift und vom Unlöslichen abfiltriert. Dieses wurde mit heissem Alkohol gewaschen, in verd. Salzsäure über Nacht stehen

gelassen, filtriert und mit Wasser gewaschen. Das stark braune Produkt wurde mit Alkohol extrahiert, in den eine braune, schmierige Masse ging. Der hellbraune Rückstand wurde wie oben mit 2-proz. Salpetersäure, Alkohol und 5-proz. Natriumsulfitlösung behandelt. Es blieben nach dem Trocknen 1,91 gr farbloser Cellulose = 3,82% vom Rückstand *A* oder 1,2% vom Reinkork. Aus 1,8980 gr dieser Cellulose wurden 0,5810 gr Octacetyl-cellobiose = 30,6% der angew. Cellulose erhalten.

Auch aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass durch Acetanhydrid + Zinkchlorid nur ein Teil der im Kork vorhandenen Cellulose herausgelöst wird. Zusammen wurden erhalten: 1,0 + 1,2 = 2,2% vom angew. Reinkork.

Da durch die zahlreichen Operationen mit unvermeidlichen Verlusten zu rechnen war, wurden zur Kontrolle 50 gr des Rückstandes *A* direkt mit Salpetersäure usw. auf Cellulose verarbeitet. Wir erhielten so 5,22 gr aschehaltige Cellulose, deren Aschengehalt 12,1% betrug, so dass der Cellulosegehalt des Reinkorkes nach dieser Methode zu 2,65% gefunden wurde.

Im folgenden sind die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Cellulosewerte, die recht gute Übereinstimmung zeigen, zusammengestellt:

Cellulose gefunden als	Acetyl-cellulose	Cellulose	Octacetyl-cellobiose
Gef. im Oxydkork . .	3,8; 3,9; (7,8)		3,3—4,0
Gef. im Reinkork . .		1 + 1,7 = 2,7 1,2 + 1 = 2,2 2,65	
Ber. auf Rohkork . .	2,5 — 2,6	2,2; 1,8; 2,2	2,2 — 2,7
Ber. auf Naturkork .	1,7	1,5; 1,2; 1,5	1,5 — 1,8

Auf jedem Fall bleibt, ob man vom Reinkork selbst oder seinem unverseifbaren Rückstand ausgeht, nach der von *Karrer* und seinen Mitarbeitern angewandten Methode ein grosser Teil der im Kork vorhandenen Cellulose unlöslich im Rückstand und muss gesondert bestimmt werden, wenn man nicht die direkte Bestimmung durch oxydativen Abbau der Begleitsubstanzen z. B. durch Wasserstoffperoxyd, wie im Oxydkork, oder durch Salpetersäure, wie in den vorgenannten Beispielen, vorzieht. Wir führen das unterschiedliche Verhalten der Cellulose darauf zurück, dass die in den Sklereiden befindliche Cellulose, da sie durch andere Stoffe inkrustiert<sup>1)</sup> ist, nicht löslich wird. Der andere, löslich gemachte Anteil lässt sich durch die Gegenwart anderer

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die Untersuchungen und Anschauungen *E. Schmidt's* und seiner Mitarbeiter über den Aufbau des Holzes, B. 60, 503 (1927).

Stoffe, die scheinbar ebenfalls zu den Polysacchariden gehören, und die mengenmässig die Cellulose zu übertreffen scheinen, nur zu einem minimalen Teil als Octacetyl-cellobiose nachweisen, wenn diese Begleiter nicht vorher entfernt werden<sup>1)</sup>. Wir stellen aber die Beantwortung der Frage, zu welcher Klasse diese Cellulosebegleiter gehören, vorläufig zurück, da wir sie für die Konstitution des Suberins von untergeordneter Bedeutung halten.

Wenn wir somit auch gezeigt haben, dass im Kork nicht nur Spuren von Cellulose, wie aus den Untersuchungen von *Karrer* und seinen Mitarbeitern hervorzugehen schien, enthalten sind, sondern 1½—2%, so bleibt doch die Tatsache bestehen, dass die Korkschicht von *Quercus suber* ein recht Cellulose-armes Gebilde ist, zumal anzunehmen ist, dass das von uns benutzte techn. Korkmehl noch nachträglich durch Cellulose-haltiges Material verunreinigt wurde.

*G. Zemplén* hat seinerzeit durch Kupferoxyd-ammoniak dem mit Lauge verseiften Korkrückstand Polysaccharide entziehen können. Die so erhaltene Fraktion dürfte identisch sein mit der durch Essigsäure-anhydrid erhaltenen, wie aus der Nichtüberführbarkeit in Octacetyl-cellobiose nach der Methode von *Franchimont* geschlossen werden kann<sup>2)</sup>. Als wir dem Oxydkork mit Kupferoxyd-ammoniak die Cellulose entzogen, machten wir die Beobachtung, dass durch dieses Mittel der Oxydkork weitgehend abgebaut wird, weiter jedenfalls als er durch Einwirkung gleichkonzentrierten Ammoniaks in derselben Zeit angegriffen wird. Nach dem S. 358 aufgeführten Versuch wird er durch 17-stündiges Stehen in einer 22-proz. Ammoniaklösung zu 10% abgebaut, während er durch gleichlanges Stehen, bei gleicher Temperatur, in einer Kupferoxyd-ammoniaklösung, die mit ebenfalls 22-proz. Ammoniaklösung bereitet war, zu 85,5% abgebaut wird.

2 gr Oxydkork wurden in 150 cm<sup>3</sup> Kupferoxyd-ammoniaklösung 17 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Flascheninhalt, der bezüglich des Korkes keine grosse Veränderung zeigt — die Teilchen waren teilweise zusammengeballt —, wurde durch einen Glas-Goochtiegel filtriert, mit je 50 cm<sup>3</sup> Kupferoxyd-ammoniaklösung und Ammoniak gewaschen und in verd. Salzsäure eingetragen, nach längerem Stehen in dieser abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Darauf wurde er mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol zweimal ausgekocht und getrocknet. Es blieben 0,29 gr = 14,5% des Ausgangsmaterials. Die Kupferoxyd-ammoniak-filtrate wurden mit Salzsäure angesäuert und der nach mehrstündigem Stehen flockige, bräunliche Niederschlag abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol extrahiert. Der Alkohol nahm braune Farbe an. Der Rückstand — die Cellulose — war nach dem Trocknen von bräunlicher Farbe, die durch Behandeln mit Ammoniak entfernt werden konnte und wog 0,06 gr = 3,0% des Ausgangsmaterials.

Dasselbe Verhalten zeigt der Reinkork:

20 gr Reinkork wurden in 500 cm<sup>3</sup> Kupferoxyd-ammoniak-lösung unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. Die Farbe der Lösung war von Blau in Grün ungeschlagen. Nach dem Verdünnen mit 2 l Wasser wurde abgesaugt und der Rück-

<sup>1)</sup> Wir können die diesbezüglichen Untersuchungen *Karrer's* und seiner Mitarbeiter voll bestätigen.

<sup>2)</sup> Vergl. Z. physiol. Ch. **85**, 173 (1913) und Helv. **5**, 850 (1923).

stand in überschüssige, verdünnte Salzsäure eingetragen, längere Zeit stehen gelassen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es blieb ein brauner Rückstand, der dreimal mit Alkohol extrahiert wurde. Durch Eindampfen der alkoholischen Filtrate wurden 10 gr = 50% des Reinkorkes erhalten.

Man kann nach diesen Ergebnissen auf keine Weise die Cellulose aus dem Kork entfernen, ohne ihn gleichzeitig stark zu verändern. Die Acetylierung führt zu einem stufenweisen Abbau, indem unter gleichzeitiger Acetylierung von Kork und Cellulose letztere löslich wird, darauf wird ein bestimmter Anteil des Suberins ebenfalls abgespalten und zurück bleibt ein nicht weiter acetolytisch spaltbares Produkt, das, acetylhaltig, noch unveränderte Kork Eigenschaften zeigt. Der Kupferoxyd-ammoniak-Abbau lässt sich nach unsern Erfahrungen dagegen nicht differenzieren, denn die Lösung der Cellulose ist mit weitgehendem Zerfall des Korkes verknüpft.

#### IV. Vergleich des Oxydkorkes mit dem Reinkork.

Konnten wir im Vorstehenden zeigen, dass der Oxydkork zur Hauptsache aus Fettsäuren, Cellulose und Aschebestandteilen besteht, so kann u. E. gegen die aus diesen Tatsachen zu ziehenden Schlüsse hauptsächlich der Einwand erhoben werden, dass unsere Vorbehandlung mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig<sup>1)</sup> und mit Natriumsulfit die eigentliche Korksubstanz — das Suberin — so weitgehend verändert habe, dass Rückschlüsse über die Konstitution nicht mehr oder wenigstens nur mit Vorsicht zu ziehen seien.

Ein Vergleich des Oxydkorkes mit dem Reinkork ergibt folgendes: Beide Korkmuster haben noch durchaus die Haupteigenschaften des Korkes: Elastizität und Unlöslichkeit. Beide Sorten Kork unterscheiden sich nicht in ihrem Verhalten gegen Alkalien. In beiden werden nämlich schnell durch wässriges oder alkoholisches Kali, sowie durch Barytlauge die vorher unlöslichen Fettsäuren quantitativ in Salze übergeführt. Beide Sorten lassen sich durch Veresterung mit Alkohol und Salzsäure quantitativ in Ester überführen, in beiden lassen sich durch Erhitzen mit Wasser auf 170° die Fettsäuren löslich machen. Beide Muster verhalten sich gegenüber Anilin in der Hitze gleich. In beiden werden durch Mineralsäuren in der Hitze die Fettsäuren nur langsam in Freiheit gesetzt, bei Zimmertemperatur werden beide Sorten durch 83-proz. Phosphorsäure nur teilweise angegriffen. Gleiches Verhalten haben Oxyd- und Reinkork gegenüber Zinkchlorid und Essigsäure-anhydrid. Auch hier erfolgt nur ein teilweiser Abbau der Fettsubstanzen, während der Rückstand acetyliert wird. In den beiden letzten Fällen besteht scheinbar ein gradueller Unterschied, indem der Oxydkork weniger leicht angreifbar erscheint. Die Polysaccharide werden ihm aber besser entzogen als dem Reinkork.

<sup>1)</sup> Wir möchten an dieser Stelle erwähnen, dass nach einigen Versuchen auch andere Oxydationsmittel, wie Chlordioxyd oder Stickoxyde, den Kork aufzuschliessen vermögen.

Den wesentlichsten Unterschied zeigen die durch diese Abbaumethoden erhaltenen Fettsäuren. Die Fettsäuren des Reinkorkes haben eine Jodzahl von 58 und einen Erweichungspunkt von ca. 35°; die des Oxydkorkes eine Jodzahl von 8—12 und einen Erweichungspunkt von 60°. Dagegen konnten in beiden Korkmustern ausser Oxyssäuren keine hydroxylhaltigen Komponente, im besondern nicht Glycerin<sup>1)</sup> und höhere Alkohole, gefunden werden. Die Fettsäuren des Oxyd- und des Reinkorkes unterscheiden sich auch teilweise in ihrer Löslichkeit. Beide Sorten Fettsäuren lassen sich aber unter gleichen Bedingungen wieder zu korkähnlichen Produkten polymerisieren<sup>2)</sup>. Der einzige bisher bemerkbare Unterschied betrifft also nicht das Gesamtverhalten der beiden Korkmuster, sondern das der aus diesen freigemachten Fettsäuren. Im Oxydkork sind nicht nur eine grosse Anzahl Begleitstoffe des Reinkorkes entfernt, sondern es ist gleichzeitig eine Oxydation<sup>3)</sup> der ungesättigten Fettsäuren eingetreten, ohne dass sich die eigentlichen Korkeigenschaften wesentlich geändert hätten. Wir haben z. B. den Eindruck, dass die Elastizität des Oxydkorkes im Einklang mit dem höheren Schmelzpunkt seiner Fettsäuren gegenüber dem Reinkork verringert ist.

*Den Oxydkork sehen wir jedenfalls als weitgehend von Begleitsubstanzen befreiten Kork an, der die Korkeigenschaft — das Suberin — in einer allerdings sauerstoffreicheren Form — als Oxydosuberin — enthält, ohne dass beim Übergang vom Reinkork zum Oxydkork integrierende Bestandteile des Suberins abgebaut sind, und ohne dass ein grundlegender Unterschied hinsichtlich der „Elementarbestandteile“ besteht. Ein solcher hinsichtlich des Aufbauprinzipes ist zwar möglich, aber gibt sich durch die angewandten Methoden nicht zu erkennen.*

## V. Konstitutionsfragen.

Können nun aus der Zusammensetzung und dem Verhalten des Oxydkorkes gegenüber den verschiedenen Agentien bereits Schlüsse über die Konstitution des Suberins gezogen werden? Die Beantwortung dieser Frage ist wenigstens teilweise abhängig von der, ob Oxydkork und Oxydosuberin miteinander identisch sind. Wir haben ja mit Hilfe der verschiedenen Abbaumethoden gezeigt, dass der Oxydkork im wesentlichen aus Cellulose und vielleicht kleinen Anteilen Celluloseähnlicher Substanzen, Fettsäuren und anorganischen Bestandteilen besteht. Die kleinen Mengen Farbstoff<sup>4)</sup> können als wichtige Bestand-

<sup>1)</sup> Glycerin konnte bereits *M. von Schmidt* unter den Verseifungsprodukten des Suberins nicht auffinden.

<sup>2)</sup> Wir werden unser hierüber gesammeltes Material bald mitteilen.

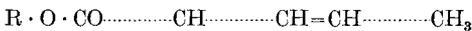
<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Konstitution der durch Wasserstoffperoxyd-Eisessig entstehenden Oxydosäuren sind im Gange.

<sup>4)</sup> Über die Natur des gelben Farbstoffes können wir vorläufig keine näheren Angaben machen. Er lässt sich den in Alkohol oder Äther gelösten Korkfettsäuren des Oxydkorkes zum grössten Teil durch Fasererde entziehen und aus dieser durch siedenden Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind, eluieren. Seine Menge beträgt jedenfalls weniger als 0,1% vom Oxydkork.

teile nicht in Frage kommen. Ebenso dürfen wohl die anorganischen Bestandteile, die zum weitaus grössten Teil erst nachträglich in den Kork gelangt sein müssen, ausser Acht gelassen werden. Die Gerbstoffe, Stickstoff-haltigen Verbindungen und andere Substanzen sind, da sie sich nicht im Oxydkork vorfinden, keine Bestandteile des Suberins. Demnach muss man nur noch entscheiden, ob die Cellulose ebenfalls wie die anorganischen Bestandteile und der Farbstoff ein vom Suberin nur nicht abtrennbarer Begleiter ist, oder ob sie, wie in letzter Zeit häufig vermutet<sup>1)</sup>, mit den Fettsäuren chemisch verknüpft am Aufbau des Suberins beteiligt ist.

*Karrer* und seine Mitarbeiter schliessen auf Grund des prozentual kleinen Anteils der polymeren Kohlenhydrate am Kork, dass diesen eine erhebliche Rolle am Korkaufbau schwerlich zuzuerkennen sei. Nach unseren Untersuchungen ist dieser Anteil zwar etwas grösser, aber auch so noch gering genug. Man könnte schon so den Ansichten *Karrer's* beipflichten. Zudem haben diese Autoren zur weiteren Stützung ihrer Ansicht, dass Cellulose-ester höherer Fettsäuren nicht die Grundlage des Korkes abgeben, das Cellulose-hexa-palmitat dargestellt und es nicht korkähnlich befunden.

Es wäre allerdings auch denkbar, dass die Cellulose doch ein Bestandteil des Suberins sei, indem sie mit ungesättigten Fettsäuren desselben, z. B. der Suberinsäure, verestert ist, womöglich mit Estoliden derselben nach dem Schema:



und dass diese Ester bzw. Estolid-ester mit dem Überschuss der ungesättigten Fettsäuren zu grösseren, unlöslichen Molekeln polymerisiert sind. Hierbei ist es durchaus wahrscheinlich, dass das Suberin auch nach Entfernung der Cellulose seine charakteristischen Eigenschaften beibehält, da das für dieses grundlegende Polymerisationsprinzip nicht von der Gegenwart der Cellulose abzuhängen braucht. Somit wäre auch erklärt, dass das von den genannten Forschern dargestellte Cellulose-hexa-palmitat infolge seines Gehaltes an gesättigten Fettsäuren nicht korkähnliche Eigenschaften haben kann. Folgt man dieser Anschauung, so kann die Cellulose aus diesem Verbande bei der Behandlung mit Zinkchlorid und Acetanhydrid nur durch Umesterung frei werden. *Karrer* und seine Mitarbeiter halten nun eine Umesterung für nicht wahrscheinlich. Da die Einwirkung dieser Agentien aber, wie wir fanden, tiefgreifender ist, indem sie zu einem teilweisen acetolytischen Abbau des Suberins führt, könnte doch wieder eine Umesterung erneut diskutiert werden. Es wird aber offenkundig von den Bestandteilen des Oxydkorkes am leichtesten die Cellulose herausgelöst. Erst bei längerer Einwirkung oder höherer Temperatur voll-

<sup>1)</sup> Vergl. die S. 346, Fussnote 1 angezogene Lit.

zieht sich der acetolytische Abbau, so dass man doch berechtigt sein kann, die Cellulose als nur nicht entfernbaren Begleiter des Suberins aufzufassen.

Zum gegenteiligen Eindruck führt das Verhalten des Korkes gegen Kupferoxyd-Ammoniak. Hier erfolgt bei der Herausnahme der Cellulose ein tiefgreifender Zerfall des Suberins. Am Beispiel der Acetyl-cellulose haben wir uns überzeugt, dass diese rasch durch *Schweizer's* Reagens unter Abspaltung der Acetylgruppen gelöst wird. Dieselbe Beobachtung haben an Nitro-cellulose schon *Rassow* und *von Bongé*<sup>1)</sup> gemacht.

2 gr Acetyl-cellulose wurden mit 150 cm<sup>3</sup> Kupferoxyd-Ammoniaklösung mehrere Stunden geschüttelt. Nach 4 Stunden war völlige Lösung eingetreten. Die ausgefällte Cellulose wog 1,05 gr. Dass dieser Vorgang nichts weiter als eine Verseifung darzustellen scheint, die durch ein stark basisches Kupferoxyd-Ammoniak-kation veranlasst wird, geht aus den Untersuchungen von *Bonsdorff*<sup>2)</sup> hervor. In Übereinstimmung damit haben wir durch einen, wenn auch nur rohen, Vergleich zwischen 22-proz. Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniaklösung gegenüber Salicylsäure-methylester festgestellt, dass letzteres Agens bei Zimmertemperatur und kräftigem Schütteln ungefähr sieben- bis achtmal schneller verseifend wirkt. Wir weisen deshalb auf diese stark verseifende Wirkung von *Schweizer's* Reagens hin, weil unter Vernachlässigung dieser fehlerhafte Schlüsse gezogen werden könnten.

Wenn wir uns ebenfalls der Ansicht *Karrer's* anschliessen, so wollen wir doch vorläufig nicht jede Beteiligung der Cellulose am Aufbau des Suberins verneinen. Wir hoffen, auf einem ganz anderen Wege bald völlige Klarheit darüber zu haben. Uns scheint es aber auch so wahrscheinlicher, dass die Bedeutung der Cellulose im Korkgewebe darauf beruht, dass sie — voraussichtlich vergesellschaftet mit anderen polymeren Kohlenhydraten — die Gerüstsubstanz der Korkzellen bildet. Diese Auffassung stützt sich auf die histologischen Befunde von *Höhnel's*. Den Oxydkork sehen wir deshalb als ein durch Cellulose, anorganische Bestandteile und Farbstoff verunreinigtes Oxydosuberin an. Das Oxydosuberin und Suberin selbst fassen wir als hochmolekulare Körper auf, deren Bausteine nur gesättigte und ungesättigte bzw. Oxydo-fettsäuren — zum überwiegenden Teile Oxyfettsäuren — sind, wobei wir der Überzeugung sind, dass, selbst wenn die Cellulose und andere polymere Kohlenhydrate chemisch mit den Fettsäuren verknüpft sein sollten, dies für den Charakter des Suberins nicht ausschlaggebend ist.

Wir sind auf analytischem Wege demnach zu demselben Ergebnis, wie *M. von Schmidt*<sup>3)</sup> gekommen, dessen unseres Erachtens grundlegende

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **21**, 733 (1908).

<sup>2)</sup> B. **35**, 2323 (1903).

<sup>3)</sup> M. **25**, 277 (1904); **31**, 347 (1910).

Versuche bisher nicht die richtige Beurteilung erfahren haben. Er konnte die durch Verseifung aus dem Kork erhaltenen Säuren verhältnismässig leicht — allein durch längeres Erhitzen auf 140° — wieder zu einer Substanz polymerisieren, die in bezug auf Unlöslichkeit und Elastizität weitgehende Ähnlichkeit mit dem Suberin aufwies. Er fasst dieses als ein unlösliches Gemenge von Polymerisationsprodukten und Anhydriden fester und flüssiger Fettsäuren und Oxyfettsäuren auf. Er wies auch schon darauf hin, dass der Kork seine Entstehung nicht einem Oxydationsprozess nach Art der Linosynbildung verdankt. Die leichte Bildung des Oxydkorkes mit seinem Gehalte an gegenüber dem Kork sauerstoffreicheren Säuren, die so leicht aus den ungesättigten Fettsäuren, vor allem der Suberinsäure, hervorgehen, und deren Bildung sich analytisch durch die sinkende Jodzahl verfolgen lässt, ist ein weiterer Beweis, dass das Suberin, das im Kork völlig unoxydiert vorhanden ist, nicht durch oxydative Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren entstanden ist, obwohl die Korksichten bis zu 15 Jahren den Atmosphärien ausgesetzt sind. Mehr als allgemein gehaltene Rückschlüsse aus dem Verhalten des Suberins auf seine Konstitution bzw. auf sein Konstitutionsprinzip zu ziehen, halten wir für noch verfrüht. Das allgemeine Verhalten des Suberins erinnert an das der Fette, d. h. der Ester. Da eigentliche Alkohole fehlen, können nur Verbindungen der Fettsäuren untereinander in Frage kommen. *M. von Schmidt* nimmt auf Grund seiner Repolymerisationsversuche an, dass die Grundlage des Suberins ein ohne Anhydrierung gebildetes Polymeres der ungesättigten Suberinsäure ist, während die gesättigten Säuren in anhydrischer Form diesen beigemengt sind. Er stellte ein „Phellonsäure-anhydrid“ dar, das aber trotz langen Erhitzens noch in organischen Lösungsmitteln löslich war. Es scheint uns nicht wahrscheinlich, dass Anhydroprodukte gesättigter Mono-oxy-fettsäuren zu unlöslichen Verbindungen polymerisierbar seien. Viel mehr Wahrscheinlichkeit besitzt die Auffassung, dass die gesättigten Oxyfettsäuren mit den ungesättigten anhydrisch verbunden polymerisierbar seien. Hierfür kommen in Frage: der Säure-anhydrid-, der Estolid-, der Lactidtypus und womöglich Kombinationen dieser. Alle werden mehr oder minder leicht verseifbar sein. Der Säure-anhydridtypus scheint auf Grund folgenden Versuches nicht vorzuliegen.

2 gr trockner Oxydkork wurden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin, in dem 3 gr o-Chlorbenzylalkohol gelöst waren, mehrere Tage auf 80° erwärmt. Die Aufarbeitung ergab wieder 2 gr Kork, der bei der Halogenbestimmung nach *Carius* nur Spuren Chlor enthielt. Aus dem Pyridin konnten ebenfalls nur Spuren freier Fettsäuren gewonnen werden.

Der leichte Zerfall des Suberins unter der Einwirkung von Alkalien und durch Veresterung wäre primär eine Depolymerisation durch Besetzung der für diese nötigen freien Carboxylgruppen. Sekundär werden dann die Estolide oder Lactide verseift bzw. umgeestert. Bei

der Anilidierung tritt, wie oben erwähnt, eine erhebliche Wasserbildung auf. Dies Verhalten spricht für freie Carboxylgruppen. Unter den gleichen Bedingungen unterbleibt in Chinolin bei 150° jede Wasserentwicklung. Es tritt nur eine geringe Depolymerisation auf. Bekannt ist auch, dass dem Kork durch längeres Kochen mit Lösungsmitteln stetig kleine Mengen Fettsäuren entzogen werden können. Diese verdanken ebenfalls einer Depolymerisation ihre Entstehung.

Aus dem partiellen Abbau durch Mineralsäuren und Acetolyse scheint sich auf den ersten Blick mehr aussagen zu lassen, obwohl sie nicht ganz konform laufen. Durch Säuren wird mehr abgebaut als durch Acetolyse. Beide scheinen aber den eigentlichen polymeren Grundkörper unangegriffen zu lassen, dagegen den Teil, der nur durch Veresterung an diesen indirekt mitpolymerisiert ist, d. h. die gesättigten Fettsäuren — vielleicht auch die Cellulose — herauszunehmen.

Und doch zeigte es sich, dass beide Vorgänge, nicht nur wegen ihrer quantitativen Unterschiede, nicht miteinander vergleichbar sind.

Würden sie gleichmässig verlaufen, so müsste

- a) der durch Phosphorsäure nicht mehr abbaubare Bestandteil bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid ebenfalls nicht weiter abgebaut werden und
- b) der durch das Acetylierungsmittel nicht weiter abbaubare Acetylkork durch Einwirkung von Phosphorsäure höchstens entacetyliert werden.

Zu a) Der Rückstand — 5,3 gr — des Phosphorsäure-Oxydkorkes, der ein Jahr der Einwirkung syrupöser Phosphorsäure ausgesetzt war, wurde auf die S. 361 beschriebene Weise der Acetolyse unterworfen. Die vereinten Essigsäure-anhydrid-filtrate wurden durch Wasser zer setzt und gaben einen rötlichen pulvrigen Rückstand, der noch nicht ganz 0,1 gr wog. Er enthielt keine Acetyl-cellulose und keine Fettsäuren. Dass erstere fehlt, ist bei der einjährigen Einwirkung der 83-proz. Phosphorsäure nicht überraschend, viel interessanter ist das Fehlen acetolytisch abgespaltener Fettsäuren. Der ausgewaschene Rückstand wog 5,3 gr. Eine Gewichtszunahme und damit eine Acetylierung war also im Gegensatz zum Verhalten des Rein- und des Oxydkorkes nicht eingetreten. Eine Acetylbestimmung ergab 0,2%.

Zu b) 5 gr Acetyl-Oxydkork mit einem Acetylgehalt von 18,3% wurden mit 83-proz. Phosphorsäure drei Monate stehen gelassen. Es blieben 2,8 gr in Alkohol unlöslicher Rückstand, der acetylfrei war. Er ist demnach nicht nur entacetyliert, sondern auch noch zu 21,8% abgebaut worden.

Das auffällige Verhalten des Phosphorsäure-Korkes bei der Acetylierung deutet darauf hin, dass unter dem Einfluss der Mineralsäure unter teilweiser Verseifung eine Umpolymerisation stattgefunden haben muss. Es steht hiermit im Einklang, dass die Säure-korke eine der

charakteristischen Eigenschaften des Korkes — die Elastizität — fast verloren haben. Sie sind spröde, harte Substanzen.

Scheiden die Säure-korke somit für die Beurteilung der Konstitutionsfragen vorläufig aus, so scheinen die Acetyl-korke erhöhtes Interesse zu beanspruchen. Bei ihrer Entstehung werden von allen Säuren fast ausschliesslich die gesättigten Säuren, von denen prozentual am stärksten die Phellonsäure vertreten ist, herausgelöst. Obwohl aber der Acetyl-kork noch Korkeigenschaften hat, kann vorläufig doch nicht entschieden werden, ob eine Umpolymerisation unterblieben ist. Doch lässt sich immerhin das korkgleiche Verhalten des Acetyl-korkes als Stütze für die Anschauung verwenden, dass die polymere Grundsubstanz statt eines Teils der Acetylgruppen z. B. Phellonylgruppen getragen hat. Ausserdem muss das Suberin noch freie Hydroxylgruppen enthalten.

Für das Zustandekommen der Polymerisation scheint es dagegen gleichgültig zu sein, ob die Hydroxylgruppen frei oder verestert sind. Dies Verhalten erinnert an das gleichartige der Cellulose und Stärke. Ob dagegen die Polymerisation bedingt ist durch die Gegenwart freier Carboxylgruppen, da alle Operationen, die den Zustand dieser Gruppe verändern, wie Salzbildung, Veresterung, zum Zerfall des Suberins führen, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Ermittlung solcher Gruppen wird eins der wichtigsten Ziele der Suberinchemie sein. Die Äthylengruppe spielt jedenfalls eine hervorragende Rolle, kann aber bezüglich ihres Polymerisationseffektes, wie das dem Suberin völlig ähnliche Oxydosuberin zeigt, durch aus ihr hervorgegangene Oxydogruppen, noch unbekannter Konstitution, ersetzt werden.

Bern, Institut für organische Chemie.

---

## Über die Konstitution der isomeren Phloroglucin-monomethylätheraldehyde und des Cotoins<sup>1)</sup>

von P. Karrer und A. Bloch.

(22. III. 27.)

Zuerst haben *Herzig* und *Wenzel* einen Phloroglucin-monomethylätheraldehyd beschrieben<sup>2)</sup>, den sie aus Phloroglucin-monomethyläther nach der *Gattermann'schen* Synthese mittels Blausäure und Chlorwasserstoff aufbauten und dem sie ohne Beweis Formel II zulegten.

---

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung über Oxycarbonylverbindungen. VI. Abhandl. vergl. *Helv.* **4**, 707 (1921).      <sup>2)</sup> *M.* **24**, 860 (1903).



*P. Karrer* und *A. Glattfelder*<sup>1)</sup> stellten die Verbindung später nach derselben Methode her, bemerkten aber ausdrücklich, dass sie die Frage offen lassen, ob der Aldehyd die Struktur I oder II besitze. Sie fanden seinen Zersetzungspunkt nicht unwesentlich höher als *Herzig* (203° gegen 170°). Einige Jahre später beschäftigten sich *Pratt* und *R. Robinson*<sup>4)</sup> mit demselben Aldehyd, zu dem sie von Phloroglucin-monomethyläther, Formaldehyd-anilin und Phosphoroxychlorid aus gelangten, und legten ihm — im Gegensatz zu *Herzig* und *Wenzel* — die Struktur des 2,4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyds I bei, die dem Verhalten des Aldehyds bei gewissen Anthocyanidinsynthesen<sup>2)</sup> besser gerecht zu werden scheint, als die frühere Formel.

Letzterer Aldehyd stimmt, wie wir uns überzeugten, nach Schmelzpunkt (203° unscharf unter Zersetzung), Mischschmelzpunkt (203°), Löslichkeit und übrigen Eigenschaften völlig mit dem Produkt überein, welches aus Phloroglucin-monomethyläther, Blausäure und Chlorwasserstoff nach *Herzig* entsteht. Es ist möglich, dass sich in den Mutterlaugen dieses Aldehyds das Isomere in sehr kleiner Menge findet, was wir nicht geprüft haben, da wir dieses auf zwei anderen Wegen erhielten.

Den isomeren Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd, dem wir die Bezeichnung iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd beilegen wollen, gewannen wir zuerst, in allerdings kleiner Menge, durch partielle Methylierung von Phloroglucinaldehyd mit Diazomethan. Er entsteht hier neben Phloroglucin-dimethyläther-aldehyd und dem *Herzig*'schen Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd; von letzterem lässt er sich durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser trennen.

Iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd bildet weisse Nadelchen, die bei 139—140° scharf schmelzen. Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine braunrote Farbe an.

Nachdem wir mit den Eigenschaften dieser Verbindung vertraut waren, gelang es auch, sie als Nebenprodukt bei der Aldehydsynthese aus Phloroglucin-monomethyläther, Blausäure und Chlorwasserstoff zu fassen<sup>3)</sup>. Der rohe, nach der Verkochnung des Aldimid-chlorhydrates mit Wasser gebildete Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd ist eine Mischung der beiden Isomeren. Wird er zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert, so bleibt die Isoverbindung in den Benzolmutterlaugen, und lässt sich durch Aufarbeitung derselben abscheiden. Durch Fraktionierung aus Wasser, in dem sie leichter als der *Herzig*'sche Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd löslich ist, wird sie gereinigt. Die

<sup>1)</sup> Helv. 4, 724 (1921).

<sup>2)</sup> Soc. 125, 188 (1924).

<sup>3)</sup> Experimentell von *Alfons Helfenstein* bearbeitet.

Ausbeute ist allerdings sehr klein und erreicht, auf angewandten Phloroglucin-monomethyläther berechnet, nur ca. 4—5% der theoretisch möglichen. Das Hauptprodukt bildet der *Herzig'sche* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd (ca. 80%).

Auf der Suche nach einer einwandfreien Konstitutionsbestimmung der beiden isomeren Aldehyde, die erhebliche Schwierigkeiten bietet, erinnerten wir uns an eine Regel, die nach *J. Pollak*<sup>1)</sup> von *Kostanecki*<sup>2)</sup> stammen soll. Es war uns allerdings nicht möglich, eine Stelle zu finden, wo *Kostanecki* den ihm zugeschriebenen, hier folgenden Satz, niedergelegt hätte. Er lautet nach *Pollak*:

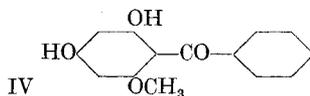
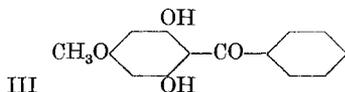
„In zweiwertigen metaständigen Phenolen können nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten, wenn ausser der p-Stellung zu dem einen OH-Reste auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während zweiwertige metaständige Phenole, in denen die para-Stellung zu beiden OH-Gruppen frei ist, aber die Stelle zwischen den beiden besetzt ist, nur Mononitrosoderivate liefern“.

Darnach müsste der 2,6-Dioxy-4-methoxy-benzaldehyd (II) ein Mononitrosoderivat geben, der 2,4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd (I) ein Dinitrosoderivat.

Wir untersuchten daher die beiden isomeren Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde auf ihr Verhalten zu salpetriger Säure unter verschiedenen Bedingungen. Dabei geht der *Herzig'sche* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd sehr leicht und glatt in ein gut krystallisiertes Mononitrosoderivat über; eine zweite Nitrosogruppe tritt nicht ein. Daraus ist zu schliessen, dass diesem Aldehyd entweder nicht die Formel I, sondern II zukommt, oder dass die *Kostanecki'sche* Regel nicht allgemeine Gültigkeit hat.

Der iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd liefert bei der Nitrosierung kein so schönes Nitrosoprodukt; wir konnten es weder genügend reinigen noch krystallisieren. Es kann daher zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage nicht herangezogen werden. Immerhin sei bemerkt, dass sein Stickstoffgehalt nicht weit von dem eines Mononitrosoderivates lag.

Auf die *Pollak-Kostanecki'sche* Nitrosierungsregel stützt sich auch die heute allgemein gebrauchte Formulierung für Cotoin. Weil dieses Oxyketon bei der Nitrosierung nur eine Nitrosogruppe aufnimmt, hat ihm *J. Pollak* von den beiden möglichen Formulierungen III und IV erstere (III) zuerteilt



Dies ist die einzige Grundlage, die man gegenwärtig für die Beurteilung der Konstitution des Cotoins hat. Wäre sie einwandfrei, so müsste das Isocotoin, das der eine von uns vor längerer Zeit<sup>3)</sup> aus

<sup>1)</sup> M. 22, 996 (1901).    <sup>2)</sup> B. 20, 3133 (1887).    <sup>3)</sup> P. Karrer, Helv. 2, 486 (1919).

Phloroglucin-monomethyläther, Benzonitril und Chlorwasserstoff darstellte, ein Dinitrosoderivat liefern. Wir haben das Isocotoin daraufhin geprüft; im Gegensatz zum Cotoin, dessen Mononitrosoderivat gut krystallisiert, führt die Nitrosierung des Isocotoins zu unerfreulichen Substanzgemischen, die keine Neigung zur Krystallisation bekundeten und sich auch in anderer Weise nicht reinigen liessen. Es ist daher unmöglich, über ihre Natur etwas Bestimmtes auszusagen; ihr Stickstoffgehalt lag stets um 6,4 bis 7% herum, während sich für ein Mononitrosoisocotoin 5,12%, für eine Dinitroverbindung 9,6% berechnen. Damit ist der Cotoinformel III die experimentelle Grundlage entzogen, und es wird durch neue Versuche zu entscheiden sein, ob dieses Keton der Formel III oder IV entspricht.

Zusammenfassend muss daher folgendes festgestellt werden:

1. Der *Herzig'sche* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd und das Isocotoin, die beide durch analoge Reaktion aus Phloroglucin-monomethyläther, Chlorwasserstoff und Blausäure bzw. Benzonitril als Hauptprodukte entstehen, und daher eigentlich analoge Konstitution besitzen müssten, verhalten sich bei der Nitrosierung verschieden; der Aldehyd gibt ein gut krystallisiertes Mononitrosoderivat, Isocotoin reagiert mit salpetriger Säure unter teilweiser Verharzung und Bildung nicht krystallisierter Substanzgemische.

2. Der neue iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd gleicht im Verhalten gegen salpetrige Säure dem Isocotoin; die Reaktionsprodukte haben amorphem, nicht einheitlichen Charakter. Cotoin dagegen liefert ein gut definiertes Mononitrosoderivat.

3. Die *Kostanecki-Pollak'sche* Nitrosierungsregel ist zur Entscheidung von Konstitutionsfragen bei Verbindungen vom Typus der isomeren Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde und Cotoine nicht ausreichend und die auf ihr fussende Konstitutionsformel des Cotoins muss daher nach anderen Methoden erneut auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Phlor-isocaprophenon<sup>1)</sup> bei der Nitrosierung in guter Ausbeute in ein krystallisiertes Dinitrosoderivat übergeht (vergl. experimentellen Teil).

### Experimentelles.

*Methylierung von Phloroglucinaldehyd mit Diazomethan. Iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd.*

Zu einer Lösung von 5,58 gr Phloroglucinaldehyd in 80 cm<sup>3</sup> absolutem Äther lässt man innerhalb 3 Stunden bei —15° 116 cm<sup>3</sup> Diazomethanlösung vom Titer 0,013 zutropfen. Beim nachfolgenden Verdunsten des Äthers bleibt eine rötliche, z. T. krystalline Masse zurück. Diese kochen wir mit Wasser aus, wobei ein harziger Rückstand ungelöst bleibt.

<sup>1)</sup> P. Karrer und S. Rosenfeld, Helv. 4, 707 (1921).

Aus dem Wasser scheidet sich nach dem Abkühlen ein Niederschlag aus, der mehrmals mit Benzol ausgekocht wird. Der in Benzol unlösliche Teil ist unveränderter Phloroglucinaldehyd. Die in Benzol gelösten Anteile können nach dem Verdampfen des Benzols durch fraktionierte Krystallisation aus wenig Wasser in zwei Verbindungen zerlegt werden: 1. in eine aus schwerer löslichen Nadeln bestehende, die bei 203° unter Zersetzung schmilzt, mit dem *Herzig'schen* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd gemischt keine Schmelzpunktsdepression gibt und mit diesem daher identisch ist; 2. in weisse, in Wasser leichter lösliche Nadelchen, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 139—140° liegt. Die Ausbeute an letzterer Verbindung betrug nur 0,3 gr. Wie die Analyse zeigt, ist sie der isomere Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd.

0,00870 gr Subst. gaben 0,01817 gr CO<sub>2</sub> und 0,00372 gr H<sub>2</sub>O  
 0,00661 gr Subst. gaben 0,00905 gr AgJ (Methoxylbestimmung)  
 $C_6H_8O_4$  Ber. C 57,14 H 4,76 OCH<sub>3</sub> 18,4%  
 Gef. „ 56,98 „ 4,78 „ 18,1%

Die wässrige Lösung des iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyds wird durch Ferrichlorid braunrot gefärbt.

Zur Isolierung der beiden isomeren Monomethyläther-phloroglucin-aldehyde kann man auch so verfahren, dass man das durch Diazomethan methylierte Rohprodukt direkt mit Benzol auskocht, wodurch eine Trennung der beiden isomeren Aldehyde von den übrigen Beimengungen erzielt wird.

Dieselbe Substanz bildet sich als Nebenprodukt bei der Synthese des schon lange bekannten Phloroglucin-monomethyläther-aldehyds nach *Herzig* und *Wenzel* (l. c.). Nach der Verkochung des Aldimidchlorhydrates mit Wasser krystallisiert zuerst das von *Herzig* gewonnene Produkt, zusammen mit kleinen Mengen des Isomeren, aus. Wenn der rohe *Herzig'sche* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd zur weiteren Reinigung aus Benzol umkrystallisiert wird, bleibt die Isoverbindung in den Benzolmutterlaugen und lässt sich durch Aufarbeiten derselben abscheiden.

#### *Nitrosierung der Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde.*

a) Nitrosierung des *Herzig'schen* Aldehyds. Wir lösten 0,5 gr in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol, setzten 8 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu und trugen in diese Lösung bei 0° 1 gr Kaliumnitrit (entsprechend der doppelten Menge, die zur Einführung von 2 NO-Gruppen nötig ist) ein, das in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst war. Die Flüssigkeit färbt sich rot. Nach einer Stunde lässt man die Temperatur auf 5—10° steigen, worauf ein braunroter Niederschlag ausfällt. Er wird abgenutscht und aus Eisessig umkrystallisiert, aus welchem die Substanz in rotbraunen Blättchen und Nadelchen herauskommt. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Äther praktisch gar nicht löslich. Zersetzung bei ca. 166° (unscharf). Nach der Analyse liegt ein Mono-Nitroso-phloroglucin-monomethyläther-aldehyd vor.

0,001008 gr Subst. gaben 0,018040 CO<sub>2</sub> und 0,00310 gr H<sub>2</sub>O

0,00617 gr Subst. gaben 0,377 N<sub>2</sub> (17°, 722 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N Ber. C 48,73 H 3,35 N 7,16%

Gef. „ 48,83 „ 3,44 „ 6,84%

Die Nitrosierungsbedingungen wurden dann dahin modifiziert, dass man die salpetrige Säure längere Zeit und bei höherer Temperatur auf den Aldehyd einwirken liess (5 bis 10 Stunden bei Zimmertemperatur und bei 30—35°). Es entstand jedoch stets dasselbe Reaktionsprodukt.

b) Nitrosierung des iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyds. Dieser Aldehyd wurde in völlig analoger Art wie der *Herzig'sche* bei tiefer und höherer Temperatur nitrosiert. Das braune Reaktionsprodukt konnte aber nie krystallin beobachtet oder gründlich gereinigt werden. Dementsprechend gaben auch die Analysen völlig unbrauchbare Werte; die Kohlenstoffzahlen fielen viel zu tief aus, der Stickstoffgehalt schwankte zwischen 5,8 bis 6,9%. Die Nitrosierung dieses Aldehyds scheint daher mit einer tiefer greifenden Umwandlung, die teilweise zur Verharzung führt, verbunden zu sein.

#### *Nitrosierung des Isocotoins.*

Sie wurde analog der von *J. Pollak* beschriebenen Nitrosierung des Cotoins ausgeführt. Wir lösten 1 gr Substanz in 4 cm<sup>3</sup> Alkohol, fügten 2 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu und setzten zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 0,6 gr Kaliumnitrit in 2 cm<sup>3</sup> Wasser. Eine Ausscheidung trat auch nach 2 Stunden nicht ein. Nun gab man 20 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, nutschte den ausgefallenen Niederschlag ab und löste ihn aus siedendem Wasser um. Er konnte hierauf durch Äther in zwei Fraktionen getrennt werden: a) in ätherlösliche, beim Verdunsten des Lösungsmittels in Nadeln krystallisierende Anteile, die sich durch die Stickstofffreiheit und den Schmelzpunkt als unverändertes Isocotoin zu erkennen gaben; b) in einen in Äther schwer löslichen, braunen Niederschlag, der einen Stickstoffgehalt von 6,7% besass und ihn auch durch Umlösen aus Wasser oder Alkohol nicht wesentlich änderte. Diese Substanz liess sich nicht krystallisieren.

In weiteren Nitrosierungsversuchen liessen wir die salpetrige Säure teils bei Zimmertemperatur, teils bei 0° 15 Stunden auf Isocotoin einwirken. Auch hier waren die Resultate unerfreulich. Die in Äther schwer löslichen Reaktionsprodukte besaßen eine harzige Beschaffenheit und liessen jede Tendenz zur Krystallisation vermissen. Ihr Stickstoffgehalt schwankte zwischen 6,4—7,4%.

#### *Dinitroso-phlor-isocaprono-phenon.*

0,5 gr Phlor-isocaprono-phenon werden in 6 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, 2 cm<sup>3</sup> Eisessig zugesetzt, die Flüssigkeit gekühlt; hierauf gibt man die Lösung von 1 gr Kaliumnitrit in 6 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit bildet sich ein gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der

sich aus Alkohol leicht krystallisieren lässt. Nach mehreren Krystallisationen lag der Zersetzungspunkt der Substanz (Verpuffen) bei 202°. Die Analyse führte zu den für ein Dinitroso-phlor-isocapro-phenon stimmenden Werten.

0,00714 gr Substanz gaben 0,632 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 711 mm)  
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,93 Gef. N 9,71%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

## Bemerkung zur Abhandlung „Über die Anthrachinon-sulfosäuren“ des Herrn Fierz-David

von J. P. Wibaut.

(26. III. 27.)

Die in der Überschrift genannte Mitteilung<sup>1)</sup> veranlasst mich folgendes zu bemerken.

Über die Sulfonierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilbersalzen hat Herr *A. Coppens* auf meine Veranlassung in meinem Laboratorium eine Untersuchung ausgeführt, welche im Jahre 1925 im *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* veröffentlicht worden ist<sup>2)</sup>. *Coppens* hat eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe die relativen Mengen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrachinon-sulfosäure im Sulfonierungsgemisch bestimmt werden können. Er stellte fest, dass bei der Sulfonierung von Anthrachinon in Gegenwart von 1% Mercurisulfat 16%  $\beta$ -Monosulfosäure neben 84%  $\alpha$ -Monosulfosäure entstehen. Wird die Menge des Quecksilbersalzes verringert, dann nimmt die relative Menge der  $\beta$ -Monosulfosäure zu. Mit 0,17% Mercurisulfat entstanden 24,5%  $\beta$ -Säure und mit 0,035% Mercurisulfat 62%  $\beta$ -Säure. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass praktisch keine Disulfosäuren entstanden. (10 gr Anthrachinon, 12 gr Oleum von 23,6% SO<sub>3</sub>; Erhitzungsdauer eine Stunde, Temperatur 156°; bei 132° waren die Resultate nicht wesentlich anders).

Unter diesen Bedingungen entsteht also mehr  $\beta$ -Sulfosäure als unter den Bedingungen, bei welchen Herr *Fierz-David* gearbeitet hat (mehr SO<sub>3</sub> und längere Erhitzungsdauer).

*Coppens* hat gezeigt, dass die relative Menge der  $\alpha$ -Monosulfosäure der Menge an Quecksilbersulfat proportional ist, wenn die Konzentration dieses Katalysators geringer ist als 0,5%. Ausserdem hat er zeigen können, dass während der Sulfonierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilbersulfat eine Anthrachinon-Quecksilberverbindung entsteht, welcher anscheinend eine ausschlaggebende Bedeutung für die Wirkung der Quecksilbersalze bei dieser Reaktion zukommt.

Die Bemerkung des Herrn *Fierz-David*, dass die Angaben *R. E. Schmidt's* über diese Reaktion nie von wissenschaftlicher Seite nachgeprüft worden sind, trifft also nicht zu und ist offenbar dadurch veranlasst, dass die Arbeit von *Coppens* Herr *Fierz-David* unbekannt geblieben war. Auch eine Arbeit von *Roux* und *Martinet's*<sup>3)</sup>, deren Resultate *Coppens* übrigens nicht bestätigen konnte, beschäftigt sich mit dem gleichen Gegenstand.

Die Untersuchung nach der Wirkungsweise des Quecksilbersulfats bei dieser Reaktion wird in meinem Laboratorium fortgesetzt.

Amsterdam, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

---

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 197 (1927).    <sup>2)</sup> R. **44**, 907 (1925).    <sup>3)</sup> C. r. **172**, 385 (1921).

## Über die Löslichkeit des Naphthalins in Benzol, Toluol und Xylol

von P. Schläpfer und R. Flachs.

(30. III. 27.)

Wir sind z. Zt. mit einer kritischen Untersuchung über die Naphthalinbestimmung in Teerprodukten beschäftigt; dabei ergab sich u. a. die Notwendigkeit, die Löslichkeit des Naphthalins in verschiedenen reinen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol und seinen Homologen, zu bestimmen, da in der Literatur keine eindeutigen und vollständigen Angaben hierüber zu finden waren<sup>1)</sup>.

In der eben in unsere Hände gekommenen Märznummer der Zeitschrift „Industrial and Engineering Chemistry“ (Vol. 19, No. 3 S. 414) stiessen wir auf eine von F. H. Rhodes and F. S. Eisenhauer verfasste Abhandlung „Löslichkeit des Naphthalins in einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen“, in der auch Angaben über die Löslichkeit des Naphthalins in Toluol und Xylol enthalten sind. Da unsere diesbezüglichen Untersuchungen vollständig unabhängig von dieser Arbeit durchgeführt wurden und ebenfalls abgeschlossen sind, sehen wir uns veranlasst, unsere Resultate vor Abschluss der ganzen Arbeit ebenfalls bekanntzugeben. Sie weichen, wie die folgenden Zahlenreihen zeigen, kaum von denjenigen der oben genannten Forscher ab. Die Löslichkeit des Naphthalins in Toluol und Xylol ist daher von zwei verschiedenen Stellen ermittelt und endgültig festgelegt worden. Für die Richtigkeit unserer Untersuchungen über die Löslichkeit des Naphthalins in Benzol können wir einstehen.

### Experimentelles.

Wir beschränken uns hier darauf, das wesentliche über unsere Arbeitsweise mitzuteilen. Detaillierte Angaben, sowie ein vollständiges Literaturverzeichnis wird der eine von uns in einer später folgenden Mitteilung bekanntgeben.

Die verwendeten Lösungsmittel Reinbenzol, Reintoluol und käufliches, reines Handelsxylol wurden gereinigt, indem man den Vor- und Nachlauf bei der erstmaligen Destillation abtrennte und die Kernfraktion noch zweimal mit dem Widmer-Aufsatz destillierte.

Das käufliche reine Naphthalin wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert und trocken in der Reibschale fein zerrieben.

Durch besondere Versuche stellten wir zunächst fest, dass man durch Pikratbildung mit den üblichen Laboratoriumsmethoden bequem noch folgende Naphthalinmengen in den drei Lösungsmitteln qualitativ nachweisen kann.

<sup>1)</sup> G. & W. F. 1902, 663; Het Gas, 47e, 1. III. 27, S. 162.

Lösungsmittel	Qualitativ nachweisbare Mengen Naphthalin: gr
Benzol . . . . .	0,0010
Toluol . . . . .	0,0018
Xylol . . . . .	0,0030

Bei diesen Untersuchungen wurde darauf geachtet, dass die Pikratkrystalle, welche man durch Eindunsten der Lösung auf dem Uhrglas erhielt, nicht mit überschüssiger Pikrinsäure verunreinigt waren. Die oben angeführten Mengen konnten unter dem Vergrößerungsglas noch deutlich als reine Pikrate erkannt werden.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Naphthalins benutzten wir einen Thermostaten, der ähnlich gebaut war wie derjenige von *Br. Pawlewski*<sup>1)</sup>, aber noch einfacher zu handhaben war, ohne dass wir an Genauigkeit einbüßten. Da das Naphthalin sehr flüchtig ist, rührten wir nicht mit Luft, sondern mit Rührern. Wir plazierten im Thermostaten drei Lösungsgefäße, welche mit einem dreifach durchbohrten, gut paraffinierten Korkstopfen verschlossen waren. Durch die Löcher wurden ein Thermometer, ein Rührer und ein Glasrohr eingeführt. Letzteres war am untern Ende mit Beutelgaze abgeschlossen.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen von 0 bis  $-30^{\circ}$  C setzten wir die Lösungsgefäße in Dewargefäße ein. Als Kühlmittel benutzten wir Eis, welches mit geeigneten Salzen vermischt wurde.

Das fein pulverisierte Naphthalin wurde mit einem Trichter durch das Thermometerloch im Überschuss eingeführt. Das Rührwerk wurde sehr kräftig laufen gelassen, da sich das Gleichgewicht zwischen Naphthalin und Lösungsmittel sonst sehr langsam einstellte. Übersättigungserscheinungen traten nicht ein. Die gewünschte Versuchstemperatur konnte sehr genau eingehalten werden. Zur Entnahme der Proben wurde das Glasrohr ganz in die Flüssigkeit eingetaucht und das Thermometer herausgenommen; an dessen Stelle wurde eine Glasröhre mit Schlauch eingesetzt, um die Flüssigkeit durch das Rohr herauszublasen. Bei höhern Temperaturen ist darauf zu achten, dass das Entnahmerohr ebenfalls angewärmt wird, da sich in ihm sonst Naphthalin abscheiden könnte.

Die getroffene Einrichtung gestattete die Lösungsgefäße neu zu füllen, ohne sie aus dem Thermostaten herauszunehmen.

Beim Benzol und Toluol konnte das Naphthalin durch Abdampfen der Lösungsmittel bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Wir benützten dafür *Philipps*-Becher, nachdem wir durch besondere Versuchsreihen festgestellt hatten, dass in diesen die Lösungsmittel ohne Naphthalinverluste verdunstet werden konnten. Krystallisierschalen oder gewöhnliche Bechergläser eigneten sich nicht für diesen Zweck, da damit Verluste bis zu 10% auftraten. Es ist ferner notwendig,

<sup>1)</sup> B. 32, 1040 (1899).

dass in die *Philipps*-Becher nicht mehr als 0,1 bis 0,5 gr. der Lösung eingewogen wird.

Beim Xylol ist diese Methode nicht mehr brauchbar, da die Differenz der Dampftensionen von Xylol und Naphthalin bei Zimmer-temperatur zu klein ist. Wir bestimmten das Naphthalin in diesem Fall nach einer von uns modifizierten Pikratmethode von *Glaser-Metzger*<sup>1)</sup>, über die wir später berichten werden. Es gelang uns, 0,0002 gr Naphthalin noch genau und rasch zu bestimmen.

Wir erwähnen noch, dass die amerikanischen Forscher nicht nach unserer Methode arbeiteten, sondern die Löslichkeitsbestimmungen mit zwei Gefäßen in einem Thermostaten in der Weise vornahmen, dass sie jeweils feststellten, welche Mengen Naphthalin bei einer bestimmten Temperatur in eine abgewogene Menge Lösungsmittel gebracht werden mussten, bis einerseits dauernd Naphthalinkristalle sichtbar blieben, andererseits letztere eben verschwanden. Die beiden Temperaturen lagen nach Angabe der Verfasser bei Anwendung der thermostatischen Methode innerhalb 0,2° C beieinander. In der Abhandlung weichen die angeführten Temperaturen allerdings bedeutend stärker von einander ab, da nur wenige Messungen nach der genauern Methode ausgeführt wurden. Für dunkle Flüssigkeiten ist diese Arbeitsmethode weniger bequem als unser Verfahren.

### Erhaltene Resultate.

Wir haben unsere Resultate in den Tabellen I bis III und in der graphischen Darstellung Fig. 1 wiedergegeben. Zu Vergleichszwecken führen wir in der Tabelle IV die von den amerikanischen Forschern gefundenen Werte an.

**Tabelle I.**  
Löslichkeit von Naphthalin in Benzol.

Temp. ° C	100 gr Lösungsmittel enthalten gr Naphthalin			100 gr Lösung enthalten gr Naphthalin
	I. Best.	II. Best.	Mittel	
-6,5	Erstarrungspunkt			
-5,0	26,88	26,84	26,86	21,23
0	30,00	30,05	30,02	23,10
5,2	34,05	33,95	34,00	25,29
9,2	38,60	38,55	38,57	27,81
16,0	49,27	49,22	49,25	32,98
21,0	59,20	59,30	59,25	37,19
31,0	85,50	85,45	85,47	46,05
41,0	128,40	128,50	128,45	56,20

<sup>1)</sup> G. & W. F. 1921, 415.

**Tabelle II.**  
Löslichkeit von Naphthalin in Toluol.

Temp. ° C	100 gr Lösungsmittel enthalten gr Naphthalin			100 gr Lösung enthalten gr Naphthalin
	I. Best.	II. Best.	Mittel	
-26,0	10,20	10,10	10,15	9,19
-19,0	13,30	13,24	13,27	11,66
-9,0	17,70	17,60	17,65	15,02
0,0	23,65	23,45	23,55	19,03
5,2	27,05	27,00	27,02	21,13
9,2	31,60	31,65	31,62	24,02
15,5	40,06	40,01	40,03	28,70
24,0	56,48	56,52	56,50	36,10
33,0	77,05	77,15	77,10	43,51
41,0	104,50	104,40	104,45	51,10

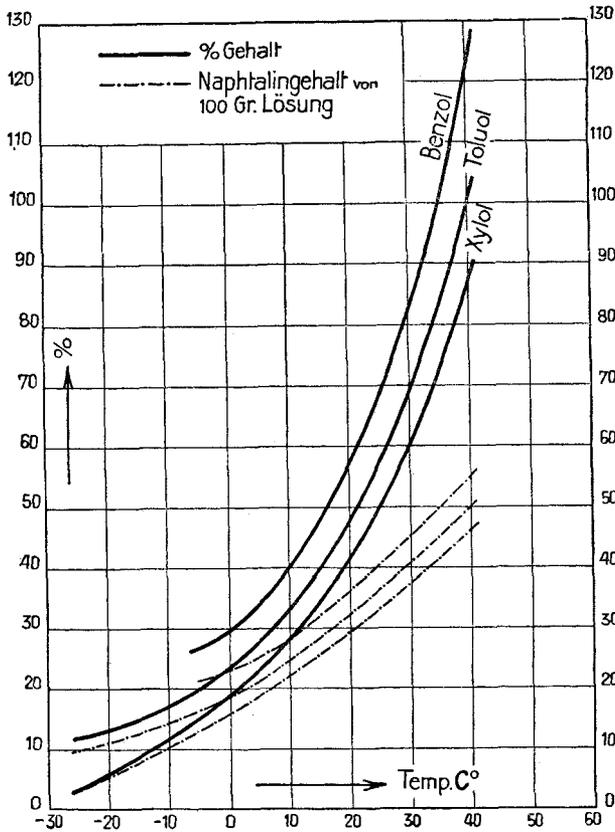


Fig. 1.

Graphische Darstellung der Löslichkeit des Naphthalins in Benzol, Toluol und Xylol.

**Tabelle III.**  
Löslichkeit von Naphthalin in Xylol.

Temp. ° C	100 gr Lösungsmittel enthalten gr Naphthalin			100 gr Lösung enthalten gr Naphthalin
	I. Best.	II. Best.	Mittel	
-26,0	2,80	2,75	2,77	2,69
-18,0	6,85	6,95	6,90	6,46
-14,0	9,31	9,28	9,29	8,49
-4,0	15,55	15,45	15,50	13,49
0,0	19,00	18,85	18,92	15,92
6,0	24,01	24,09	24,05	19,35
13,0	31,75	31,80	31,77	24,10
24,0	48,05	48,00	48,02	32,52
33,0	67,10	67,00	67,05	40,10
41,0	90,08	90,04	90,06	47,35

**Tabelle IV.**  
Löslichkeit von Naphthalin in Toluol und Xylol, nach *F. H. Rhodes* und  
*F. S. Eisenhauer*.

In Toluol			In Xylol		
Temp. ° C	100 gr Lösungs- mittel enthalten gr C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	100 gr Lösung enthalten gr C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Temp. ° C	100 gr Lösungs- mittel enthalten gr C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	100 gr Lösung enthalten gr C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
-15,0	15	13,0	-22,0	5	4,7
0	25	20,0	-13,0	10	9,1
6,9	30	23,1	-6,0	15	13,0
11,6	35	25,9	0,4	20	16,7
15,2	40	28,6	6,0	25	20,0
19,3	45	31,0	11,2	30	23,1
21,5	50	33,3	19,5	40	28,6
24,3	55	35,5	25,5	50	33,3
28,6	65	39,4	30,4	60	37,5
32,4	75	42,8	35,0	70	41,2
36,4	85	45,9	38,4	80	44,5
40,0	95	48,8	41,4	90	47,3
			44,7	100	50,0

Man sieht aus den Kurven, dass die Löslichkeit des Naphthalins mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels abnimmt. Benzol-Naphthalin-Lösungen werden bei  $-6,5^{\circ}\text{C}$  fest. Toluol- und Xylol-Naphthalin-Lösungen waren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  noch leichtflüssig, sie enthalten bei diesen Temperaturen übrigens nicht mehr sehr viel Naphthalin. Über  $+35^{\circ}\text{C}$  ist das Naphthalin im Benzol unbegrenzt löslich, beim Toluol liegt diese Temperatur etwas über  $+40^{\circ}\text{C}$ , beim Xylol bei ca.  $+45^{\circ}\text{C}$ .

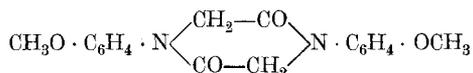
Zürich, Prüfungsanstalt für Brennstoffe E. T. H. März 1927.

## Action de la potasse alcoolique sur les chloracétyl-p-anisidine et p-phénétidine; petite contribution à la connaissance des dérivés de la pipérazine

par Frédéric Reverdin.

(1. IV. 27.)

En faisant réagir, à la température du bain-marie, la potasse alcoolique à 10%, sur la chloracétyl-p-anisidine, j'ai obtenu précédemment<sup>1)</sup>, une combinaison, fusible à 257—258°; je lui ai attribué la formule de la *diméthoxy-α,γ-diacétopipérazine*:



en me basant sur la possibilité de la réaction qui pouvait l'engendrer, sur les résultats de son analyse et sur le fait que le dérivé diéthoxylique correspondant, décrit par *Bischoff* et *Nastvogel*<sup>2)</sup> était doué de propriétés semblables et possédait un point de fusion rapproché, 265°.

La méthode de préparation de l'éther diméthylrique ci-dessus n'avait pas encore été utilisée, à ma connaissance, mais j'ai constaté, depuis la publication de mon mémoire, que le composé en question avait déjà été préparé par *J. Halberkann*<sup>3)</sup>, qui lui avait assigné le point de fusion de 256°. Cet auteur l'avait en particulier obtenu en faisant réagir à froid deux molécules d'éthylate de sodium sur la chloracétyl-p-anisidine ou mieux dit-il, en chauffant pendant une heure à 155—160°, l'acide anisido-acétique en dirigeant de l'azote dans le produit en réaction. Les rendements obtenus dans ces deux cas ne sont pas indiqués.

Parmi les nombreux procédés synthétiques de préparation des pipérazines, dus à divers auteurs et dont on trouve la liste dans un mémoire de *C.-A. Bischoff*<sup>4)</sup>, celui de *Widman* et *Abénius*<sup>5)</sup> consiste à faire réagir la potasse sur les dérivés halogéno-acétylés des amines primaires; cette réaction a été appliquée entre autres aux bromacétyl- et chloracétyl-anilides, toluides, etc., mais non pas aux dérivés correspondants de la p-anisidine et de la p-phénétidine.

J'ai donc soumis à l'action de la potasse alcoolique la chloracétyl-p-phénétidine, dans le but de m'assurer que le dérivé qui doit prendre naissance correspond bien à celui qui a été préparé par une méthode un peu différente et décrit par *Bischoff* et *Nastvogel*. En faisant

<sup>1)</sup> Helv. **6**, 424 (1923).

<sup>4)</sup> B. **22**, 1809 (1889).

<sup>2)</sup> B. **22**, 1786 (1889).

<sup>5)</sup> J. pr. [2] **38**, 296 (1888).

<sup>3)</sup> B. **54**, 1152 (1921).

bouillir pendant une heure une solution alcoolique de 2 gr. de chlor-acétyl-p-phénétidine dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool, avec 8 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique à 10%, j'ai obtenu par le refroidissement de jolies aiguilles blanches, qui, après avoir été recristallisées dans le chloroforme, fondaient à 265—266°, ce qui correspond bien aux propriétés de la *diéthoxy- $\alpha$ , $\gamma$ -diacipipérazine* déjà décrite.

7,135 mgr. subst. ont donné 0,509 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 723 mm)

Calculé pour C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> N 7,91%

Trouvé „ 7,88%

En faisant varier les conditions de l'opération je ne suis jamais arrivé à dépasser un rendement de 36—37% de la théorie en ce dérivé de la pipérazine.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

### Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse III. Die Isolierung am Stickstoff alkylierter Pyrrole

von Tadeus Reichstein.

(2. IV. 27.)

In einer Arbeit, die vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit *H. Staudinger* ausgeführt wurde, stellte sich die Aufgabe, am Stickstoff alkylierte Pyrrole aus Gemischen mit anderen Neutralkörpern durch Darstellung krystallisierter Derivate rein abzuscheiden, auch wenn nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen.

Direkte Fällungsmittel versagen hierbei. Pikrinsäure, Styphninsäure etc. geben schon mit gewöhnlichem N-Methyl-pyrrol keine Niederschläge. Mit Quecksilberchlorid lässt sich zwar eine Trennung von vielen Begleitstoffen erzielen; die schwer löslichen Quecksilberverbindungen lassen sich durch Erwärmen mit Natriumsulfid ziemlich gut wieder spalten. Aber abgesehen davon, dass Mercurichlorid noch mit vielen andren Stoffen reagiert, ist eine Reinabscheidung dadurch nicht erzielt; zudem treten erhebliche Substanzverluste ein.

Eine schonende und auch bei geringen Substanzmengen sehr wirksame Methode lässt sich nun auf Grund der bekannten Eigenschaft auch der alkylierten Pyrrole aufbauen, mit Diazokörpern zu kuppeln<sup>1)</sup>. Dabei lässt sich der nicht in Reaktion getretene Anteil pyrrolfrei gewinnen. Die entstehenden Azokörper sind meist sehr bständige, im Hochvakuum unzersetzt destillierende Substanzen,

<sup>1)</sup> Natürlich nur auf solche Pyrrole anwendbar, die noch kuppelungsfähige H-Atome besitzen.

die oft schon selber krystallisieren. Aber auch wenn sie ölig sind, ist die Reinabscheidung einfach. In allen untersuchten Fällen gaben sie mit Pikrinsäure, Styphninsäure und Pikrolonsäure in Alkohol sehr schwer lösliche, tief gefärbte „Salze“, die gut krystallisieren und zur Reinabscheidung hervorragend geeignet sind<sup>1)</sup>. Durch Schütteln mit Äther und Alkali können sie leicht wieder zerlegt und so der Azokörper rein gewonnen werden.

Die Pikrate etc., die zur Isolierung so geeignet sind, haben für die Identifizierung der Körper den Nachteil, dass sie keine charakteristischen Schmelzpunkte besitzen, sondern sich beim Schmelzen zersetzen, so dass auch verschiedene Produkte bei der Mischprobe keine Depressionen geben.

Zur Identifizierung als sehr geeignet erwiesen sich hingegen die Komplexe mit Trinitrobenzol, die oft prachtvoll krystallisieren, unzersetzt schmelzen und bei der Mischprobe starke Depressionen zeigen<sup>2)</sup>. Die orange bis rot gefärbten Körper sind viel leichter löslich als die Pikrate etc.; zu ihrer Darstellung muss der Azokörper schon rein vorliegen. Auch ist es hier nicht gleichgültig, was für eine Diazokomponente zur Kupplung verwandt worden war, da sie in Lösung stark dissoziieren und beim Umkrystallisieren unter Umständen nur Trinitrobenzol ausfällt. — Relativ stabil sind die Trinitrobenzolverbindungen, wenn zur Kupplung diazotiertes p-Anisidin verwandt wurde, welches sich überhaupt als besonders geeignet erwies (Naphtylamin etc. ist weniger angenehm, da die Azokörper dann zu hoch destillieren). Auch da kann es aber vorkommen, dass sich diese nicht umkrystallisieren lassen. Man hilft sich dann so (vergl. exp. Teil), dass man bei Gegenwart von viel überschüssigem Azokörper ausfällt und nur abpresst. Für eine Identifizierung nach Mischprobe ist dies völlig genügend, während zur Reinigung und zur Analyse das Pikrat verwandt wird.

Im experimentellen Teil soll zunächst an einem Beispiel gezeigt werden, wie aus 1 gr einer Mischung von 90% Anisol und 10% N-Butylpyrrol das Letztere in Form der Trinitrobenzolverbindung des p-Anisylazokörpers isoliert wird, während 0,8 gr Anisol rein zurückgewonnen werden.

Mit Mengen von 0,1 gr kommt man bei reinen Substanzen zum Ziel. Liegen Gemische von mehreren Pyrrolkörpern vor, so fraktioniert man vor der Kupplung eventuell nach Kochen mit metallischem Kalium, wodurch auch Pyrrole entfernt werden, die nicht am Stickstoff alkyliert sind. Es ist dann natürlich mehr Material erforderlich.

---

<sup>1)</sup> Das Pikrat des N-Methyl-pyrrol-azo-benzols ist wohl das erste dieser Produkte, das beschrieben wurde; *Plancher, Soncini, G. 32, II, 464; C. 1903, I, 839.*

<sup>2)</sup> Trinitro-toluol, -anisol usw. erwiesen sich als gänzlich ungeeignet.

### Experimenteller Teil.

Von einer grösseren Anzahl Körpern sollen nur einige Beispiele herausgegriffen werden.

#### *N-Isoamyl-pyrrol*<sup>1)</sup>.

Aus Pyrrol-kalium und iso-Amyljodid erhält man nur ein unscharf siedendes Produkt in schlechter Ausbeute. Sehr glatt wird der Körper aus iso-Amylamin und Zuckersäure<sup>2)</sup> gebildet, während mit Schleimsäure die Ausbeute schlecht ist. Es gilt dies auch für andere Alkyle.

20 gr Zuckersäure (als 50-proz. wässrige Lösung) wurden mit 9 gr iso-Amylamin vermischt und im Vakuum bei 70 mm Druck destilliert. (Geräumiger Kolben wegen Schäumens. Nach Abdestillieren des Wassers nimmt man die Zersetzung des Rückstandes im Ölbad oder über freier Flamme vor). Es blieb ein sehr geringer Kolbenrückstand. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, es wurde mit Pentanzusatz getrennt und die obere Schicht mit verd. Alkali gewaschen. Aus der ersten wässrigen und den alkalischen Lösungen fielen auf Zusatz von Salzsäure einige gr einer öligen Säure, die, aus wenig Pentan ausgefren, ein weisses Pulver vom Smp. 34—35,5° darstellte. Nach Analogien handelt es sich um N-Amylpyrrol-*a*-carbonsäure.

Die Pentanlösung wurde mehrmals mit verd. Salzsäure und zum Schluss noch einmal mit Lauge gewaschen. Ein in Pentan unlöslicher Anteil, der sich inzwischen ausgeschieden hatte, wurde abfiltriert (Smp. korr. 181—182°), das Pentan abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Ca. 7,5 gr gingen unter 11 mm Druck als farbloses Öl scharf bei 62—63° über. Der Kolbenrückstand gab nach Ausfrieren aus Pentan etwas Isoamylamid der obigen Säure, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Petroläther den Smp. 77—79° zeigte. (*Bell*<sup>2)</sup> fand in Übereinstimmung damit 77° bei einem Versuch mit Schleimsäure, wo sich der Körper als Hauptprodukt bildet).

#### *N-normal-Butyl-pyrrol*.

Aus 10 gr Zuckersäure und 8 gr n-Butylamin. Wie oben im Vakuum bei 70 mm destilliert. Es wurden erhalten:

	ca. 4 gr farbloses Öl Sdp. <sub>11 mm</sub> 53—54°
Daneben etwas Säure	Smp. 29—30,5° (aus Pentan ausgefren)
„ „ Säure-isobutylamid	Smp. 56—57° („ Pentan ausgefren)

Beispiel für die Isolierung aus einem Gemisch.

1 gr einer Mischung von 10% Butyl-pyrrol und 90% Anisol wurden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, 1 gr Kaliumacetat in wenig Wasser zugegeben, und in einer Kältemischung abgekühlt. Dann wurde ein

<sup>1)</sup> *Bell*, B. **10**, 1866 (1877).

<sup>2)</sup> Vergl. *Bell* und *Lapper* bei Äthyl-pyrrol, B. **10**, 1962 (1877).

Teil einer genau ausdiazotierten Lösung, enthaltend ca. 0,2 gr p-Anisidin, möglichst konzentriert zugefügt, wobei intensive Gelbfärbung eintrat, und nach gutem Schütteln einige Minuten auf Eis stehen gelassen. Nach Zusatz von viel Eiswasser wurde zweimal mit Pentan<sup>1)</sup> ausgeschüttelt, der Extrakt mit Wasser gewaschen, etwas getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei zunächst nur mit heissem Wasser erwärmt wurde.

0,8 gr Anisol ging leicht gelblich über, das nach nochmaligem Destillieren farblos wurde und (fast) keine Fichtenspanreaktion mehr zeigte.

Der kleine braune Kolbenrückstand, der den Azokörper enthielt, wurde mit etwas Äther in ein Reagensglas gespült, dieser vorsichtig abgedampft, so dass keine Substanz an den Wänden haftete, durch Evakuieren wurden alle Reste Lösungsmittel entfernt und hierauf das Glas an zwei Stellen ausgezogen und S-förmig gebogen. Durch Erwärmen im Hochvakuum (Ölbad bis 220°) lässt sich der Farbstoff leicht in den mittleren Schenkel als orange Tröpfchen überdestillieren. Der unterste Teil mit einem geringen schwarzen Rückstand wurde an der verengten Stelle abgeschnitten<sup>2)</sup>, das Destillat mit wenig Äther in ein Gläschen gespült, und nach Abdestillieren des Äthers kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäure im Überschuss zugegeben. Die dunkel gefärbte Mischung bildete nach kurzem Kratzen einen reichlichen Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen wurde. Das samtschwarze Produkt zerlegte man noch feucht durch Schütteln mit Pentan und viel stark verdünnter Natronlauge. Die durch Waschen völlig von Pikrinsäure befreite Pentanlösung wurde in ein tariertes Gläschen gegossen, das Lösungsmittel abdestilliert und im Vakuum vollständig entfernt. Der orange Rückstand wog 98 mgr; es wurden 70 mgr Trinitrobenzol (berechnet 85 mgr) und wenig Alkohol zugegeben und bis zur völligen Lösung der Krystalle erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte die Mischung zu einem Brei roter Blättchen, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Rote, lange Blätter, Smp. 72—73°.

4,351 mgr Subst.	gaben	8,590 mgr CO <sub>2</sub>	und	1,81 mgr H <sub>2</sub> O
2,647 mgr Subst.	gaben	0,407 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18°, 740 mm)	
C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	Ber.	C 53,59	H 4,72	N 17,86%
	Gef. „	53,84	„ 4,62	„ 17,56%

#### *Trinitrobenzolverbindung von N-Methyl-pyrrol-azobenzol.*

Aus N-Methyl-pyrrol-azobenzol<sup>3)</sup>, einem orangegelben Öl, mit weniger als der berechneten Menge Trinitrobenzol in Alkohol. Lebhaft dunkel-orange Krystalle.

<sup>1)</sup> Mit Pentan arbeitet man viel sauberer als mit Äther, da es keinen Alkohol aufnimmt.

<sup>2)</sup> Es ist meist gleichgültig, ob man vor oder nach der Reinigung über das Pikrat destilliert.

<sup>3)</sup> *Plancher, Soncini, G. 32, II, 464; C. 1903, I, 839.*

3,614 mgr Subst. gaben 6,820 mgr CO<sub>2</sub> und 1,20 mgr H<sub>2</sub>O  
 2,276 mgr Subst. gaben 0,416 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 731 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 51,24 H 3,52 N 21,11%  
 Gef. „ 51,46 „ 3,69 „ 20,86%

Beim Umkrystallisieren aus viel Alkohol kann es vorkommen, dass Trinitrobenzol ausfällt. — Bei den höheren Pyrrolen ist diese Erscheinung bei den Phenyl-azokörpern noch stärker ausgeprägt. Dort sind die Toly- und besonders die p-Anisyl-azokörper herzustellen.

*N-Methylpyrrol-azotoluol(para).*

Aus N-Methylpyrrol und diazotiertem p-Toluidin. Hell orange Krystalle aus Alkohol. Smp. 99,5—100,5° korr.

Trinitrobenzolverbindung. Zinnoberrote Nadeln aus Alkohol, Smp. 99—100° korr.

4,082 mgr Subst. gaben 7,891 mgr CO<sub>2</sub> und 1,46 mgr H<sub>2</sub>O  
 2,310 mgr Subst. gaben 0,404 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 733 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 52,41 H 3,92 N 20,39%  
 Gef. „ 52,60 „ 3,98 „ 20,06%

*N-normal-Butyl-pyrrol-azobenzol.*

Roh Sdp. 0,5 mm 150—165°  
 Über Pikrat gereinigt Sdp. 0,5 mm 150—155° orange Öl

Pikrat. Aus reinem Azokörper in der Kälte mit alkoholischer Pikrinsäure bereitet. Rostrot Krystallpulver. Smp. Zers. 131—133°

*N-iso-Amyl-pyrrol-azobenzol.*

Roh Sdp. 0,5 mm 155—180°  
 Über Pikrat gereinigt Sdp. 0,5 mm 155—160° orange Öl

Pikrat: wie oben kalt bereitet aus reinem Azokörper in Alkohol. Rostrote Krystalle, Smp. Zers. 123°.

Mischprobe mit obigem Pikrat des Butylderivates: Smp. Zers. 123—125°.

*N-normal-Butyl-pyrrol-azoanisol(para).*

Dickes orange Öl nach Reinigung über das Pikrat. Sdp. 0,5 mm ca. 185°, wurde nicht krystallisiert erhalten.

Pikrat. Schwarze Krystalle, geben dunkelroten Strich. Smp. Zers. 139—140°.

Trinitrobenzolverbindung aus Alkohol in roten, flachen Spiessen, Smp. 72—73°. Analyse siehe vorstehend.

*N-iso-Amyl-pyrrol-azoanisol(para).*

Dickes orangefarbiges Öl nach Reinigung über das Pikrat. Sdp. 0,5 mm 195°. Durch Ausfrieren aus Pentan als gelbes Krystallpulver,

Smp. 31—33°. Dieses gab aus wenig Methylalkohol bei 0° (Impfen) derbe orange Krystalle, Smp. 33—34°.

Pikrat: Schwarzviolettes Krystallpulver, gibt dunkelroten Strich, Smp. Zers. 144,0—145,5°.

Mischprobe mit obigem Pikrat des Butylderivates gibt keine Depression, Smp. Zers. 141,5—143°.

Trinitrobenzolverbindung. Diese ist schlecht erhältlich. Man gewinnt sie, wenn in wenig Alkohol nur ca. ¼ der berechneten Menge Trinitrobenzol angewandt wird, als rotes Öl, das nach längerem Kratzen krystallin erstarrt. Wollige rote Krystalle, scharf abgesaugt und mit 1 Tropfen Alkohol gewaschen und getrocknet. Smp. 42,5—44°.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

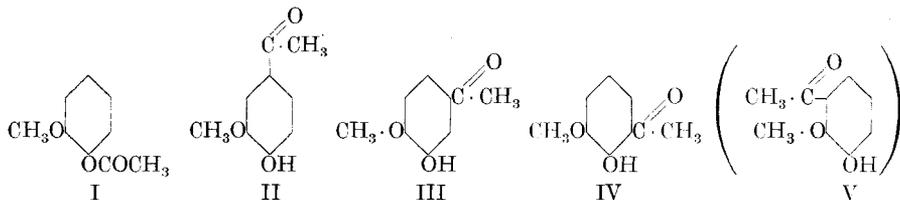
### Acetovanillon, iso- und ortho-Acetovanillon <sup>1)</sup>.

(Ein Fall von Acylwanderung nach Meta-Stellung)

von Tadeus Reichstein.

(2. IV. 27.)

Für synthetische Zwecke wurde versucht, grössere Mengen Acetovanillon<sup>2)</sup> (Formel II) durch Umlagerung von Guajacol-acetat (I) zu gewinnen. Wasserfreies Aluminiumchlorid<sup>3)</sup> führt hier sehr schlecht, Zinkchlorid<sup>4)</sup> dagegen recht gut zum Ziel, sodass die Methode zur Gewinnung des genannten Körpers sehr vorteilhaft ist.



Neben dem Hauptprodukt bildet sich dabei sehr wenig des ortho-Körpers (IV) und, was bemerkenswert ist, eine erhebliche Menge des iso-Acetovanillons<sup>5)</sup> (III), wobei die Acetylgruppe also nach der Metastellung gewandert ist. — Eine solche Umlagerung nach Meta ist, meines Wissens, bisher weder bei der *Fries'schen*<sup>3)</sup> noch bei der *Eijkman'schen*<sup>4)</sup> Reaktion beobachtet worden. In den beschriebenen

<sup>1)</sup> Nomenklatur in Analogie zu den Isomeren des Vanillins. Statt Acetovanillon wäre vielleicht besser Aceto-guajacol oder Vanillon, doch ist der erste Name eingebürgert.

<sup>2)</sup> *Tiemann*, B. **24**, 2859 (1891); *Otto*, B. **24**, 2809 (1891); *Finnenore*, Soc. **93**, 1520 (1908).

<sup>3)</sup> *Fries* und *Finck*, B. **41**, 4273 (1908).

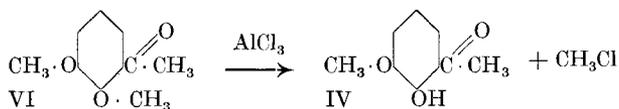
<sup>4)</sup> *Eijkman*, Weekbl. **1**, 453 (1904); C. **1904**, I, 1597.

<sup>5)</sup> *Schneider* und *Kraft*, B. **55**, 1892 (1922).

Fällen entstehen nur die para- und ortho-Derivate in wechselnden Mengen<sup>1)</sup>. — Das Auftreten des Iso-Körpers ist in unserem Fall dem „dirigierenden“ Einfluss der -OCH<sub>3</sub>-Gruppe zuzuschreiben. Man könnte geneigt sein anzunehmen, dass für den Eintritt des Acylrestes in den Benzolkern bei den genannten Reaktionen weniger sein ursprünglicher Platz, als die gesamte dirigierende Wirkung der Substituenten massgebend sei. (Wenn dies der Fall ist, so wäre sie überall dort zu erwarten, wo in o- oder p-Stellung zur acylierten Hydroxylgruppe noch andere stark positiv dirigierende Gruppen, wie z. B. die -OC(=O)H-Gruppe vorhanden sind). Diese Auffassung würde zur Selbstverständlichkeit, wenn man mit *Skraup* und *Poller*<sup>2)</sup> annimmt, dass es sich bei der *Fries*'schen und *Eijkman*'schen Umlagerung um eine Spaltung und nachträgliche *Friedel-Crafts*'sche Reaktion handelt. Allerdings steht sie auch in keinem direkten Widerspruch mit der üblichen Ansicht, dass hier direkte molekulare Umlagerungen vor sich gehen.

Es kann noch bemerkt werden, dass auch mit Aluminiumchlorid, sowohl nach *Fries* und *Finck* aus Guajacol-acetat unter gelinden Bedingungen, als auch nach *Friedel-Crafts* aus Guajacol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff, bei wenig glatter Reaktion, relativ viel iso-Aceto-vanillon gebildet wird.

Die Trennung der Isomeren ist relativ einfach. Das Acetovanillon ist Hauptprodukt und in abs. Benzol am schwersten löslich. Zur Reinabscheidung des i-Vanillons bedient man sich zweckmässig seiner Eigenschaft, 1 Mol. Krystallwasser, unter starker Änderung seiner Löslichkeitsverhältnisse, binden zu können. — Das o-Vanillon endlich, für dessen Abscheidung die übliche Trennungsmethode mit Wasserdampf versagt, kann durch sein, von den zwei vorgenannten Körpern stark abweichendes Verteilungsgleichgewicht zwischen Äther und wässriger Sodalösung von diesen getrennt werden. (Es ist schwächer sauer als diese.) Der Körper entsteht nur in geringer Menge als Nebenprodukt. Leicht erhält man ihn durch Entmethylierung von 2,3-Dimethoxy-acetophenon<sup>3)</sup> (VI) mit Aluminiumchlorid in Toluollösung, wobei nur die o-ständige Methoxygruppe abgespalten wird. — Die Konstitution wird dadurch bewiesen, dass nach Äthylierung und Oxydation dieselbe Äthoxy-methoxy-benzoessäure gebildet wird, wie sie aus o-Vanillin nach analogem Verfahren entsteht.



<sup>1)</sup> Über interessante, gleichzeitig auftretende Methylverschiebungen bei Derivaten des p-Xylenols siehe *Auwers, Bundesmann und Wieners, A. 447, 162 (1926)*.

<sup>2)</sup> *B. 57, 2033 (1924)*.

<sup>3)</sup> *Krannichfeld, B. 46, 4016 (1913)*.

Das vierte noch mögliche Isomere (V) konnte aus dem Gemisch nicht isoliert werden. Indirekt wurde gezeigt, dass es wahrscheinlich in Spuren vorhanden ist. Hierzu wurden die geringen Mutterlaugen, in denen es enthalten sein müsste und die praktisch frei von o-Vanillon waren, zunächst methyliert und dann wieder entmethyliert. Der fragliche Körper müsste dadurch in o-Vanillon übergehen. Nach erneuter Trennung konnte in der Tat eine sehr geringe Menge dieser Verbindung isoliert werden.

### Experimenteller Teil.

Für die Ausbeuten macht es nichts aus, ob man mit reinem Guajacol-acetat oder einfacher wie folgt arbeitet:

100 gr Guajacol werden in 88 gr Essigsäure-anhydrid gelöst und 120 gr pulv. trockenes Zinkchlorid zugegeben. Unter Selbsterwärmung tritt Acetylierung ein. Man erwärmt unter Umschwenken über freier Flamme zum Sieden, wobei das Zinkchlorid in Lösung geht und die Mischung sich rot färbt. Man lässt ca. 3 Minuten sieden, was einer Innentemperatur von ca. 158° entspricht, kühlt etwas ab und destilliert so lange mit Wasserdampf, als sich noch Tröpfchen von Guajacol kondensieren.

(Aus dem Destillat wurden bei einem quantitativen Versuch 23 gr Guajacol, 5 gr Guajacol-acetat und 0,5 gr alkalilöslicher Nachlauf, der mit dem folgenden Extrakt vereinigt wurde, gewonnen.)

Den Rückstand der Destillation mit Wasserdampf schüttelt man öfters mit Äther aus, trocknet über Natriumsulfat und destilliert nach Abdampfen des Äthers den Rückstand im Hochvakuum (geräumiger Wurstkolben). Unter 0,5 mm Druck und bei einer Badtemperatur von ca. 200° gehen 59,2 gr zwischen 125 und 150° über, als dickes bald erstarrendes Öl, während 24 gr Kolbenrückstand bleiben<sup>1)</sup>.

Das Destillat wird in 90 cm<sup>3</sup> abs. Benzol heiss gelöst, unter Schütteln krystallisieren gelassen und nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit ca. 40 cm<sup>3</sup> Benzol nachgewaschen. Ausbeute 31,5 gr Acetovanillon. Das Produkt ist etwas rosa gefärbt und zeigt den Smp. ca. 113—115°.

Die Benzolmutterlaugen werden zur Abscheidung des iso-Vanillons zusammen mit ca. 5 cm<sup>3</sup> Wasser auf der Maschine längere Zeit geschüttelt, wobei sich das Krystallwasser-haltige Produkt als Brei weisser Nadelchen abscheidet. (Verfügt man über Impfkrystalle, so ist die Abscheidung in kurzer Zeit beendet, sonst kann sie oft längere Zeit nicht einsetzen.) Durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Benzol und Wasser erhält man 6 gr bereits sehr reines Produkt. Smp. lufttrocken 66—67°.

<sup>1)</sup> Erhitzt man oben nur auf 140—145°, so erhält man fast keinen Kolbenrückstand; es entgeht aber ein grosser Teil des Guajacols der Umsetzung.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen ist für präparative Zwecke kaum lohnend. Zur Trennung wurde wie folgt verfahren:

Die Benzol-Wassermischung wurde im Scheidetrichter getrennt und der organischen Schicht mit verd. Natronlauge die phenolischen Bestandteile entzogen. (Es hinterblieben wenige gr eines Gemisches von Acetaten, die im Hochvakuum bei ca. 130° übergingen und vernachlässigt wurden). Die alkalilöslichen Teile wurden nach Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt wurde nun ca. siebenmal mit 2-n. Sodalösung ausgezogen. Jeder Auszug wanderte durch drei weitere Scheidetrichter mit Äther, der nicht erneuert wurde. (In die Sodalösung geht unter diesen Bedingungen praktisch kein o-Vanillon, die beiden anderen Isomeren dagegen praktisch quantitativ).

Aus der Sodalösung konnten nach Ansäuern und Ausschütteln mit Äther ca. 12 gr im Hochvakuum destillierte Substanz gewonnen werden, die nach erneuter Trennung mit Benzol 3,8 gr Acetovanillon, 1,5 gr i-Acetovanillon und 6 gr Mutterlauge gaben.

Die obige mit Soda behandelte Ätherlösung wurde durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 0,5 mm fraktioniert. 1,5 gr gingen als Vorlauf (Guajacol) bis 80° über, der Rest destillierte zwischen 100 und 130° und erstarrte bald zu einer gelben Krystallmasse (1,5 gr), die, in wenig abs. Äther warm gelöst, nach Zusatz von Pentan 1 gr reines o-Acetovanillon in hellgelben Nadeln vom Smp. 53—54° lieferte.

Zur Prüfung auf event. vorhandenes Oxy-3-methoxy-2-acetophenon wurden die 6 gr Mutterlauge zunächst zur Sicherheit nochmals wie oben mit verd. Sodalösung und Äther getrennt und, nach erneuter Aufarbeitung, der sodalösliche Teil mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Das im Vakuum destillierte Methylierungsprodukt wog 4 gr, nach Abtrennung von 2 gr reinem Veratrol. Es wurde in 6 cm<sup>3</sup> abs. Toluol gelöst, mit 5 gr Aluminiumchlorid versetzt und einige Minuten gekocht. Nach wiederholter Trennung wurden erhalten:

- ca. 0,5 gr Sodalösliches
- ca. 0,05 gr Alkalilösliches (aus Äther-Pentan, Smp. 52°, ist nach Mischprobe o-Acetovanillon)
- ca. 2 gr Neutrales (Smp. 50—51°, ist Acetoveratron, Mischprobe).

Es scheint demnach eine sehr geringe Menge des Körpers vorhanden gewesen zu sein.

#### *Acetovanillon*<sup>1)</sup>.

Das aus Benzol erhaltene Rohprodukt ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser völlig rein. Smp. 115—116°. Die weissen

<sup>1)</sup> *Tiemann*, B. **24**, 2859 (1891); *Otto*, B. **24**, 2869 (1891); *Finnemore*, Soc. **93**, 1520 (1908).

Krystalle geben die in der Lit. beschriebenen Derivate. Zum Semicarbazon<sup>1)</sup> ist nachzutragen, dass es zunächst mit ein Mol. Essigsäure erhalten wird, was zu Täuschungen Anlass geben kann. Aus verd. Essigsäure krystallisiert dieser Körper unverändert aus. Er zeigt den Smp. 135—136°.

3,726 mgr Subst. gaben 6,970 mgr CO<sub>2</sub> und 2,07 mgr H<sub>2</sub>O

2,479 mgr Subst. gaben 0,329 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 722 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 50,82 H 6,05 N 14,84%

Gef. „ 51,01 „ 6,18 „ 14,64%

Durch Umkrystallisieren aus Wasser, sicherer aus verd. Sodalösung wird das normale Semicarbazon erhalten, Smp. korr. 173,5—174,5° (*Finnemore* 166—167°). Das Letztere liefert durch Umlösen aus verd. Essigsäure den ursprünglichen Körper zurück, der viel leichter löslich ist.

Acetovanillon kann mit Phenolphthalein gerade noch wie eine schwache Säure titriert werden. Seine Lösung in Alkali ist farblos.

#### *i-Acetovanillon*<sup>2)</sup>.

Das bereits sehr reine Rohprodukt krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln als Monohydrat. Smp. gefunden 67—68°. Es kann nicht mehr mit Phenolphthalein titriert werden, da der Umschlagspunkt zu unscharf ist. Die Lösung in Alkali und Soda ist gelblich gefärbt.

Mit Diäthylsulfat und alkoholischem Kali wird der Äthyläther gebildet (Smp. 70—71° aus Petroläther), der mit alkalischem Permanganat zur Methoxy-4-äthoxy-3-phenyl-glyoxylsäure (gelbe Krystalle, Smp. 124—126° aus Toluol) oxydiert wird, welche mit Bichromat und Schwefelsäure leicht in Methoxy-4-äthoxy-3-benzoesäure übergeht (farblose Krystalle aus Wasser, Smp. korr. 165,5—166,6°). Dieselbe Säure (Mischprobe) entsteht aus Isovanillin durch Äthylierung und Oxydation.

#### *o-Acetovanillon*.

Zur Herstellung etwas grösserer Mengen wurde wie folgt verfahren: 5 gr rohes, 2,3-Dimethoxy-acetophenon<sup>3)</sup> (enthielt noch etwas Carbinol und Aldehyd) wurden in 10 cm<sup>3</sup> abs. Toluol gelöst und allmählich mit 5 gr pulv. Aluminiumchlorid versetzt. Nach Abflauen der ersten Reaktion wurde noch einige Minuten gekocht, mit Wasser zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde wie oben in Sodalösliches, Alkalilösliches und Neutrales getrennt. Erhalten wurden nach der Vakuumdestillation:

0,5 gr Sodalösliches, Sdp. 0,5 mm ca. 90° (ist reines o-Vanillin, Smp. und Mischprobe 44—45°)

0,5 gr Neutrales (vernachlässigt)

3,1 gr Alkalilösliches, Sdp. 0,5 mm 110—120°

<sup>1)</sup> *Finnemore* l. c.

<sup>2)</sup> *Schneider und Kraft*, B. 55, 1892 (1922).

<sup>3)</sup> *Krannichfeld*, B. 46, 4016 (1913).

Das Letztere war ein gelbes Destillat, das sofort erstarrte. Es wurde in wenig abs. Äther warm gelöst und krystallisierte besonders nach Zusatz von Pentan in langen hellgelben Nadeln. Smp. 53—54°. Mischprobe mit obigem Produkt aus Guajacol ebenso.

3,482 mgr Subst. gaben 8,310 CO<sub>2</sub> und 1,88 mgr H<sub>2</sub>O  
 4,385 mgr Subst. gaben 6,28 mgr AgCl (*Zeisel*)  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 65,21 H 6,08 OCH<sub>3</sub> 18,68%  
 Gef. „ 65,07 „ 6,00 „ 18,92%

Der Körper ist in Soda und Alkali mit gelber Farbe löslich. Der Sodalösung lässt er sich durch Äther wieder entziehen.

Zum Konstitutionsbeweis wurde ein Probe mit Diäthylsulfat und alkoholischem Kali äthylirt, das im Vakuum destillierte Produkt mit alkalischem Permanganat in der Hitze, und die entstehende Säure nochmals mit Bichromat-Schwefelsäure nachoxydiert. Die zunächst ölig erhaltene Säure krystallisierte nach längerem Stehen auf Eis, Smp. roh 51—53°. Aus Petroläther wurden farblose Nadeln erhalten, Smp. 52—53°.

Dieselbe Säure (Mischprobe) entsteht aus o-Vanillin (Smp. 44° bis 45°) durch Äthylierung und Oxydation mit alkalischem Permanganat.

Zürich, Institut für allgemeine Chemie der Eidg. Techn. Hochschule.

### Über Pflanzenfarbstoffe III <sup>1)</sup>. Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe I

von P. Karrer und Harry Salomon.

(5. IV. 27.)

Das färbende Prinzip des Safrans (*Crocus sativus* L.) ist in der Literatur unter der Bezeichnung Crocin bekannt. Trotzdem dessen Bearbeitung bis auf den Anfang des 19. Jahrhunderts zurückgeht, ist die chemische Natur der Verbindung noch ausserordentlich wenig erforscht. Sowohl *Quadrat*<sup>2)</sup>, *Weiss*<sup>3)</sup>, *Kayser*<sup>4)</sup>, *Pfyhl*<sup>5)</sup> als auch *Decker*<sup>6)</sup> sprechen Crocin als ein Glucosid an, da die wässerigen Safranauszüge nach der Hydrolyse mit verdünnter, heisser Salzsäure neben dem gelben, wasserunlöslichen Farbstoff Glucose enthalten. Das Crocin selbst konnte bisher in reinem Zustand nicht gefasst werden.

<sup>1)</sup> II. Mitteilung, *Helv.* **10**, 67 (1927).

<sup>2)</sup> *J. pr.* [2] **56**, 58 (1897).

<sup>3)</sup> *J. pr.* [2] **101**, 65 (1921).

<sup>4)</sup> *B.* **17**, 2229 (1884).

<sup>5)</sup> *Ch. Z.* **30**, 299 (1906).

<sup>6)</sup> *Arch. Pharm.* **252**, 139 (1914).

Über das wasserunlösliche Aglucon, das sog. Crocetin, liegen eingehende Untersuchungen von Decker vor. Dieser hat die Verbindung durch Kochen der Safranauszüge mit verdünnter Salzsäure erhalten und krystallisierte Salze derselben beschrieben; die Krystallisation des freien Farbstoffs gelang nicht. Diesem wurde die Formel  $C_{10}H_{14}O_2$  zugesprochen, welche sich auf die Zusammensetzung eines Pyridinsalzes  $C_{10}H_{14}O_2 \cdot NC_5H_5$ , diejenige von Alkalisalzen  $C_{10}H_{13}O_2M$  auf eine Acetylverbindung  $C_{10}H_{13}O_2 \cdot OCOCH_3$  und eine Molekulargewichtsbestimmung stützt. Als besonders charakteristisch beschreibt Decker das Verhalten des Crocetins in verdünnter Natronlauge gegenüber überschüssiges Ammoniumcarbonat: bei der Zugabe von Ammoniumcarbonat soll sich ein krystallisiertes Ammoniumsalz abscheiden und diese Methode wird direkt zur Reindarstellung des Crocetin benützt.

Bei der Bearbeitung der Safranfarbstoffe, die wir begonnen haben, stellten wir die Untersuchung des Crocins, d. h. des ursprünglichen Farbstoffs zunächst zurück, um vorerst über dessen Komponenten oder Spaltstücke Näheres zu erfahren. Zur Gewinnung letzter wandten wir möglichst schonende Methoden an. Am besten bewährte sich die Zersetzung mit 1-proz. kalter Kalilauge.

Wir extrahierten den von Fett und ätherischen Ölen befreiten Safran mit 70-proz. kaltem Alkohol, destillierten hierauf den Alkohol zum grössten Teil im Vakuum ab, nahmen den Rückstand in Wasser auf und versetzten diese Lösung bei Zimmertemperatur mit soviel einer verdünnten Kalilauge, dass die Lösung im ganzen 1% KOH enthielt. Dabei tritt fast momentan eine reichliche, teilweise krystalline Fällung ein, deren Untersuchung ergab, dass sie aus zwei verschiedenen Farbstoffen besteht, von denen der eine in freier Form vorliegt der andere als in Wasser äusserst schwer lösliches Alkalisalz. Die alkalische Mutterlauge enthält einen dritten Farbstoff, der von allen dreien am stärksten sauer ist, relativ leicht lösliche Alkalisalze bildet und beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit ausfällt. Er ist jetzt allerdings noch mit einer kleinen Menge der Verbindung, die sich durch ein schwer lösliches Alkalisalz auszeichnet gemischt, lässt sich jedoch von dieser völlig trennen.

Die Analysen und Eigenschaften der drei Körper machen es höchst wahrscheinlich, dass sie strukturell eng verknüpft sind. Der am stärksten saure Farbstoff besitzt die Zusammensetzung  $C_{24}H_{28}O_5$  und ist methoxylfrei; wir wählen für ihn den Namen  $\alpha$ -Crocetin (Smp. 272—273°). Das Produkt, das ein schwer lösliches Alkalisalz bildet, enthält eine Methoxylgruppe; seine Analyse harmoniert mit der Formel  $C_{24}H_{27}O_4(OCH_3)$ ; es soll die Bezeichnung  $\beta$ -Crocetin erhalten (Smp. 205—206°). Dem dritten Farbstoff, der zur Salzbildung nicht befähigt

t, kommt die Formel  $C_{24}H_{26}O_3(OCH_3)_2$  zu; er besitzt also zwei Methoxygruppen und soll  $\gamma$ -Crocetin heissen<sup>1)</sup>. (Smp. 202—203°).

Die drei Verbindungen haben in ihrem äusseren Habitus manche Ähnlichkeit. Alle drei zeigen in konzentrierten Mineralsäuren, besonders in konzentrierter Schwefelsäure, die auch für Crocin typische violettblaue Färbung. Alle drei krystallisieren, auch in freier Form, schön (vergl. die Mikrophotographien). Die Vermutung liegt sehr nahe, dass sie einer homologen Reihe angehören, d. h.  $\beta$ -Crocetin der Mono-,  $\gamma$ -Crocetin der Di-methyläther des  $\alpha$ -Crocetins ist. Damit harmonisiert ferner die stufenweise Änderung ihrer sauren Eigenschaften, sowie die Ähnlichkeit der Farben:  $\alpha$ -Crocetin sieht krystallisiert blauhigrot aus,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin besitzen rotgelbe bis ziegelrote Farbe. Immerhin wird erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden können, ob zwischen den drei Safranfarbstoffen Homologie besteht, oder ob sich noch weitere Unterschiede nachweisen lassen. Es ist von grossem Interesse, dass auch das färbende Prinzip des Safrans nicht einheitlicher Natur ist, sondern aus mehreren, nahe verwandten Farbstoffen besteht, die sich im Gehalt an Methoxygruppen unterscheiden; die Verhältnisse liegen hier somit ganz analog bei vielen Beeren- und Blütenfarbstoffen<sup>2)</sup>.

Betreffs der Mengenverhältnisse, in denen die drei Crocetine im Safran vorkommen, können wir sagen, dass aus 500 gr lufttrockenem Safran ca. 3,5 gr  $\alpha$ -Crocetin, 3,5 gr  $\beta$ -Crocetin und 1,5 gr  $\gamma$ -Crocetin in einem Zustand isoliert worden sind.

Das von *Decker* beschriebene „Crocetin“ zeigt nur mit unserem  $\alpha$ -Crocetin Ähnlichkeit, mit dem es die Unlöslichkeit in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln, sowie ähnliche prozentuale Zusammensetzung teilt. (Für  $C_{24}H_{28}O_5$  berechnen sich C = 72,69%, H = 7,12%, für  $C_{10}H_{14}O_2$  (*Decker*) C = 72,29, H = 8,43%). Dagegen stehen zwischen beiden doch erhebliche Unterschiede. Während, wie erwähnt wurde, das *Decker*'sche Crocetin aus verdünnten Lösungen mit Natronlauge auf Zusatz von Ammoniumcarbonat als Ammoniumsalz ausfallen soll, wird unser  $\alpha$ -Crocetin unter denselben Bedingungen als freie Farbstoffsäure gefällt; es verhält sich also bei dieser Behandlung wie ein Phenol.  $\alpha$ -Crocetin krystallisiert aus Pyridin sehr schön, wahrscheinlich mit Krystallpyridin, das aber schon durch Alkohol grösstenteils gewaschen wird, während *Decker* angibt, unter analogen Bedingungen ein Pyridinsalz des Crocetins  $C_{10}H_{14}O_2 \cdot NC_5H_5$  erhalten zu haben. Die Natrium- und Kaliumsalze des  $\alpha$ -Crocetins

<sup>1)</sup> Obwohl unsere Analysenresultate sehr gut mit den hier gegebenen Formeln harmonieren, besteht immerhin die Möglichkeit, dass die weiteren Untersuchungen bezüglich der Bruttoformeln der Crocetine noch kleine Änderungen bringen werden; denn ein Körper der Zusammensetzung  $C_{25}H_{30}O_5$  unterscheidet sich z. B. von  $C_{24}H_{28}O_5$  im Kohlenstoffgehalt nur um 0,4%.

<sup>2)</sup> *P. Karrer und Rose Widmer, Helv. 10, 5 (1927).*

sind in 5-proz. Natron- bzw. Kalilauge sehr schwer löslich und lassen sich daher aus verdünnten Lösungen durch Zusatz stärkerer Lauge bequem abscheiden; ähnliche Beobachtungen liegen von *Decker* am Crocetin vor. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass jenes Produkt mit  $\alpha$ -Crocetin identisch ist;  $\beta$ -Crocetin und  $\gamma$ -Crocetin scheinen dagegen von den früheren Bearbeitern des Safranfarbstoffes nicht beobachtet worden zu sein.

In welcher Form die drei Crocetine im Safran selbst vorliegen, ob als Glucoside oder frei, ob untereinander verbunden oder nicht, muss weiteren Untersuchungen, über die wir hoffen später berichten zu können, vorbehalten bleiben. Soviel kann jedenfalls jetzt schon gesagt werden, dass der Safranfarbstoff kein Glucosid gewöhnlicher Art sein kann, da bereits eine 1-proz. Alkalilauge genügt, innerhalb weniger Sekunden die zuckerfreien Crocetine abzuschneiden.

### Experimenteller Teil.

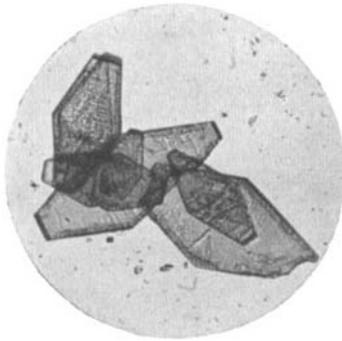
#### *Extraktion.*

Zur Darstellung der Crocetine diene als Ausgangsmaterial Safran französischer und spanischer Herkunft. Beide Sorten gaben dieselben Produkte in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen.

500 gr Safran wurden bei 80—90° 4 bis 5 Stunden getrocknet, dann pulverisiert und im Soxhlet mit einem Liter Äther ca. 24 Stunden extrahiert. Dabei gehen Fette, ätherische Öle und das ätherlösliche Picrocrocetin in Lösung. Nach beendeter Ätherextraktion wird der ätherlösliche Rückstand an der Luft getrocknet, hierauf in einem Glasstutzen mit 3½ l 70-proz. Alkohol übergossen und unter häufigem Umrühren darin stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrotbraun und lässt sich gut abnutschen. Man konzentriert jetzt das Filtrat im Vakuum bei 60° auf ca. 1½ l und filtriert es noch heiss. Der abdestillierte Alkohol wird wieder auf 70 Volumprocente gebracht und zur nochmaligen Extraktion des auf der Nutsche verbliebenen Rückstandes verwendet. Dieser zweite Auszug ist bereits viel heller als der erste gefärbt. Eine dritte Extraktion erübrigt sich, wenn man die Safranrückstände auf der Nutsche mit 70-proz. Alkohol auswäscht und gut abpresst. Sie sind zwar noch gelb gefärbt, aber Versuche haben uns gezeigt, dass keine nennenswerten Mengen krystallisierter Produkte mehr daraus zu erhalten sind.

Führt man die Extraktion des Safrans mit Wasser aus, so geht mit den Farbstoffen viel Pflanzenschleim in Lösung, die ganze Masse quillt zu einem dicken Brei auf und lässt sich schlecht filtrieren und weiter verarbeiten.

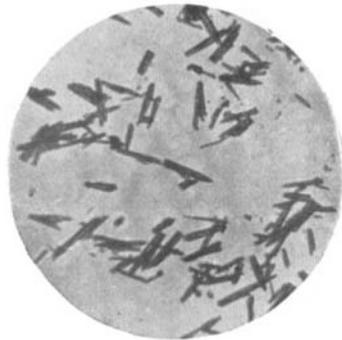
Die vereinigten, konzentrierten Safran-Extrakte verdünnen wir in einem Stutzen mit soviel Wasser, dass das Gesamtvolumen 2½ l beträgt und versetzen diese Flüssigkeit unter Umrühren mit einer



$\alpha$ -Crocetin, 46 fach vergrössert.



$\beta$ -Crocetin, 230 fach vergrössert.



$\gamma$ -Crocetin, 140 fach vergrössert.

Lösung von 30 gr Ätzkali in 500 cm<sup>3</sup> Wasser. Die vollkommen klare, tief rotbraune Lösung trübt sich bei der Zugabe des Alkalis fast momentan, und in wenigen Minuten ist die ganze Flüssigkeit mit gelben, glitzernden Teilchen durchsetzt, die langsam zu Boden sinken. Man lässt, vor Licht und Luft geschützt, über Nacht ruhig stehen, hebert hierauf  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit, die ziemlich klar sind, ab, und bringt den Rest mit der Hauptmenge des Niederschlages auf die Nutsche. Die Filtration verläuft schlecht und mühsam, der feine Niederschlag geht anfänglich selbst durch gehärtete Filter durch. Nachdem die Mutterauge abgesaugt ist, wäscht man den Nutschenrückstand mit Wasser möglichst gründlich aus. Er bildet getrocknet ein orangegelbes Pulver und besteht aus zwei Substanzen, dem  $\gamma$ -Crocetin, sowie dem Kaliumsalz des  $\beta$ -Crocetins.

In dem alkalischen Filtrat befindet sich neben grossen Mengen schmieriger Produkte das Kaliumsalz des  $\alpha$ -Crocetins, welches besonders unreinem Zustand leicht löslich ist; ausserdem enthält das Filtrat noch etwas Kaliumsalz des  $\beta$ -Crocetins.

#### *Verarbeitung des alkalischen Filtrates. Isolierung des $\alpha$ -Crocetins.*

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates mit Salzsäure scheidet sich sogleich ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus; die Lösung selbst bleibt nur noch hellgelb gefärbt. Es ist zweckmässig, mit dem Ansäuern nicht bis nach völlig beendeter, lange Zeit in Anspruch nehmender Filtration zuzuwarten, sondern die Filtrate portionenweise so bald wie möglich sauer zu stellen.

Der Niederschlag wird auf einer grossen Nutsche abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen, noch feucht vom Filter gelöst, in einem Erlenmeyer-Kolben mit 500 cm<sup>3</sup> 1-proz. Natronlauge übergossen und während einiger Stunden darin gerührt und zerkleinert. Dabei geht  $\alpha$ -Crocetin wieder als Alkalisalz in Lösung, während eine nicht unbedeutende Menge von Natriumsalz des  $\beta$ -Crocetins ungelöst bleibt. Dieses wird abgenutscht und auf unten beschriebene Weise weiterverarbeitet. — Das klare Filtrat säuert man an, nutscht den Niederschlag ab und behandelt ihn, wie vorstehend angegeben, nochmals mit 500 cm<sup>3</sup> 1-proz. Natronlauge. Jetzt bleiben nur noch Spuren des schwer löslichen  $\beta$ -Crocetin-natriums übrig, die man durch Filtration entfernt. Aus dem alkalischen Filtrat wird hierauf durch Zusatz von Salzsäure das rohe  $\alpha$ -Crocetin wieder gefällt, das nunmehr praktisch frei von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin ist. Dagegen enthält es beträchtliche Mengen schmieriger Produkte, die nicht krystallisieren. Das Gewicht dieses lufttrockenen, violett aussehenden Pulvers beträgt ca. 20—25 gr (aus 500 gr lufttrockenem Safran); daraus konnten wir nur 3—3,5 gr eines  $\alpha$ -Crocetin abscheiden.

Die Isolierung des  $\alpha$ -Crocetins kann durch Auskochen des Rohproduktes mit Alkohol und Eisessig erfolgen, da es sich mit Ausnahme von Pyridin in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich erweist. Dieses Verfahren ist aber umständlich und verlustreich. Leichter gewinnt man die Verbindung in reiner Form, wenn man das noch feuchte Rohprodukt wieder in einen Erlenmeyer bringt, mit 150 cm<sup>3</sup> 5-proz. Natronlauge übergießt und durch Rühren und Verreiben fein darin zerteilt; dabei scheidet sich das Natriumsalz des  $\alpha$ -Crocetins, das zwar in Wasser und 1-proz. Natronlauge ziemlich leicht, in 5-proz. Lauge dagegen schwer löslich ist, aus. Es wird abgenutscht, mit 5-proz. Natronlauge ausgewaschen, hierauf in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und durch Ansäuern dieser Flüssigkeit mit Salzsäure in freies  $\alpha$ -Crocetin übergeführt. Die Fällung sieht jetzt rein rot aus; man wäscht sie mit Wasser säurefrei und trocknet sie zuerst auf Ton, dann im Vakuum.

Hierauf lösen wir das trockene Pulver zwecks Krystallisation in siedendem Pyridin und filtrieren die Lösung heiss. Sehr bald beginnt die Krystallisation des Crocetins, das in prachtvollen, stark glänzenden Blättchen und Tafeln anschießt. Es scheint Krystallpyridin zu enthalten; wäscht man die Krystalle nach dem Absaugen nur mit etwas Pyridin nach, so erscheinen sie unter dem Mikroskop durchsichtig gelb; sie verändern diesen Habitus im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 1—2 Tagen nicht; anhaftendes Pyridin lässt sich aber dabei nicht völlig entfernen, so dass die Analyse solcher Präparate etwas mehr Pyridin ergab, als sich aus der Formel  $C_{24}H_{28}O_5 + 1 C_5H_5N$  berechnet. Durch Trocknen im Vakuum bei 100° verlieren die Krystalle die Hauptmenge des Pyridins schnell, die letzten Spuren haften allerdings ziemlich hartnäckig. Dabei werden die Krystalle undurchsichtig, verlieren etwas an Glanz und die leuchtend scharlachrote Farbe verschiebt sich gegen bläulichrot. — Der Entzug des Pyridins aus den pyridinhaltigen  $\alpha$ -Crocetinkrystallen erfolgt auch unter anderen Bedingungen, z. B. teilweise beim Waschen derselben mit Alkohol und Äther; sie verlieren hierbei ihre Durchsichtigkeit ebenfalls und zeigen nachher beim Trocknen im Vakuum bei 100° nur noch einen kleinen Gewichtsverlust.

Das krystallisierte  $\alpha$ -Crocetin krystallisieren wir zur Vervollständigung der Reinigung nochmals aus Pyridin um. — Die Pyridinmutterlauge lässt sich in der Weise aufarbeiten, dass man sie erhitzt und mit demselben Volumen kochendem Wasser versetzt; dann scheidet sich beim Erkalten eine kleine Menge rohes  $\alpha$ -Crocetin aus, das aus wenig Pyridin umkrystallisiert wird.

Eine dritte, kleine Portion  $\alpha$ -Crocetin lässt sich als Bariumsalz aus der alkalischen Lösung erhalten, aus welcher sich das Natriumsalz des  $\alpha$ -Crocetins abgeschieden hatte. Zu diesem Zweck versetzt ma.

sie mit 5 gr in Wasser gelöstem Bariumhydroxyd, nutsch den gelben Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Dieses Bariumsalz wird hierauf mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, das freigemachte  $\alpha$ -Crocetin abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Es ist indessen recht unrein; vor dem Krystallisieren aus Pyridin wird es daher zweckmässig zunächst mit Eisessig, dann mit Alkohol, welche die Verunreinigungen lösen, ausgekocht.

Das bei 100° im Vakuum getrocknete  $\alpha$ -Crocetin ist stickstofffrei (also pyridinfrei) und schmilzt bei 272—273° (unkorr.). In Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin, erweist es sich so gut wie unlöslich. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen, Soda löst ebenfalls etwas. Die  $\alpha$ -Crocetinsalze sind rein gelb gefärbt. Leitet man in die klare Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes Kohlendioxyd, so tritt bald Trübung und Abscheidung von freiem  $\alpha$ -Crocetin ein; Zusatz von Ammoniumcarbonat zur alkalischen Lösung bewirkt ebenfalls momentan Ausfällung des  $\alpha$ -Crocetins (nicht des Ammoniumsalzes).  $\alpha$ -Crocetin ist methoxylfrei.

0,00899 gr Subst. gaben 0,02397 gr CO<sub>2</sub> und 0,005875 gr H<sub>2</sub>O

0,00865 gr Subst. gaben 0,02500 gr CO<sub>2</sub> und 0,00554 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 72,69	H 7,12%
	Gef. „ 72,72; 72,52	„ 7,25; 7,12%

*Verarbeitung des aus der alkalischen Lösung abgeschiedenen Niederschlages von  $\beta$ -Crocetin-Kalium und  $\gamma$ -Crocetin.*

Dieser gelbe Niederschlag besteht, wie erwähnt, aus zwei Körpern: dem Kaliumsalz (bezw. Natriumsalz) des  $\beta$ -Crocetins und aus  $\gamma$ -Crocetin.

$\gamma$ -Crocetin lässt sich aus dem exsiccatorgetrocknenen Substanzgemisch mittels Chloroform herauslösen, aber die Trennung ist langwierig und verlustreich, da beim Auskochen mit Chloroform das  $\beta$ -Crocetin-kalium in so feine Verteilung übergeht, dass es grosse Mühe macht, die Lösungen klar zu filtrieren. Die Chloroformextraktion des Pulvers im Soxhlet verläuft nicht viel besser; trotzdem haben wir sie angewandt, und sie so lang fortgesetzt, bis die Chloroformextrakte nur noch schwach gelb gefärbt waren. Völlig frei wird aber bei dieser Operation das zurückbleibende  $\beta$ -Crocetin-kalium von  $\gamma$ -Crocetin nicht, denn es ballt sich in der Extraktionshülse schliesslich zu einem zähen Klumpen zusammen, in welchen Chloroform kaum noch eindringt. Andererseits enthält aber der Chloroformauszug auch nicht unbedeutende Mengen von mitgerissenem  $\beta$ -Crocetin-kalium, so dass die Trennung der beiden Bestandteile noch nicht vollkommen ist.

Diese Chloroformlösung wird nun zweckmässig in einen ziemlich grossen Scheidetrichter gebracht, mit frischem Chloroform verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Das  $\beta$ -Crocetin-kalium sammelt

sich dann als Suspension im oberen Teil der Flüssigkeit, deren unteren, fast klaren Teil wir ablassen und filtrieren. Die Flüssigkeitsschichten, welche die Suspension enthalten, nutschen wir vorsichtig ab und giessen sie hierauf ebenfalls durch ein Faltenfilter.

Aus den vereinigten Chloroformauszügen wird im Vakuum das Chloroform abdestilliert; den Rückstand löst man in Benzol, filtriert von Spuren fester, unlöslicher Teilchen, und konzentriert hierauf die Flüssigkeit. Aus der gekühlten Lösung fällt ein ziegelroter, krystalliner Niederschlag von  $\gamma$ -Croctin aus, der abgenutscht und mit Alkohol ausgewaschen wird. Die alkoholische Waschflüssigkeit vereinigten wir mit der Benzolmutterlauge und setzten noch so viel frischen Alkohol hinzu, dass auf 1 Vol. Benzol ca.  $1\frac{1}{2}$  Vol. Alkohol kamen. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich dann aus dieser Flüssigkeit eine weitere Menge von  $\gamma$ -Croctin abgeschieden.

$\gamma$ -Croctin wird am besten aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, aus dem es sich beim langsamen Erkalten in Form von nadelförmigen, oft zu strahligen Drusen verwachsenen Gebilden abscheidet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr und liegt ziemlich scharf bei  $202\text{--}203^{\circ}$  (unkorr.).  $\gamma$ -Croctin besitzt in Aceton, Benzol, Essigester und besonders Chloroform beträchtliche Löslichkeit, krystallisiert aber nur gut aus Eisessig, in welchem es sich in der Siedehitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löst. Die Lösungsfarbe der Verbindung in allen genannten Lösungsmitteln (ebenso in Alkohol) ist rein rotgelb; krystallisiertes  $\gamma$ -Croctin sieht je nach Korngrösse der Krystalle rotgelb bis ziegelrot aus. Von Wasser und wässrigen Laugen wird es auch nicht spurenweise gelöst. 500 gr lufttrockener Safran lieferten 1,25—1,5 gr  $\gamma$ -Croctin.

Analyse des bei  $100^{\circ}$  im Vakuum auf konstantes Gewicht getrockneten  $\gamma$ -Croctins:

0,00918 gr Subst.	gaben 0,02472 gr $\text{CO}_2$ und 0,00644 gr $\text{H}_2\text{O}$
0,00884 gr Subst.	gaben 0,02380 gr $\text{CO}_2$ und 0,00606 gr $\text{H}_2\text{O}$
0,00598 gr Subst.	gaben 0,00647 gr AgJ (Methoxybestimmung)
0,00582 gr Subst.	gaben 0,00635 gr AgJ (Methoxybestimmung)

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2$	Ber. C 73,54	H 7,54	$\text{OCH}_3$ 14,62%
	Gef. „ 73,44; 73,42	„ 7,76; 7,62	„ 14,28; 14,40%

Bei der Methoxybestimmung nach *Zeisel* erhielten wir beim  $\gamma$ -Croctin stets etwas zu tiefe und schwankende Werte (ca. 11,5 bis 13%). Erst als wir die Methode der Methylimidbestimmung anwandten, fielen die Werte übereinstimmend und richtig aus. Es scheint daher, dass das eine Methoxyl im  $\gamma$ -Croctin schwer abspaltbar ist.

#### *$\beta$ -Croctin.*

Wie vorstehend beschrieben wurde, bleibt bei der Chloroformextraktion des Gemisches von  $\gamma$ -Croctin und  $\beta$ -Croctin-kalium letzteres als Kuchen zurück, der aber noch etwas  $\gamma$ -Croctin einschliesst. Er wird bis zur Verjagung des Chloroforms getrocknet und

hierauf in siedendem Eisessig gelöst. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit krystallisiert beim Abkühlen  $\beta$ -Crocecin, vermischt mit etwas  $\gamma$ -Crocecin, aus. Man trocknet dieses Gemisch im Vakuum und kocht es hierauf mit ziemlich viel Chloroform zweimal aus. Die dabei nicht in Lösung gehenden Anteile bestehen aus dem in Chloroform sehr schwer löslichen  $\beta$ -Crocecin, das jetzt nochmals aus Eisessig umkrystallisiert und so frei von  $\gamma$ -Crocecin erhalten wird. Aus den etwas konzentrierten Chloroformmutterlaugen lassen sich durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol noch geringe Mengen etwas weniger reinen  $\beta$ -Crocecin gewinnen.

Ausbeute 3—3,5 gr  $\beta$ -Crocecin aus 500 gr lufttrockenem Safran.

$\beta$ -Crocecin schmilzt bei 205—206° (unkorr.), krystallisiert aus Eisessig in ovalen, unter dem Mikroskop hellgelb erscheinenden Krystallen und unterscheidet sich in der Farbe kaum vom  $\gamma$ -Crocecin. Seine Löslichkeit in Wasser ist gleich Null, in Alkohol sehr gering, in Aceton gleichfalls unbedeutend, und es wird — im Gegensatz zum  $\gamma$ -Crocecin — selbst von siedendem Benzol und Chloroform sehr wenig aufgenommen. Verdünnte Alkalien und Sodalösung färben sich beim Eintragen von  $\beta$ -Crocecin gelb, aber die gebildeten Natriumsalze sind in Wasser, selbst in heissem, fast unlöslich; man beobachtet dabei ein Umschlagen der roten Farbe des freien  $\beta$ -Crocecin in die gelbe Farbe des Natriumsalzes.

Analyse des bei 100° im Vakuum getrockneten  $\beta$ -Crocecin.

0,00789 gr Subst. gaben 0,02116 gr CO<sub>2</sub> und 0,00528 gr H<sub>2</sub>O

0,00958 gr Subst. gaben 0,02571 gr CO<sub>2</sub> und 0,00644 gr H<sub>2</sub>O

0,00834 gr Subst. gaben 0,02230 gr CO<sub>2</sub> und 0,00558 gr H<sub>2</sub>O

0,00557 gr Subst. gaben 0,00312 AgJ (Methoxybestimmung)

0,00926 gr Subst. gaben 0,00550 AgJ (Methoxybestimmung)

C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )	Ber. C 73,13	H 7,37	OCH <sub>3</sub> 7,56%
Gef. „	73,14; 73,19; 72,95	„ 7,44; 7,50; 7,43	„ 7,39; 7,84%

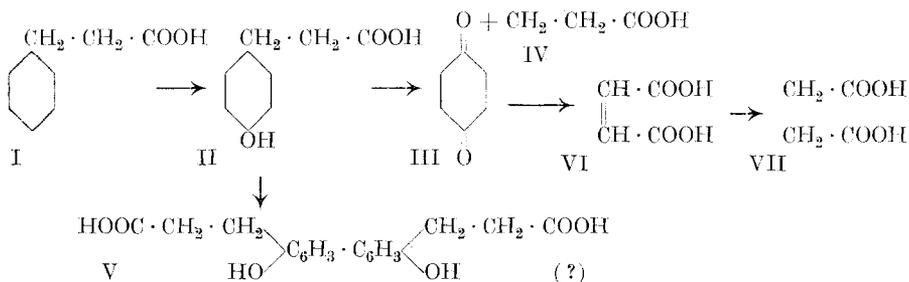
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## Die elektrochemische Oxydation der Hydrozimtsäure II

von Fr. Fichter und Ernst Schlager.

(8. III. 27.)

Vor kurzem beschrieben *Fr. Fichter* und *R. Senti*<sup>1)</sup> Versuche über die elektrochemische Oxydation der Hydrozimtsäure (Formel I), als deren Produkte p-Hydrocumarsäure (II), Benzochinon (III) und Propionsäure (IV), und ein höhermolekulares, diphenolartiges Produkt (vielleicht V) isoliert wurde; folgendes Oxydationsschema fasst die Beobachtungen zusammen, wobei noch Maleinsäure (VI) als Abbauprodukt des Chinons und Bernsteinsäure (VII) als daraus an der Kathode hervorgegangenes Endprodukt mit aufgenommen sind:



Jene Untersuchung zeigte ferner, dass Hydrozimtsäure so wenig als Benzoesäure imstande ist, eine *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese an der Anode zu geben; sie wurde durch Darstellung und explosive Zersetzung des Hydrozimtsäure-peroxyds vervollständigt, wobei das Diphenyl-butan als synthetisches Produkt gefasst wurde, entstanden nach



In jener Publikation wurde aber noch nicht von einem weiteren, neben der p-Hydrocumarsäure entstehenden Kernoxydationsprodukt aus Hydrozimtsäure berichtet, dem nun die vorliegende zweite Mitteilung gewidmet ist<sup>2)</sup>.

### 1. Darstellung der Hydrozimtsäure.

Die Darstellung von Hydrozimtsäure durch elektrochemische Reduktion von Zimtsäure ist schon mehrfach beschrieben worden<sup>3)</sup>. Folgende Abänderung ergab uns ein reines, gegen Permanganat beständiges Präparat.

<sup>1)</sup> *Tschirch*-Festschrift 1926, S. 410—414; *R. Senti*, Diss. Basel 1924.

<sup>2)</sup> Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die handschriftliche Dissertation von *E. Schlager*, Basel 1926, verwiesen.

<sup>3)</sup> *Elbs*, Elektrolytische Darstellung chem. Präpar., II. Auflage (1911), S. 129; *Ch. Marie*, Manuel de Manipulations d'électrochimie (1906), p. 116; C. r. **136**, 1331 (1903).

50 gr Zimtsäure werden mit 18,7 gr Kaliumhydroxyd zusammen in einem Porzellanbecher aufgelöst, auf dessen Boden eine Quecksilberschicht die Kathode<sup>1)</sup> bildet, während die Nickelanode in einer Tonzelle mit konz. Kalilauge steckt. Kathodische Stromdichte 0,06—0,08 Amp./cm<sup>2</sup>, Strommenge das Anderthalbfache der berechneten. Das entstehende Kaliumamalgam wirkt rascher und energischer als Natriumamalgam<sup>2)</sup>. Die Hydrozimsäure fällt beim Ansäuern sehr schön weiss aus, wenn das Herausdiffundieren der Anodenlösung vermieden wird; die Destillation im Vakuum liefert ein völlig reines Präparat. Ausbeute 45—48 gr.

Es sei hier noch beigefügt, dass aus zimtsäurehaltiger Hydrozimsäure bei der Veresterung mit alkoholischer Salzsäure unter den von *J. J. Sudborough* und *E. R. Thomas*<sup>3)</sup> angegebenen Bedingungen vollkommen reiner Hydrozimsäure-ester entsteht.

### 2. 5-Oxy-hydrocumarin oder 2,5-Dioxy-hydrozimsäure-lacton.

Schon *R. Senti*<sup>4)</sup> hatte ausser den oben aufgezählten Oxydationsprodukten einen weiteren Körper vom Smp. 162—163<sup>o</sup> beobachtet, der hauptsächlich bei Elektrolysen mit Diaphragma zu entstehen schien, dessen Natur er aber nicht ermittelt hat.

Je 15 gr feingepulverte Hydrozimsäure wurden in 200 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Schwefelsäure eingetragen, wobei ein rotierender Bleistab als Kathode in eine damit fest verbundene Tonzelle mit 5-n. Schwefelsäure tauchte und gleichzeitig während der Elektrolyse rührte. Als Anode diente die innere, voroxydierte Wandung eines Bleigefässes. Durch die Stromwärme wird die Hydrozimsäure nach und nach völlig gelöst. Die anodische Stromdichte betrug 0,004—0,02 Amp./cm<sup>2</sup>, die günstigste Strommenge wurde empirisch zu 10 Farad/Mol ermittelt

Zur Aufarbeitung wurden je 5 Elektrolysen zusammengenommen, und mit Äther extrahiert; der Ätherextrakt wurde unter 12 mm Druck destilliert. Von 80—140<sup>o</sup> gingen Chinon, Propionsäure und wenig Hydrozimsäure über; die unveränderte Hydrozimsäure folgte reichlich bei 157<sup>o</sup>. Von 180—235<sup>o</sup> destillierte eine Fraktion, die den Körper vom Schmelzpunkt 162—163<sup>o</sup> enthielt; doch ist es unmöglich, dieses Destillat sofort rein zu erhalten, denn im Kolben bleibt ein bedeutender Rückstand hochsiedender harzartiger Produkte, die sich zersetzen und dadurch das Destillat färben und unreinigen. Nach dreimaligem Fraktionieren stellte sich der Siedepunkt der gesuchten Fraktion auf 225—235<sup>o</sup> (12 mm) ein.

Zur endgültigen Reinigung diente die Sublimation im Vakuum, aus einem weiteren Reagenzglas an die Wand eines konzentrisch darin befestigten engeren, durch fließendes Wasser gekühlten Reagenzglases. Eine ebenso brauchbare Methode ist die Krystallisation, indem die Substanz in Aceton gelöst und durch Zusatz von Petroläther nach mehrmaliger Wiederholung schliesslich in schönen weissen Blättchen ausgeschieden wurde.

Da der Körper vom Schmelzpunkt 162—163<sup>o</sup> indifferenten Natur ist und keinen Säurecharakter besitzt, kann man ihn auch

<sup>1)</sup> Zur Stromzuleitung dient ein durch ein Glasrohr isolierter Platindraht; Eisen soll vermieden werden, um die Reduktionswirkung des Kaliumamalgams nicht zu schädigen.

<sup>2)</sup> Vgl. *J. Bredt*, Reduktion der Camphocarbonsäure, A. **366**, 13 (1909).

<sup>3)</sup> Soc. **99**, 2311 (1911).

<sup>4)</sup> Diss. Basel 1924, S. 20.

derart isolieren, dass man das mit Äther extrahierte Oxydationsprodukt rasch ohne Fraktionierung im Vakuum übertreibt und das Destillat mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung behandelt. Alle Säuren lösen sich, der indifferente Körper aber kann mit Äther extrahiert werden, und wir erhielten von ihm so aus je 5 Elektrolysen durchschnittlich direkt 3 gr.

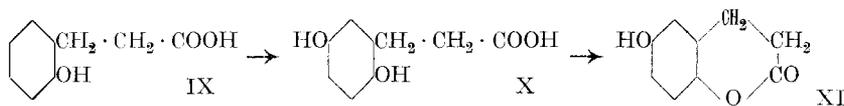
Der nicht saure Körper vom Smp. 162—163° besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_8O_3$ .

0,1025 gr Subst. gaben 0,2448 gr $CO_2$ und 0,0455 gr $H_2O$			
0,0926 gr Subst. gaben 0,2229 gr $CO_2$ und 0,0405 gr $H_2O$			
0,0418 gr Subst., 0,6452 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 13,5°			
$C_9H_8O_3$ Ber. C 65,83	H 4,91%	Mol.-gew. 164,064	
Gef. „ 65,19; 65,64	„ 4,83; 4,89%	„ 175	

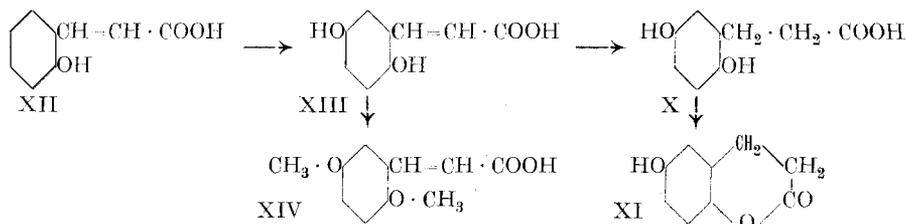
Er ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, und lässt sich gut aus Wasser krystallisieren; er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther, in denen er in der Kälte praktisch unlöslich erscheint.

Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung; mit Alkalien färbt er sich grün, gelb bis braun. Er zeigt, wenn rein, keine Färbung mit Ferrichlorid.

Nach Analyse und Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton (Formel XI), das *O. Neubauer* und *L. Flatow*<sup>1)</sup> durch Oxydation von Mellilotsäure (IX) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung, über die 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure hinweg, erhalten und mit dem Namen „Hydrochinonpropionsäure-anhydrid“ belegt haben. Die Bezeichnung bringt die Lactonnatur des Stoffes nicht zum Ausdruck, wir ziehen deshalb den schon in der Überschrift dieses Abschnitts gebrachten Namen, 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton oder 5-Oxy-hydrocumarin vor.



Die Konstitution des 5-Oxy-hydrocumarins haben *Neubauer* und *Flatow* dadurch sichergestellt, dass sie o-Cumarsäure (XII) mit Kaliumpersulfat oxydierten und die erhaltene 2,5-Dioxy-zimtsäure (XIII), deren Struktur durch Überführung in die 2,5-Dimethoxy-zimtsäure (XIV) von *Schnell*<sup>2)</sup> bewiesen wurde, schliesslich hydrierten und zum Lacton umwandelten:



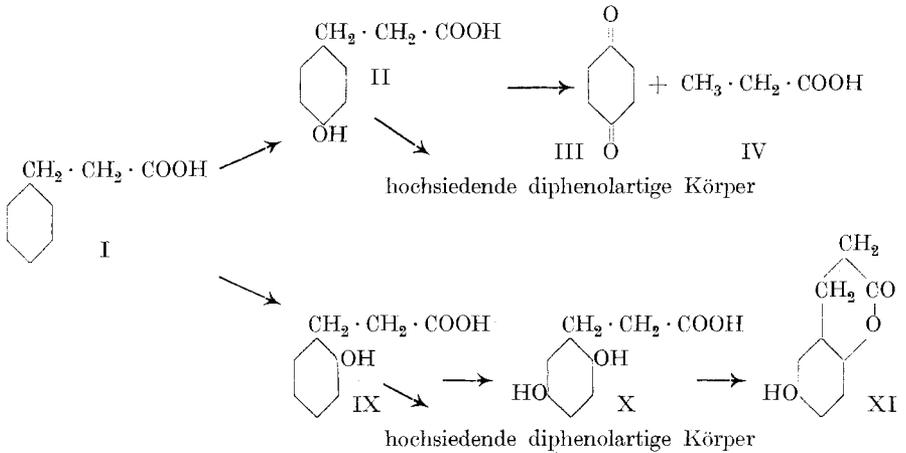
<sup>1)</sup> Z. physiolog. Ch. 52, 392 (1907).

<sup>2)</sup> B. 17, 1387 (1884).

3. 5-Oxy-hydrocumarin aus Melilotsäure durch elektrochemische Oxydation.

10 gr Melilotsäure werden unter ähnlichen Bedingungen wie die Hydrozimtsäure, aber ohne Diaphragma, im Bleigefäss elektrooxydiert mit 0,008 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte und einer Strommenge von 6 Farad/Mol. Zurückgewonnen wurden 4,5 gr Melilotsäure; es entstand 1 gr 5-Oxy-hydrocumarin, und etwa 2 gr hochsiedender harzartiger Produkte, die vermutlich durch Kernverknüpfung gebildete Diphenole enthalten.

Durch diesen Versuch ist klargestellt, dass bei der elektrochemischen Oxydation der Hydrozimtsäure neben dem Weg über die p-Hydrocumarsäure (II) ein zweiter Weg über die Melilotsäure (IX) eingeschlagen wird; das oben gegebene Oxydationsschema lautet also richtiger (unter Weglassung endgültiger Formeln für die Produkte der Kernverknüpfung):



Das 5-Oxy-hydrocumarin entsteht deshalb bei der Elektrolyse mit Diaphragma reichlicher, weil es einem höheren Oxydationsgrad entspricht als die p-Hydrocumarsäure, und weil es der Weiteroxydation einen grösseren Widerstand entgegengesetzt als jene, die allmählich verschwindet.

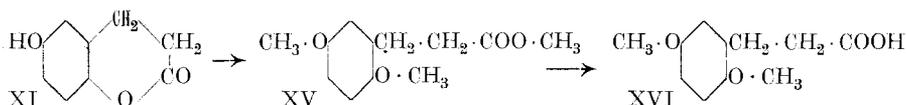
Das neue Oxydationsschema schliesst sich vielen bisher aufgestellten Oxydationsreihen aromatischer Stoffe, speziell derjenigen der Benzoesäure von *Fr. Fichter* und *E. Uhl*<sup>1)</sup> an, auch in dem Sinne, dass der Nachweis des ersten Gliedes der durch Eintritt des Hydroxyls in die ortho-Stellung beginnenden Reihe, der Melilotsäure, bei der Hydrozimtsäure gerade so wenig geglückt ist als seinerzeit der Nachweis der Salicylsäure unter den Oxydationsprodukten der Benzoesäure.

<sup>1)</sup> Helv. 3, 31 (1920).

In einem wichtigen Punkt ist aber auch das neue Oxydationschema noch sehr unvollständig: die Natur der durch Kernverknüpfung, sowohl aus der p-Hydrocumarsäure als aus der Melilotsäure sich bildenden, diphenolartigen, hochsiedenden Fraktionen, die gewöhnlich den Hauptanteil der Ausbeute ausmachen, ist uns einstweilen noch verborgen<sup>1)</sup>; wir ziehen es vor, im neuen Schema überhaupt keine Hypothese über diese Körper aufzustellen, denn die Formel V im früheren Schema ist ganz unsicher.

#### 4. Methylierung des 5-Oxy-hydrocumarins.

4,1 gr Oxylacton werden mit einer Lösung von 2,7 gr Natriummetall in wenig absolutem Methylalkohol und mit 14,1 gr Methyljodid (4 Mol auf 1 Mol Oxylacton) vermischt und im Bombenrohr 22 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt ist ein bei 185° unter 13 mm Druck siedendes Öl von esterartiger Natur; es wird durch 5 Minuten langes Kochen mit wässriger Natronlauge glatt verseift und liefert 2,5-Dimethoxyhydrozimtsäure (XVI), die unter Aufspaltung des Lactonringes entstanden ist, wobei sich zuerst der nicht näher untersuchte Ester (XV) bildet:



Die 2,5-Dimethoxyhydrozimtsäure krystallisiert aus Petroläther in prächtigen weissen langen Nadeln vom Smp. 65,5°.

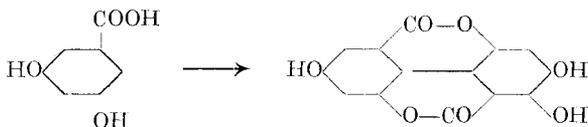
0,0825 gr Subst. gaben 0,1904 gr CO<sub>2</sub> und 0,0503 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 62,82 H 6,72%  
 Gef. „ 62,64 „ 6,74%

#### 5. Synthese von 2,5-Dimethoxyhydrozimtsäure.

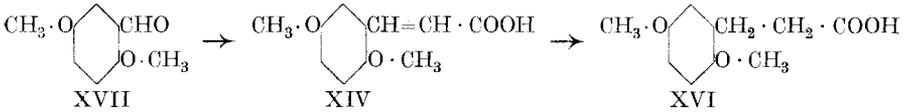
Die Formel XVI der Säure vom Smp. 65,5° haben wir durch folgende Synthese bewiesen: 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (XVII),

<sup>1)</sup> Genau wie die Natur der so reichlich entstehenden hochsiedenden Produkte der elektrochemischen Oxydation verschiedener Phenole, vgl. *Fr. Fichter* und *M. Rinderspacher*, *Helv.* **10**, 106 (1927). — Die im *DRP.* 85 390 vom 12. III. 1895 der *Bad. Anilin- und Sodafabrik*, vgl. *Frdl.* **4**, 360, beschriebene Elektro-oxydation der m-Dioxybenzoesäure, auf die uns *Dr. O. Bally* freundlichst aufmerksam gemacht hat, bietet im Endprodukt Resoflavin ebenfalls ein Beispiel von Kernverknüpfung und Hydroxylierung, die aber



hier infolge der Substitution des Kerns und infolge gemässigter Oxydationsbedingungen in geordneter Bahn verläuft. Über die Konstitution des Resoflavins vgl. *J. Herzig* und Mitarbeiter, *A.* **351**, 24 (1907); *M.* **29**, 263, 281, 285, 289, 661 (1908).

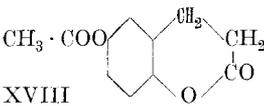
dargestellt aus Hydrochinon-dimethyläther mit Blausäure und Aluminiumchlorid nach *L. Gattermann*<sup>1)</sup>, wurde nach *H. Kaufmann* und *K. Burr*<sup>2)</sup> in 2,5-Dimethoxy-zimtsäure (Smp. 147°; Formel XIV) verwandelt und diese elektrochemisch an der Quecksilberkathode in Kaliumhydroxydlösung reduziert; so entstand genau dieselbe 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure (XVI) vom Smp. 65,5° wie oben.



Bariumsals der 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure. Hübsche Blättchen aus Wasser.  
 0,2763 gr Substanz verloren bei 150° 0,0240 gr H<sub>2</sub>O und gaben 0,1051 gr BaSO<sub>4</sub>  
 (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O Ber. Ba 22,54 H<sub>2</sub>O 8,86%  
 Gef. „ 22,38 „ 8,68%

### 6. Acetylierung des 5-Oxy-hydrocumarins.

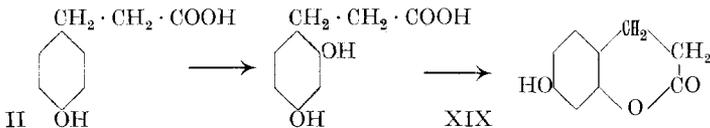
Das Acetylderivat wird gewonnen durch kurzes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure; es wird durch Eis abgeschieden und die grauweißen Flocken nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Die erhaltene blendend weisse Masse löst sich leicht in Chloroform, im Gegensatz zum 5-Oxy-hydrocumarin; zum Umkrystallisieren eignet sich ein Gemisch von Aceton und Petroläther. Das 5-Acetoxy-hydrocumarin (XVIII) schmilzt bei 85,5°; es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Wasser und in kaltem Petroläther, und ist leicht verseifbar, schon beim Aufbewahren.



0,1025 gr Subst. gaben 0,2400 gr CO<sub>2</sub> und 0,0473 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 64,05 H 4,89%  
 Gef. „ 63,85 „ 5,16%

### 7. Hydro-umbelliferon.

So lange wir noch nicht erkannt hatten, dass gleich von Anfang an Hydroxylierung sowohl in der p- als in o-Stellung zur Seitenkette der Hydrozimtsäure eintritt, erwogen wir die Möglichkeit, dass das jetzt als 5-Oxy-hydrocumarin (XI) beschriebene Oxydationsprodukt auf dem Wege über p-Hydrocumarsäure (II) entstanden sei; dann hätte ihm die isomere Formel eines Hydro-umbelliferons (XIX) zukommen müssen:



<sup>1)</sup> A. 357, 370 (1907); siehe auch *H. Kaufmann* und *K. Burr*, B. 40, 2353 (1907).  
<sup>2)</sup> B. 40, 2355 (1907).

Wir stellten deshalb nach *v. Pechmann's* Angaben<sup>1)</sup> Umbelliferon dar, spalteten den Lactonring durch Erwärmen mit Kalilauge auf<sup>2)</sup> und reduzierten sofort mit 2—3-proz. Natriumamalgam bei 40—60°. Nach dem Ansäuern wird mit Äther extrahiert und das Produkt im *Anschütz*-kolben destilliert. Die erhaltene weisse Masse wird aus Aceton unter Zusatz von Petroläther krystallisiert; das Hydroumbelliferon schmilzt bei 131°, und bildet schöne weisse Blättchen. Es ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in Wasser, Petroläther, Chloroform und Benzol; es löst sich in Natronlauge. Seine Luftbeständigkeit ist gering<sup>3)</sup>.

0,1039 gr Subst. gaben 0,2505 gr CO<sub>2</sub> und 0,0460 gr H<sub>2</sub>O

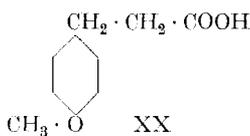
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 65,83 H 4,91%  
 Gef. „ 65,76 „ 4,95%

Das Oxy lacton ist durch seinen niedrigen Schmelzpunkt vom isomeren 5-Oxy-hydrocumarin leicht zu unterscheiden.

Versuche, das 5-Oxy-hydrocumarin (XI) auf einem analogen Wege, über das 5-Oxy-cumarin von *H. v. Pechmann* und *W. Welsh*<sup>4)</sup> zu gewinnen, führten einerseits wegen der schlechten Ausbeute bei der Synthese aus Hydrochinon und Äpfelsäure, und andererseits wegen der schwierigen Reduktion nicht zum vollen Erfolg; das Ergebnis war ein Produkt vom Smp. 157° statt 162—163°.

8. *Versuche zur Kolbe'schen Synthese mit p-Methoxy-hydrozimtsäure.*

Da Hydrozimtsäure anodisch im Kern angegriffen und auf vielverzweigten Wegen oxydiert wird, ist es verständlich, dass ihre Salze die Oxydation zum Peroxyd und zur *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese nicht gestatten. Wir griffen darum zur *p*-



Methoxy-hydrozimtsäure (XX) = Methyl-*p*-hydrocumarsäure in der Meinung, dass die Haupteintrittsstelle des Sauerstoffs in dieser Molekel verstopft sei. Allein auch mit dem Kaliumsalz dieses Ausgangsmaterials gelang es trotz vieler Versuche nur andeutungsweise, einen indifferenten Stoff an der Anode zu isolieren, über dessen Natur wir einstweilen nichts

aussagen können.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

<sup>1)</sup> B. **17**, 932 (1884).

<sup>2)</sup> Vgl. *E. Posen*, B. **14**, 2745 (1881).

<sup>3)</sup> Die nach einer älteren Notiz von *Hlasiwetz* und *Grabowski*, A. **139**, 102 (1866), vollzogene Hydrierung von 2,4-Dioxy-zimtsäure zu einer sogenannten „Umbellsäure“ (richtiger Hydro-umbellsäure) hatte vermutlich kein einbeiliches Präparat ergeben, vgl. *F. Tiemann* und *C. L. Reimer*, B. **12**, 994 (1879).

<sup>4)</sup> B. **17**, 1648 (1884).

## Rapport du Comité pour l'année 1926.

La Société suisse de Chimie a poursuivi en 1926 son développement. De 842 au 31 décembre 1925 le nombre de ses membres s'est élevé à 888 au 31 décembre 1926, dont 4 membres honoraires, 776 membres ordinaires et 108 membres extraordinaires. Nous avons reçu 86 nouveaux membres; 37 sont sortis et 2 sont décédés.

Le vol. IX des *Helvetica Chimica Acta* comprend 132 travaux et compte 1164 pages, soit 152 de plus que le précédent. Les frais de ce volume se sont élevés à frs. 23,902.15. Ils ont été couverts par les contributions des membres, par le produit des annonces et par les subventions suivantes: frs. 2500.— du Département fédéral de l'Intérieur, frs. 2500.— de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle et frs. 150.— de M. le Professeur Ruzicka. Nous présentons à ces donateurs l'expression de notre vive reconnaissance.

Notre Société a tenu deux séances scientifiques: la première le 27 février à Zurich, la seconde les 30 et 31 août à Fribourg, à l'occasion de la session de la Société helvétique des Sciences naturelles. Elle a décidé la réimpression des vol. I et II des *Helvetica Chimica Acta*, qui étaient épuisés. Elle a nommé membre honoraire M. le Professeur *Amé Pictet* à Genève, membre fondateur, ancien président, membre du Comité de rédaction des H. C. A. et président du Conseil de la Chimie suisse, tant en reconnaissance des éminents services qu'il lui a rendus qu'à cause de sa remarquable activité scientifique.

M. le Professeur *Karrer*, président jusqu'au 1er avril 1926, est sorti à cette date du Comité, qui a été constitué comme suit pour la période du 1er avril 1926 au 1er avril 1928: MM. *H. Rivier* (Neuchâtel), président; *W. Treadwell* (Zurich), vice-président; *Fr. Fichter* (Bâle), président du Comité de rédaction des H. C. A.; *G. Engi* (Bâle), trésorier; *H. Détraz* (Chippis).

Notre Société a fait une grande perte en la personne de M. le Prof. Dr. *Robert Gnehm*, décédé le 4 juin 1926. Il a voué presque toute son activité à l'Ecole polytechnique fédérale, dont il fut successivement étudiant, assistant, professeur, directeur et membre de son Conseil, qu'il a finalement présidé avec distinction pendant 20 ans. En souvenir de ce membre remarquable, Mademoiselle *Gnehm*, sa fille, a fait don à notre Société d'une somme de frs. 1000.—, pour laquelle nous lui exprimons notre vive reconnaissance.

Territet, le 1er avril 1927.

AU NOM DU COMITÉ,

Le président:

*H. Rivier.*

---

## Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1926.

### Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1926 beträgt	<b>Fr. 69,714.65</b>
und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:	
Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1926 . . . . .	Fr. 9,782.50
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 118.90
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 3,684.71
Guthaben auf Postcheck-Konto am 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 6,645.79
Guthaben bei der Basler Handelsbank am 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 46,776.20
Ausstehende Rechnungen für Inserate H. C. A. per 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 1,399.75
Ausstehende Beiträge am 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 1,306.80
	<b>Fr. 69,714.65</b>

Der Wertschriftenbestand, zum Börsenkurs per 31. Dezember 1926 bewertet, ergab einen Kursgewinn von **Fr. 157.50**, welche zu Gunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1926 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1927 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von **Fr. 69,714.65** der unter den Passiven eingesetzte Betrag von . . . . . **Fr. 6,584.40** in Abzug zu bringen, sodass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1926 beträgt. **Fr. 63,130.25**

Das Vermögen betrug am 31. Dezember 1925 . . . . .	Fr. 49,883.70
„ „ „ „ 31. „ 1926 . . . . .	,, 63,130.25
Das Vermögen hat zugenommen um . . . . .	<b>Fr. 13,246.55</b>

### Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1926 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1927 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds . . . . .	Fr. 47,008.75
Allgemeiner Fonds . . . . .	,, 7,801.40
Spezial-Fonds . . . . .	,, 6,144.70
Werner-Fonds . . . . .	,, 2,175.40
Beiträge für das Jahr 1927 . . . . .	,, 6,584.40
	<b>Fr. 69,714.65</b>

### Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1926 hat mit einem Saldo von . . . . . **Fr. 32,685.30** begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno Beiträge per 1926 . . . . .	Fr. 7,174.80
Beiträge und Abonnements . . . . .	,, 30,234.75
Diverse Zuwendungen laut folgender Aufstellung . . . . .	,, 5,150.—
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank per 1926 . . . . .	,, 1,776.20
Inserate in der H. C. A. per 1926 . . . . .	,, 5,765.05
Ausstehende Rechnungen für Inserate in der H. C. A. per 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 1,399.75
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1926 . . . . .	,, 1,184.80
	<b>Fr. 52,685.35</b>
	<b>Übertrag Fr. 85,370.65</b>

	Übertrag	Fr. 85,370.65-
Die Ausgaben erforderten . . . . .	Fr. 30,489.25	
Storno ausstehende Beiträge per 1925 . . . . .	„ 776.—	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 31. Dezember 1925 . . . . .	„ 512.25	
Per 31. Dezember 1926 eingegangene Beiträge für das Jahr 1927 . . . . .	„ 6,584.40	„ 38,361.90
sodass per 31. Dezember 1926 ein Saldo von . . . . .		Fr. 47,008.75

verbleibt.

Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:

Bundessubvention durch Schweiz. Naturforschende Ges., Aarau	Fr. 2,500.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel . . . . .	„ 2,500.—
Prof. Dr. L. Ruzicka, Genf. . . . .	„ 150.—
	<u>Fr. 5,150.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um **Fr. 14,323.45** zugenommen. — Zu diesem Ergebnisse haben beigetragen: die Inserate mit Fr. 6,650.—; die Zuwendungen mit Fr. 5,150.—; Konto-Korrent-Zinsen mit Fr. 1,750.—. Die Kosten der Zeitschrift erforderten Fr. 4,500.— mehr als im Vorjahre, konnten aber dank vermehrter Mitgliederbeiträge von ca. Fr. 500.—; der Abrechnung Georg & Co., welche ca. Fr. 2,300.— mehr ergab, sowie der Nachlieferungen früherer Jahrgänge, die Fr. 1,350.— einbrachten, gedeckt werden.

**Allgemeiner Fonds.**

Am 1. Januar 1926 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . . . . .	Fr. 9,117.45
Die Einnahmen betragen . . . . .	Fr. 2,579.20
Kursgewinn auf Wertschriften-Bestand. . . . .	„ 157.50
	<u>Fr. 11,854.15</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf . . . . .	„ 4,052.75
Saldo per 31. Dezember 1926	<u>Fr. 7,801.40</u>

Die Ursache dieser Erhöhung der Ausgaben um Fr. 2,000.— ergibt sich hauptsächlich aus der Bewilligung einer Subvention an die Reise von Herrn Prof. Dr. W. Treadwell nach Washington zum Kongress der internationalen Union der Chemie von Fr. 1000.—, sowie einer neuen Auflage von Statuten und Mitgliederverzeichnis mit einem Kostenaufwand von Fr. 880.—.

Dieser Fonds hat um . . . . . Fr. 1,316.05 abgenommen.

**Spezial-Fonds.**

Per 1. Januar 1926 ergab sich ein Saldo von . . . . .	Fr. 6,009.15
Die Einnahmen per 1926 aus Anteil an Beiträgen betragen . . . . .	„ 135.55
sodass per 31. Dezember 1926 ein Saldo von . . . . .	<u>Fr. 6,144.70</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme Fr. 135.55.

**Werner-Fonds.**

Der Saldo per 1. Januar 1926 betrug . . . . .	Fr. 2,071.80
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. von . . . . .	„ 103.60
auf . . . . .	<u>Fr. 2,175.40</u>

Zunahme Fr. 103.60.

Der Schatzmeister:  
(sign.) Dr. G. Engi.

18. Januar 1927.

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. XVI. Anorganische Chemie, von Dr. *Robert Schwarz*, Prof. a. d. Universität Freiburg i. B. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927, geh. Mk. 8.—, geb. Mk. 9.20.

Technische Forschungsberichte, Bd. XIII. Fortschritte in der Kautschuk-Technologie, von Dr. *Fr. Kirchof*, Harburg/Elbe. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927, geh. Mk. 12.—, geb. Mk. 13.50.

Kunstseide, von Dr. *O. Faust*. Sonderausgabe aus der kolloidchemischen Technologie, herausgegeben von Dr. *Raph. Ed. Liesegang*. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Mk. 3.—.

Wirtschaftshefte der Frankfurter Zeitung. Beiträge zur Wirtschaftserkenntnis. Nr. 1. Chemie. Verlag und Redaktion der Frankfurter Zeitung.

Achema-Jahrbuch, Jahrgang 1926/27, herausgegeben von Dr. *Max Buchner*. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1927, Mk. 10.—.

Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie, herausgegeben von Prof. Dr. *K. H. Bauer*, Stuttgart. Bd. VIII. Chemie, Technologie und Analyse der Naphtensäuren, von Dr. *M. Naphthali*. Stuttgart 1927, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., geb. Mk. 14.—.

---

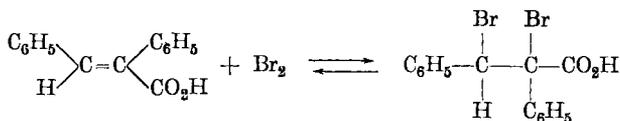
## Addition du brome au nitrile de l'acide $\alpha$ -phényl-cinnamique sous l'action de la lumière<sup>1)</sup>

par A. Berthoud et G. Nicolet.

(27. IV. 27.)

### I. INTRODUCTION.

L'addition, sous l'action de la lumière, du brome au nitrile de l'acide  $\alpha$ -phényl-cinnamique est réversible:



*Plotnikow*<sup>2)</sup> qui n'a pas étudié la cinétique du phénomène, mais seulement l'équilibre photochimique, a cru pouvoir conclure de ses recherches que cet équilibre est déterminé, quand l'absorption de la lumière est faible, par l'égalité suivante:

$$\frac{I_0^2 i^2 (b-y)^2 (a-y)}{y} = K,$$

où  $i$  représente le coefficient d'absorption,  $a$  et  $b$ , les concentrations initiales du nitrile et du brome et  $y$  celle du produit d'addition dibromé, lorsque l'équilibre est atteint. *Plotnikow* a admis, d'autre part, sans d'ailleurs le vérifier, que la décomposition du dibromure qui, d'après les expériences de *Bauer* et *Moser*<sup>3)</sup> se produit déjà dans l'obscurité, n'est pas influencée par la lumière. Sous l'action de celle-ci, la vitesse de l'addition du brome, donnée directement par les mesures, serait ainsi exprimée par la relation:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 I_0^2 i^2 (b-x)^2 (a-x) - k_{\text{obs.}} x$$

Ces conclusions nous ont paru peu vraisemblables, pour différentes raisons. C'est ce qui nous a engagés à entreprendre une étude plus approfondie de cette réaction. Ainsi que nous le verrons, nos résultats diffèrent totalement de ceux de *Plotnikow*.

<sup>1)</sup> Ces recherches feront l'objet d'une publication plus complète qui paraîtra dans le *Journal de Chimie physique*.

<sup>2)</sup> *Plotnikow*, *Lehrb. d. Photochemie*, p. 250.

<sup>3)</sup> *Bauer* et *Moser*, *B.* **40**, 918 (1901).

Les substances employées ont été soigneusement purifiées, spécialement le tétrachlorure de carbone utilisé comme dissolvant.

Le nitrile a été préparé en suivant les indications de *V. Meyer*. Il a été purifié par lavage à l'alcool et cristallisations dans ce dissolvant. Point de fusion: 85,3° (*Beilstein* 86°).

Pour obtenir le dérivé dibromé, une solution de nitrile et de brome en excès, dans le chlorure de carbone, a été exposée à la lumière. Le dibromure se sépare à l'état de cristaux qui ont été lavés avec du tétrachlorure de carbone, puis avec de l'eau distillée et enfin séchés. Il est préférable de ne pas le recristalliser dans l'éther, ainsi que l'ont fait *Bauer* et *Moser*, car il peut subir dans cette opération une décomposition partielle.

Le dispositif utilisé dans l'étude de la réaction photochimique était à peu près celui qui a été décrit par *M. Bellenot* et l'un de nous<sup>1</sup>). La source lumineuse était une lampe *Philips*. La solution était placée dans une cuve à faces parallèles plongée dans un thermostat. Toutes les expériences ont été faites en lumière bleue, avec un filtre constitué par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

La marche de la réaction était suivie par titrages. Dix ou parfois 20 cm<sup>3</sup> de solution, prélevés au moyen d'une pipette, étaient versés dans une solution d'iodure de potassium en excès. L'iode libéré était titré par une solution de thiosulfate (0,01- ou 0,005-n.), avec l'amidon comme indicateur.

## II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

### 1. *Equilibre photochimique.*

L'état stationnaire qui s'établit sous l'action de la lumière dans une solution qui contient un excès suffisant de nitrile, suit approximativement la loi d'action de masse. Il est déterminé par l'égalité:

$$\frac{[A][Br_2]}{[ABr_2]} = K. \quad (1)$$

Dans cette formule, comme dans les suivantes, A représente le nitrile et ABr<sub>2</sub> son dérivé dibromé. Ainsi qu'on le voit dans le tableau I, K décroît avec la concentration du nitrile, quand il n'est plus en grand excès, tandis que la grandeur K', donnée par la relation:

$$\frac{([A] + m [ABr_2])[Br_2]}{[ABr_2]} = K', \quad (2)$$

trouvée empiriquement, reste à peu près invariable. Pour le calcul de K' nous avons attribué à m la valeur constante 1,35.

<sup>1</sup>) *Berthoud* et *Bellenot*, *J. chim. phys.*, **21**, 308 (1924).

Tableau I.

Lampe de 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Temp. 25°.

[A] initial	[ABr <sub>2</sub> ] initial	[Br <sub>2</sub> ] initial	[A] final	[ABr <sub>2</sub> ] final	[Br <sub>2</sub> ] final	K · 10 <sup>3</sup>	K' · 10 <sup>3</sup>
0,1011	—	0,00982	0,0932	0,00787	0,00195	23	24
„	—	793	947	635	158	24	26
„	—	498	970	405	93	22	24
0,0505	—	982	438	674	311	20	24
„	—	495	470	346	149	20	22
0,0252	—	1001	201	511	490	19	26
„	—	979	202	502	477	19	26
„	—	493	226	263	230	20	23
0,0101	—	933	73	279	653	17	26
—	0,0100	—	69	306	694	16	25
—	0,0050	—	39	108	392	14	20
—	0,0050	8	39	107	401	15	20
0,00506	—	966	32	191	775	13	23

L'état d'équilibre est pratiquement indépendant de l'intensité lumineuse. Des expériences faites avec une même solution (concentration initiale du nitrile 0,0150 et du dibromure 0,0100 mol par litre), ont montré que l'état stationnaire finalement atteint reste le même quand l'intensité lumineuse est doublée ou quadruplée.

Une élévation de température accroît le degré de dissociation du dibromure. Deux déterminations du rapport  $K_{25} : K_{15}$  ont conduit aux valeurs 1,35 et 1,40, soit en moyenne 1,37.

## 2. Cinétique de la réaction photochimique.

Les mesures relatives à la cinétique de la réaction ont été faites dans des conditions où la lumière incidente était pratiquement absorbée en totalité ou ne l'était au contraire que faiblement. Pour réaliser le premier cas, nous avons opéré avec une cuve à réaction de 2,5 cm d'épaisseur et une solution de brome relativement concentrée. Pour le second, la cuve n'avait qu'un centimètre d'épaisseur et la concentration du brome était beaucoup plus faible.

*Absorption totale.* Les mesures faites dans les conditions où l'absorption est totale se prêtent le mieux aux calculs et ont été les plus nombreuses.

Nous avons mesuré la vitesse de formation du dibromure à partir du nitrile et du brome, et la vitesse de sa décomposition dans des solutions contenant ou non un excès de nitrile ou de brome. Dans l'un et l'autre cas, la vitesse directement mesurée est la différence des vitesses des deux réactions opposées.

Pour nous rendre compte, au moins approximativement, des lois qui régissent ces phénomènes, nous avons usé d'un procédé graphique qui nous a permis de constater que la vitesse de l'addition du brome est à peu près proportionnelle à la concentration de ce dernier et indépendante de celle du nitrile.

Quant à la décomposition du dérivé dibromé, elle présente un caractère inattendu. Dans une solution de dibromure pure ou additionnée de nitrile, la mise en liberté du brome est imperceptible dans le début de l'insolation, puis s'accélère dès que la concentration du brome est devenue appréciable, pour se ralentir ensuite et s'arrêter finalement quand l'état d'équilibre est atteint. L'allure du phénomène est représentée par la courbe fig. 1. La période d'induction est supprimée si un peu de brome est préalablement ajouté à la solution. *Le brome joue donc, dans la décomposition photochimique du dibromure, le rôle de sensibilisateur optique.*

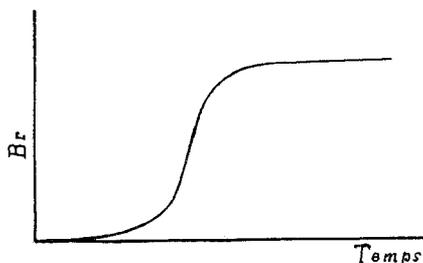


Fig. 1.

Une étude des graphiques représentant les mesures a montré que la vitesse de cette décomposition croît proportionnellement à la concentration du dibromure et varie en raison inverse de celle du nitrile.

La vitesse réelle de l'addition du brome (différence des vitesses des deux réactions opposées), en laissant de côté pour l'instant l'influence de l'intensité lumineuse, serait ainsi exprimée par la relation :

$$\frac{d[\text{ABr}_2]}{dt} = k_1[\text{Br}_2] - k_2 \frac{[\text{ABr}_2]}{[\text{A}]} \quad (3)$$

On en déduit la condition d'équilibre :

$$\frac{[\text{A}][\text{Br}_2]}{[\text{ABr}_2]} = \frac{k_2}{k_1} = K.$$

Cette dernière formule est précisément celle qui a été vérifiée expérimentalement dans le cas où le nitrile est en excès suffisant. On voit que si elle concorde avec la relation que fait prévoir la loi de l'action de masse, ce n'est que par une coïncidence purement fortuite, puisque les vitesses des deux réactions opposées ne suivent pas cette loi.

Pour obtenir l'expression de la vitesse réelle de décomposition du dibromure, il suffit de changer les signes des deux termes du second membre de l'égalité (3). Une vérification directe de la relation ainsi obtenue serait difficile sinon pratiquement impossible. La formule, en effet, ne peut s'appliquer que si la solution contient un grand excès de nitrile et absorbe totalement la lumière, ce qui suppose une concentration de brome assez notable. Quand ces conditions sont réalisées, la réaction inverse intervient dès le début et arrête très rapidement la décomposition du dibromure. Quand elles ne le sont pas, l'expression de la vitesse devient beaucoup plus compliquée, ainsi qu'il ressort de ce qui suivra et les calculs sont d'une extrême complexité ou même pratiquement impossibles.

Nous avons donc dû nous borner à représenter graphiquement les résultats des mesures concernant la vitesse de décomposition du dibromure et tous les calculs qui suivent se rapportent à des expériences dans lesquelles la concentration de ce composé allait en croissant.

Pour soumettre la relation (3) à un contrôle moins sommaire que par le procédé graphique, il faut l'intégrer. Nous avons envisagé deux cas, celui où le nitrile est en grand excès et celui où il n'est pas en grand excès. Nous ne donnerons ici que les résultats se rapportant au premier.

Quand le nitrile est en grand excès, [A] peut être considéré comme constant pendant la réaction et les calculs se simplifient. La relation (3) peut être mise sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k'_2x, \quad (4)$$

dans laquelle :

$$k'_2 = k_2 : [A]$$

Par intégration de l'égalité (4), on obtient :

$$k_1 + k'_2 = \frac{1}{0,4343(t_2 - t_1)} \cdot [\log(x_\infty - x_1) - \log(x_\infty - x_2)] \quad (5)$$

où  $x_\infty$  représente la concentration du dibromure quand l'équilibre est atteint.

Connaissant la somme  $k_1 + k'_2$  et la „constante“ d'équilibre  $K$ , soit le rapport  $k_2 : k_1$ , il est aisé de calculer  $k_1$ ,  $k'_2$  et enfin  $k_2$ .

Le tableau II contient les résultats détaillés de deux séries de mesures. D'autres résultats sont résumés dans le tableau III. On voit que les valeurs de  $k_1$  et de  $k_2$  restent à peu près constantes. Les écarts ne dépassent guère ceux qui peuvent résulter des erreurs expérimentales. La formule (3) est bien une expression au moins approximative de la vitesse, dans les conditions où nous avons opéré.

**Tableau II.**

Lampe de 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Temp. 25°.

Nitrile 0,1011-n. Br <sub>2</sub> 0,01 env.			Nitrile 0,0505 Br <sub>2</sub> 0,005 env.		
Temps (min.)	[Br <sub>2</sub> ] · 10 <sup>5</sup>	(k <sub>1</sub> + k' <sub>2</sub> ) · 10 <sup>4</sup>	Temps (min.)	[Br <sub>2</sub> ] · 10 <sup>5</sup>	(k <sub>1</sub> + k' <sub>2</sub> ) · 10 <sup>4</sup>
0	982	81	0	490	108
10	917	91	15	439	105
25	826	86	30	397	101
50	703	80	45	362	96
90	573	91	75	309	
150	414				
K = 23 · 10 <sup>-3</sup> k <sub>1</sub> + k' <sub>2</sub> = 86 · 10 <sup>-4</sup> (moy.) k <sub>1</sub> = 70 · 10 <sup>-4</sup> k <sub>2</sub> = 16 · 10 <sup>-5</sup>			K = 21 · 10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> + k' <sub>2</sub> = 101 · 10 <sup>-4</sup> (moy.) k <sub>1</sub> = 71 · 10 <sup>-4</sup> k <sub>2</sub> = 15 · 10 <sup>-5</sup>		

**Tableau III.**

Lampe de 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Temp. 25°.

[A] initial	[Br <sub>2</sub> ] initial	K · 10 <sup>3</sup>	(k <sub>1</sub> + k' <sub>2</sub> ) · 10 <sup>4</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>4</sup>	k <sub>2</sub> · 10 <sup>5</sup>
0,1011	0,01	23	87	71	16
„	0,008	24	86	70	17
„	0,005	22	82	67	15
0,0505	0,01	20	102	73	15
„	0,005	20	113	81	16
„	0,005	21	106	75	16
0,0253	0,005	20	125	69	14

*Faible absorption.* Quand l'absorption de la lumière est faible, les calculs deviennent très compliqués et nous avons dû nous limiter au cas où le nitrile est en grand excès.

Les résultats donnés jusqu'ici, concernant l'addition du brome au nitrile (considérée isolément et abstraction faite de la réaction inverse), concordent avec ceux qui ont été trouvés avec l'acide cinnamique et le stilbène<sup>1</sup>). La vitesse, avec ces deux substances, est donnée, quand l'absorption de la lumière est faible, par la relation :

$$\frac{d[A\text{Br}_2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Il y avait donc lieu de penser que cette égalité s'applique aussi à notre réaction. Si, d'autre part, on considère la condition d'équilibre (1)

<sup>1</sup>) Berthoud et Béraneck, Helv. **10**, 289 (1927) et J. chim. phys. **24**, 213 (1927).

(nitrile en grand excès), on peut prévoir que la vitesse de la réaction inverse (considérée isolément), doit être exprimée par la formule:

$$-\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_2 I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \cdot \frac{[\text{A Br}_2]}{[\text{A}]}$$

La vitesse, directement observable, de la formation du dibromure serait ainsi égale à:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} - k_2 I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \cdot \frac{[\text{A Br}_2]}{[\text{A}]} \quad (6)$$

Si l'intensité lumineuse et la concentration  $[\text{A}]$  sont constantes, cette relation peut être mise sous la forme:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^{1/2} - k_2' (a-x)^{1/2} (c+x),$$

où  $a$  et  $c$  représentent les concentrations initiales du brome et du dibromure et  $k_2'$  le quotient  $k_2 : [\text{A}]$ , comme dans la formule (4). Par intégration, on obtient l'expression suivante:

$$k_1 + k_2' = \frac{1}{0,4343(t_2 - t_1)} \left[ \log \frac{(a-x_2)^{1/2} + p}{(a-x_2)^{1/2} - p} - \log \frac{(a-x_1)^{1/2} + p}{(a-x_1)^{1/2} - p} \right] \quad (7)$$

dans laquelle:

$$p = \left[ \frac{K_1 c + K_1 a}{1 + K_1} \right]^{1/2} \text{ et } K_1 = \frac{k_2'}{k_1}$$

Le tableau IV montre que cette formule se vérifie approximativement.

**Tableau IV.**

Lampe de 750 bougies à 25 cm. Lumière bleue. Temp. 25°.

$a = 0,000613$ $b = 0,0506$ $c = 0$ $K = 0,024 \quad p = 0,0143$			$a = 0,001548$ $b = 0,0506$ $c = 0$ $K = 0,024 \quad p = 0,0223$			$a = 0,001791$ $b = 0,0506$ $c = 0$ $K = 0,024 \quad p = 0,0240$		
Temps (min.)	$(a-x) \cdot 10^6$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$	Temps (min.)	$(a-x) \cdot 10^6$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$	Temps (min.)	$(a-x) \cdot 10^6$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$
0	613		0	1548		0	1791	
		82			84			97
5	588		5	1479		5	1689	
		83			87			106
15	540		10	1409		10	1593	
		79			87			110
30	481		15	1343		15	1508	
		79			91			106
50	423		20	1279		20	1431	
		82			87			106
75	364		25	1225		25	1360	
					92			101
			30	1174		43	1176	
					97			104
			40	1084		55	1079	
Moyenne $k_1 + k_2' = 81 \cdot 10^{-4}$ $k_1 \cdot 10^4 = 55 \quad k_2 \cdot 10^5 = 13$			Moyenne $k_1 + k_2' = 89 \cdot 10^{-4}$ $k_1 \cdot 10^4 = 60 \quad k_2 \cdot 10^5 = 16$			Moyenne $k_1 + k_2' = 104 \cdot 10^{-4}$ $k_1 \cdot 10^4 = 71 \quad k_2 \cdot 10^5 = 17$		

*Influence de l'intensité lumineuse.* Pour déterminer cette influence, nous avons employé la méthode du disque tournant décrite par M. *Bellenot* et l'un de nous<sup>1)</sup>. Nous ne donnons ici que les constantes moyennes obtenues dans trois séries de mesures. L'absorption de la lumière était pratiquement totale et les constantes ont été calculées au moyen de la formule (5).

**Tableau V.**  
Nitrile 0,1011. Br<sub>2</sub> 0,01. Lumière bleue. Temp. 25°.

Intensité	$k_1 \cdot 10^3$	Rapports	$k_2 \cdot 10^4$	Rapports
1500 b.	155	1,49	37	1,48
$\frac{1500}{2}$ b.	104		25	
$\frac{1500}{4}$ b.	67	1,55	16	1,56

On voit que pour chacune des deux réactions opposés, la vitesse varie à peu près proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. L'exposant de  $I_0$  dans l'expression de la vitesse est toutefois un peu supérieur à 0,5.

Il est à remarquer que l'état d'équilibre étant indépendant de l'intensité lumineuse, on pouvait prévoir que lorsque celle-ci s'accroît, les vitesses des deux réactions inverses sont accélérées dans le même rapport.

*Influence de la température.* Deux séries de mesures faites, l'une à 15°, l'autre à 25°, ont conduit aux résultats résumés dans le tableau VI.

**Tableau VI.**  
Nitrile 0,1011. Brome 0,01. Lumière bleue.

Temp.	Lampe de 300 b. à 35 cm.		Lampe de 400 b. à 45 cm.		Rapports	
	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^6$	$\frac{k_1(25)}{k_1(15)}$	$\frac{k_2(25)}{k_2(15)}$
25°	536	118	442	97	1,37; 1,40	1,95; 1,98
15°	392	60,6	316	49		

Le coefficient thermique est donc égal à 1,4 pour l'addition du brome et à 1,96 pour la décomposition du dibromure. On remarquera que le rapport de ces deux nombres (1,4), concorde bien avec celui

<sup>1)</sup> *Berthoud* et *Bellenot*, loc. cit.

des deux constantes d'équilibre  $K_{25} : K_{15}$  qui a été donné plus haut (1,37).

*Rendement photochimique.* Il résulte évidemment de tout ce qui précède que le rendement quantique de chacune des deux réactions inverses varie avec les conditions expérimentales. Nous ne l'avons pas mesuré, mais une comparaison des résultats consignés dans les tableaux avec ceux qui ont été obtenus pour l'acide cinnamique dans des conditions analogues<sup>1)</sup>, permet de conclure que dans l'addition du brome au nitrile, il se forme environ 90 molécules de dibromure pour chaque quantum de lumière bleue absorbé, quand la solution contient 0,01 mol de brome par litre et que la lampe de 300 bougies est placée à 30 cm de la cuve.

Pour la décomposition du dibromure, le rendement est du même ordre de grandeur. Il est notablement plus élevé quand la concentration du nitrile est faible; il est au contraire plus petit quand cette concentration est forte.

### 3. Réaction thermique.

*Bauer et Moser*<sup>2)</sup> qui ont voulu étudier la réaction dans l'obscurité et qui ont opéré à 30° avec des solutions contenant le brome et le nitrile en quantités équimoléculaires (0,005 mol par litre), ont constaté qu'un équilibre qui peut être atteint dans les deux sens, s'établit après 120 à 200 heures. Ces auteurs maintenaient les solutions étudiées dans des flacons en verre brun.

Nos expériences, dans lesquelles les flacons contenant les solutions étaient enveloppés de toile noire, n'ont pas confirmé ces résultats. A 25° et dans une solution de nitrile 0,5-n., soit 10 fois plus concentrée que dans les expériences de *Bauer et Moser*, la concentration du brome n'est descendue que de 0,00466 à 0,00882-n. en 500 heures, tandis que d'après ces auteurs, la concentration du brome devrait décroître jusqu'à 0,0012 environ (équilibre), en un temps beaucoup plus court. Pareillement la décomposition du dibromure, même à 65° est à peine perceptible après 70 heures.

L'explication de ces résultats inattendus nous a été donnée par l'étude de la réaction photochimique. La vitesse de l'addition du brome étant proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse, il suffisait que le verre brun des flacons laisse passer  $\frac{1}{10000}$  des rayons actifs, pour que la vitesse de la réaction soit seulement 100 fois plus faible qu'à la lumière diffuse du laboratoire. Nous avons constaté qu'effectivement, si on opère dans des flacons bruns, avec une solution de nitrile et de brome, l'équilibre est atteint après une centaine d'heures. Cependant, dans une solution de dibromure maintenue pendant 15 jours à 30° dans un flacon brun nous n'avons pu déceler aucune trace de

1) *Berthoud et Béranek*, loc. cit.

2) loc. cit.

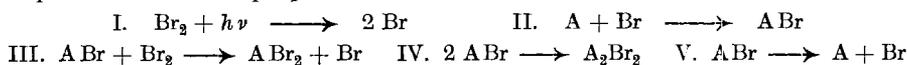
brome libre. Ce résultat négatif s'explique par la période d'induction dans la décomposition photochimique du dibromure. Le corps employé par *Bauer* et *Moser* contenait vraisemblablement des traces de brome libre, formé dans la cristallisation dans l'éther.

Quoiqu'il en soit à ce sujet, il ne nous paraît pas douteux que ces auteurs ont étudié en fait la réaction photochimique.

### III. PARTIE THÉORIQUE.

La vitesse de l'addition du brome au nitrile (abstraction faite de la réaction inverse), suit les mêmes lois que l'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène<sup>1)</sup>. Il y a donc lieu d'admettre qu'elle s'effectue aussi suivant le même processus. Il suffira donc de compléter celui-ci pour rendre compte de la réversibilité de la réaction avec le nitrile.

Dans le cas de l'acide cinnamique ou du stilbène, les résultats expérimentaux s'expliquent si on admet le mécanisme suivant:



En appliquant la loi de *Grothuss-Draper* au phénomène primaire et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on calcule aisément que la concentration de ABr, dans la solution soumise à l'action de la lumière, est exprimée par l'égalité

$$[\text{A Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

d'où résulte, pour la vitesse de l'addition du brome, l'expression suivante:

$$\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_3 [\text{A Br}] [\text{Br}_2] = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} \quad (9)$$

qui correspond bien à celle qui a été trouvée empiriquement.

Le calcul indique, d'autre part, que la concentration du brome atomique est donnée par l'égalité:

$$[\text{Br}] = \frac{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{A Br}] + k_5}{k_2 [\text{A}]} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

On voit que cette concentration varie, comme celle de la vitesse de décomposition du dibromure, en raison directe de  $I_0^{1/2}$  et en raison inverse de [A]. Cette coïncidence remarquable ne doit pas être purement fortuite; elle nous paraît indiquer que le brome atomique joue un rôle actif dans la décomposition photochimique du bromure et jette ainsi une certaine lumière sur le mode d'action du brome agissant comme sensibilisateur. L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'un atome de brome réagit avec une molécule de dibromure suivant



<sup>1)</sup> *Berthoud* et *Béraneck*, loc. cit.

La vitesse de décomposition du dibromure serait ainsi donnée par la relation :

$$-\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_6 \frac{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{A Br}] + k_5}{k_2[\text{A}]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{A Br}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (10)$$

Si cette égalité correspond bien aux conclusions auxquelles les faits expérimentaux nous ont conduits en ce qui concerne l'influence de  $I_0$ , de  $[\text{A Br}_2]$  et de  $[\text{A}]$ , il n'en est pas tout à fait de même quant à l'influence du brome. Remarquons toutefois que le rendement quantique dans la formation du dibromure étant très élevé (90 environ), le terme  $k_4[\text{A Br}]$  doit être beaucoup plus faible (environ 90 fois), que  $k_3[\text{Br}_2]$  et, par conséquent, négligeable. D'autre part, certaines considérations qui seront développées ailleurs, conduisent à la conclusion que le terme  $k_3[\text{Br}_2]$ , est notablement plus faible que  $k_5$  de telle sorte qu'il n'a pas une influence marquée sur la vitesse, dans les conditions où nous avons opéré. Si on néglige ce terme dont l'influence n'est que secondaire, la formule précédente se réduit à

$$-\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = \frac{k_6 k_5}{k_2[\text{A}]} \sqrt{\frac{k_1 \cdot i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{A Br}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} = k I_0^{1/2} \cdot \frac{[\text{A Br}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{A}]} \quad (11)$$

et devient, quand l'absorption est totale :

$$-\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = \frac{k_6 k_5}{k_2[\text{A}]} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} I_0^{1/2} [\text{A Br}_2] = k I_0^{1/2} \frac{[\text{A Br}_2]}{[\text{A}]} \quad (11')$$

Ces deux formules sont celles qui ont été trouvées empiriquement. Elles ne sont cependant qu'approximatives. Indépendamment du terme  $k_3[\text{Br}_2]$  que nous avons négligé, il n'a pas été tenu compte de la réaction (VI) dans le calcul de  $[\text{Br}]$  et de  $[\text{A Br}]$ . En fait, l'intervention de cette réaction ne modifie pas la concentration  $[\text{A Br}]$  et, par conséquent, pas non plus l'expression de la vitesse d'addition du brome (considérée isolément). Mais elle modifie la concentration du brome atomique et le calcul indique que la formule (11) doit être remplacée par la suivante :

$$-\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = \frac{k_6 k_6}{k_2[\text{A}] + k_6[\text{A Br}_2]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{A Br}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (12)$$

Cette égalité ne diffère de (11) que par le terme  $k_6[\text{A Br}]$  au dénominateur. En réalité l'influence de ce terme n'est pas sensible dans la plupart de nos mesures de vitesse qui ont été faites avec un grand excès de nitrile. Mais elle se manifeste nettement dans les expériences sur la vitesse de décomposition du dibromure. Si, dès le début, on ajoute un peu de brome à la solution, la vitesse devrait, d'après les formules (11) ou (11 bis), être d'abord très grande, puisque  $[\text{A}]$  est très faible, puis se ralentir à mesure que  $[\text{A}]$  augmente. Ce n'est pas là ce qu'on observe. En réalité la vitesse va d'abord en croissant et l'addition préalable d'une petite quantité de nitrile ne la ralentit pas

notablement. Tout cela s'explique par l'action retardatrice du dibromure, correspondant au terme  $k_6[A\text{Br}_2]$  de la formule (12).

Il n'est cependant pas possible de vérifier que cette influence est telle, quantitativement, que cette formule la laisse attendre et ce n'est que dans l'étude de l'équilibre photochimique que l'influence du terme  $k_6[A\text{Br}_2]$  a pu être constatée, telle que la théorie la fait prévoir.

Des deux formules (9) et (12) exprimant les vitesses des deux réactions opposées, on déduit aisément la condition d'équilibre:

$$k_3[\text{Br}_2] = \frac{k_6 k_5}{k_2[\text{A}] + k_6[\text{A Br}_2]} \cdot [\text{A Br}_2]$$

qui peut être mise sous la forme:

$$\frac{\left([\text{A}] + \frac{k_6}{k_2} [\text{A Br}_2]\right) [\text{Br}_2]}{[\text{A Br}_2]} = \frac{k_6 k_5}{k_3 k_2} = K'$$

On voit que cette égalité concorde bien avec celle qui a été trouvée empiriquement (2) et que le terme  $m$  de cette dernière représente le rapport  $k_6 : k_2$ .

### RÉSUMÉ

La réaction entre le brome et le nitrile de l'acide  $\alpha$ -phényl-cinnamique a été étudiée dans la lumière et dans l'obscurité. Elle est réversible comme *Bauer* et *Moser* ainsi que *Plotnikow* l'ont déjà constaté.

Dans l'obscurité, les vitesses des deux réactions inverses sont beaucoup plus lentes que *Bauer* et *Moser* ne l'ont cru, parce qu'ils n'ont pas réellement opéré dans l'obscurité.

Nos résultats concernant la réaction photochimique diffèrent totalement de ceux de *Plotnikow*.

La vitesse de l'addition du brome au nitrile (considérée isolément et indépendamment de la réaction inverse) est exprimée par les égalités suivantes:

$$\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} \quad (\text{Absorption faible})$$

$$\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2} [\text{Br}_2] \quad (\text{Absorption totale})$$

Le coefficient thermique est égal à 1,4.

La décomposition photochimique du dibromure ne se produit qu'en présence du brome agissant comme sensibilisateur optique.

Quand le nitrile est en grand excès, la vitesse de cette réaction est exprimée par les formules suivantes:

$$\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_2 I_0^{1/2} \frac{[\text{A Br}_2]}{[\text{A}]} \cdot [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (\text{Absorption faible})$$

$$\frac{d[\text{A Br}_2]}{dt} = k_2 I_0^{1/2} \frac{[\text{A Br}_2]}{[\text{A}]} \quad (\text{Absorption totale})$$

Quand le nitrile n'est pas en grand excès, le dénominateur [A] dans les formules précédentes doit être remplacé par [A] + m [ABr<sub>2</sub>].

Le coefficient thermique est égal à 1,96.

L'équilibre photochimique est indépendant de l'intensité lumineuse. Il est déterminé par la relation:

$$\frac{([A] + m [A Br_2]) [Br_2]}{[A Br_2]} = K'$$

qui devient, lorsque le nitrile est en grand excès:

$$\frac{[A] [Br_2]}{[A Br_2]} = K$$

Une théorie qui permet de rendre compte de ces résultats et spécialement de l'action sensibilisatrice du brome a été donnée.

Neuchâtel, Labor. de Chimie inorganique et de Chimie physique de l'Université.

## Über die Anthrachinonsulfosäuren

von H. E. Fierz-David.

(5. V. 27.)

Zu der Bemerkung des Herrn *J. P. Wibaut*, welcher darauf aufmerksam macht, dass er schon im Jahre 1925 über die Monosulfurierung des Anthrachinons im R. **44**, pag. 907 berichtet habe, möchte ich sagen, dass die von mir angegebenen Daten, wie erwähnt, schon in den beiden Dissertationen der Herren *Krebs* und *Anderau* niedergelegt waren, die vor der Arbeit des Herrn *J. P. Wibaut* in Zürich als Dissertationen im Druck erschienen sind. Andere Arbeiten dringender Art haben uns verhindert, die Resultate früher in den *Helv. Chim. Acta* mitzuteilen. Ich habe schon im Jahre 1924 vor der Zürcher chemischen Gesellschaft ausführlich darüber referiert. Da Herr *J. P. Wibaut* ankündigt, dass er über die Wirkungsweise des Quecksilbersulfats bei der Sulfuration des Anthrachinons arbeitet, möchte ich hier mitteilen, dass nach unserer Untersuchung das meiste Quecksilber bei der Abscheidung der verschiedenen Salze mitgerissen wird. Ob das in der Form einer Komplexverbindung geschieht, oder ob einfach das Quecksilbersalz niedergeschlagen wird, steht nicht ganz fest. Sicher ist aber, dass sich das Quecksilberoxyd bei der Sulfuration mit der CO-Gruppe zu einem „esterähnlichen“ Gebilde vereinigt. Schliesslich sei erwähnt, dass bei der Anthrafinenschmelze das meiste Quecksilber auf dem Boden als *Regulus* wiedergefunden wird. Siehe die Bemerkung auf Seite 504 der *Künstlichen Organischen Farbstoffe* von *H. E. Fierz-David*. Ebendasselbst findet sich ein Hinweis auf die Arbeit *Dimroth's* über die „Quecksilbersulfuration“, Anm. 5, S. 484; B. **40**, 2411 (1907).

Die Arbeit Herrn *J. P. Wibaut's* ist mir in der Tat entgangen.

Zürich, Organisch-Techn. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

## Polysaccharide XXXVI.

### Über den enzymatischen Abbau von Viscoseseiden<sup>1)</sup>

von P. Karrer und P. Schubert.

(6. V. 27.)

In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> über den enzymatischen Abbau der Viscose-Kunstseide durch Schneckencellulase haben wir gezeigt, dass die verschiedene Enzymresistenz, welche man an Viscoseseiden beobachtet, weder mit dem Fasertiter, noch der Reifungszeit während des Fabrikationsganges, noch dem Schwefelgehalt, der Hygroskopizität oder der technischen Nachbehandlung (Avivierung usw.) zusammenhängt. Dagegen hatte sich ergeben, dass Viscosen, welche einen unregelmässig-zackigen Querschnitt besitzen, wie er erfahrungsgemäss solchen Seiden eigen ist, die in stark salzhaltigen Fällbädern erzeugt werden, sehr enzymfest sind, während Kunstseiden mit wenig gekerbter, fast glatter Umrandung dem Angriff des Enzyms leicht erliegen. Auf Grund dieser Feststellungen zogen wir den Schluss:

„Wir haben 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 Fallens des Viscosefadens abhängig ist, die Angreifbarkeit durch das Enzym erleichtert, eine andere ihr Widerstand entgegensetzt.“

Durch das sehr dankenswerte Entgegenkommen der *Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld*, insbesondere des Herrn Dr. *J. J. Stoeckly*, waren wir nunmehr in der Lage, eine Reihe von Viscoseseiden, die in verschieden zusammengesetzten Fällbädern erzeugt waren, auf Enzymfestigkeit zu prüfen. Ferner sind wir Herrn Dr. *Vieweg* in Pirna, sowie Herrn Dr. *O. Faust* in Premnitz für gütige Überlassung mehrerer Viscosemuster besonderer Art oder Herstellung zu Dank verbunden. Dieses reichhaltige Material hat uns erlaubt, über die Einflüsse, die das Fabrikationsverfahren auf die Enzymresistenz der Viscoseseiden ausübt, weitgehend ins Klare zu kommen.

#### I.

Wir berichten zunächst über Querschnitt, enzymatische Abbaubarkeit und Färbbarkeit von 17 verschiedenen Viscoseseiden, welche in Fällbädern wechselnder Zusammensetzung im Laboratorium des Herrn Dr. *Stoeckly* in Teltow-Seehof gesponnen waren. Acht Fällbäder enthielten nur Schwefelsäure verschiedener Konzentration, je drei ausserdem steigende Mengen von Magnesiumsulfat bezw. Natrium-

<sup>1)</sup> Vergl. auch „Polysaccharide“ XXXV. Weitere Beiträge zum enzymatischen Abbau der Kunstseide und nativer Cellulose, *Helv.* **9**, 893 (1926.)

sulfat, und weitere drei waren aus verdünnter Schwefelsäure, Natrium- und Ammoniumsulfat zusammengesetzt. Die Seiden hatten den Fadentiter 200 den., waren entschwefelt, nicht gebleicht und aus einer Düse gesponnen, die 24 Löcher von je 0,1 mm Durchmesser hatte. Im Aussehen unterschieden sie sich in der in Tabelle 1 angegebenen Weise.

In bezug auf den Querschnitt der so erzeugten Fäden haben wir folgendes beobachtet: Die nur in schwefelsaurem Bad (ohne Salzzusatz) gefällten Fäden zeigen im Querschnitt einen etwas gewellten Rand und eine gekrümmt nach innen laufende Zeichnung. (Vergl. Mikrophotographien No. 1, 4 und 8.) Im Polarisationsmikroskop erkennt man, dass diese inhomogene Struktur durch eine entsprechende Änderung des Brechungsindex hervorgerufen wird; zwischen den hellen und den dunkleren Teilen des Querschnitts erscheint die *Becke'sche* Linie, und zwar haben die dunkleren Teile den niedrigeren Brechungsindex. Bei gekreuzten Nicols ist eine Verschiedenheit der Doppelbrechung festzustellen.

Von diesen Querschnitten grundsätzlich verschiedene Bilder liefern die aus stark salzhaltigem Bad gefällten Seiden. (Vergl. Mikrophotographien No. 11 und 14.) Sie sind homogen, ohne Innenstruktur, zeigen meist mehr oder weniger bandenartige Ausbildung, starke Lappung und gezackten Rand. Die Querschnitte der Seiden 11 und 14 sehen gleich aus wie die der meisten Viscoseseiden des Handels, was nicht erstaunlich ist, da sie in Fällbädern erzeugt wurden, wie sie in der Technik üblich sind.

Steigender Zusatz von Neutralsalz zum Fällbad äussert sich so, dass die Querschnittsform vom Säuretyp kontinuierlich zum Salztypus übergeht: in den Seiden 1—8 (Fällbäder nur Schwefelsäure enthaltend) erfüllt die radial laufende Struktur den ganzen Querschnitt; bei Seide No. 12 (Fällbad 175 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 150 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pro Liter) tritt in der Mitte ein kleiner, homogener Bezirk auf; bei No. 13 (Fällbad 150 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 250 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sind die Inhomogenitäten auf die Randzone beschränkt, die inneren Teile des Schnittes schon strukturlos. In No. 14 (Fällbad 145 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 350 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ist der ganze Schnitt homogen geworden, gleichzeitig erscheint die für stark salzhaltige Bäder charakteristische Lappung und Zahnung im Fadenquerschnitt. (Mikrophotographien.)

Magnesiumsulfatzusatz zum Fällbad erzeugt einen analogen Effekt wie Natriumsulfat: im Querschnitt von Seide No. 9 (150 gr  $\text{MgSO}_4$ ) ist ein kleiner homogener Hof vorhanden, bei No. 10 (250 gr  $\text{MgSO}_4$ ) können die Inhomogenitäten an den Rändern in einzelnen Fällen gerade noch erkannt werden, bei No. 11 (350 gr  $\text{MgSO}_4$ ) sind sie ganz verschwunden.

Die Viscoseseiden 15—17, welche in Fällbädern mit bedeutendem Zusatz von Natriumsulfat und Ammoniumsulfat erzeugt wurden, haben, wie die hohen Salzgehalte der Fällbäder erwarten lassen,

bandenartige, strukturlose Querschnitte, merkwürdigerweise aber ohne nennenswerte Zahnung; worauf letztere Anomalie beruht, können wir nicht sagen.

**Tabelle 1.**

*Enzymatische Spaltbarkeit, Glanz und Färbbarkeit von Viscoseseiden, die aus wechselnd zusammengesetzten Fällbädern gefällt worden sind.*

Viscose-Seiden No.	Fällbad	Enzymatischer Abbau <sup>1)</sup>	Aussehen	Anfärbung m. Chloramin-reinblau
1	1100 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pro Liter	57,4	matt, wollig	tief
2	900 „ „ „ „	43,7	„ „	„
3	700 „ „ „ „	45,6	„ „	„
4	500 „ „ „ „	55,5	„ „	„
5	400 „ „ „ „	51,6	„ „	„
6	300 „ „ „ „	48,0	„ „	„
7	200 „ „ „ „	45,6	„ „	„
8	100 „ „ „ „	57,6	„ „	„
9	185 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 150 gr MgSO <sub>4</sub>	45,3	matt, wollig	tief
10	165 „ „ + 250 „ „	22,8	glänzend, feinfaserig	mittel
11	150 „ „ + 350 „ „	4,6	hochglänzend sehr feinfaserig	blass
12	175 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 150 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,1	matt, wollig	tief
13	150 „ „ + 250 „ „	19,5	etwas glänzend, feiner faserig	mittel
14	145 „ „ + 350 „ „	1,1	hochglänzend, sehr feinfaserig	blass
15	140 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 150 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 gr (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,6	hochglänzend feinfaserig	blass
16	140 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 150 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 gr (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,6	hochglänzend feinfaserig	blass
17	140 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 150 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 gr (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,8	hochglänzend feinfaserig	blass

Die enzymatische Abbaubarkeit der Viscoseseiden verläuft, wie die vorstehende Tabelle zeigt, der Zusammensetzung des Fällbades und der Querschnittsbeschaffenheit des Fadens völlig parallel. In stark sauren, kein oder wenig Salz enthaltenden Fällbädern er-

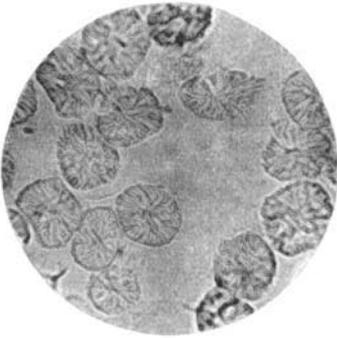
<sup>1)</sup> Zur Bestimmung der Abbaufähigkeit haben wir stets 0,1010 gr lufttrockene Seide (= 0,1 gr absolut trockene) mit 10 cm<sup>3</sup> Enzymlösung (enthaltend ungefähr das Enzym einer Schnecke) und 2 cm<sup>3</sup> Phosphatpuffer (p<sub>H</sub> = 5,28) unter Toluolzusatz 6 Tage bei 36° fermentiert.



Viscose No. 1.



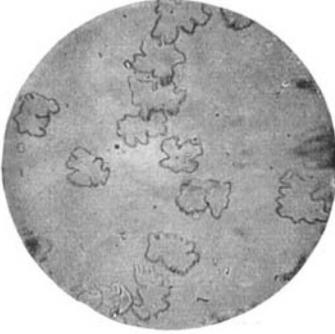
Viscose No. 4.



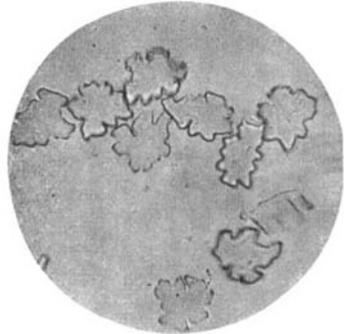
Viscose No. 8.



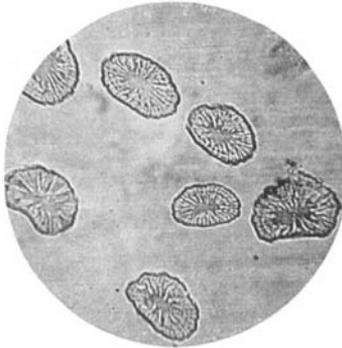
Viscose No. 9.



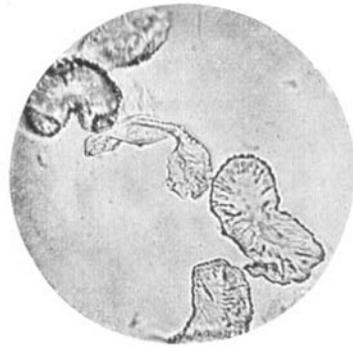
Viscose No. 10.



Viscose No. 11.



Viscose No. 12.



Viscose No. 13.



Viscose No. 14.

zeugte Seiden werden durch das Ferment leicht verzuckert, bei unserer Versuchsanordnung zu 45—57%. Kleine Schwankungen der Hydrolysierbarkeit, die wir schon früher bei anderen gut angreifbaren Viscosen beobachteten, treten auch hier auf; vielleicht hängen sie mit der Inhomogenität der rasch koagulierten Fäden zusammen.

Die Viscosen 11, 14, 15, 16, 17 (aus stark salzhaltigen Bädern) ergeben dagegen Abbauwerte in der Grössenordnung 1—5%, wie sie auch bei den meisten Viscosen des Handels früher gefunden worden sind.

Die Seiden No. 9, 10, 12 und 13 (mittlerer Salzgehalt im Fällbad) bilden nicht nur im Querschnitt, sondern auch im Abbau den Übergang von den aus saurem Bad zu den aus stark salzhaltigem Bad gesponnenen Seiden.

Trägt man in einem Koordinatensystem den Salzgehalt der Fällbäder als Abszisse, den durch das Ferment bewirkten Abbau als Ordinate auf, so liegen, wie folgende Figur zeigt, die Abbauwerte auf annähernd linear verlaufenden Kurven. Die Kurve des Natriumsulfatfällbades geht der des Magnesiumsulfatbades völlig parallel und liegt ungefähr gleich hoch. Der Zusatz von Ammoniumsulfat drückt den Abbau bei mittlerem Salzgehalt noch etwas schneller herunter als Natrium- bzw. Magnesiumsulfat; doch kann diese kleine Differenz zufällig sein.

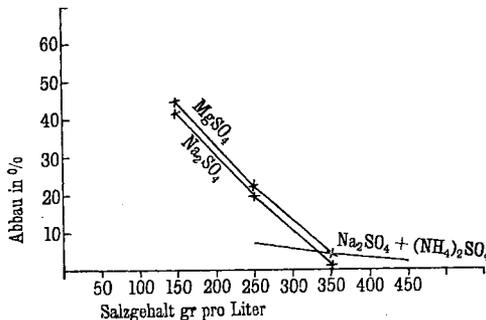


Fig. 1.

Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen die überraschende Tatsache, dass unbeschadet der mannigfaltigen chemischen und physikalischen Behandlung, der die Fasern nach dem Ausfällen im weiteren Fabrikationsgang unterworfen werden, aus der enzymatischen Angreifbarkeit ein Rückschluss auf die Zusammensetzung des zur Ausfällung benützten Spinnbades gezogen werden kann.

Immerhin möchten wir besonders darauf aufmerksam machen, dass die Abbauzahlen, die man bei der enzymatischen Verzuckerung erhält, nicht kritiklos verwertet werden dürfen. Denn wir haben

früher gezeigt, dass bei leicht durch Cellulase hydrolysierbaren Viscosen die Verzuckerungsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Abbau abnimmt, bei schwer angreifbaren jedoch wächst, da in letzterem Fall offenbar zunächst ein in der Oberfläche der Faser befindlicher Widerstand überwunden werden muss, worauf der Abbau rascher fortschreitet. Wenn man daher leicht und schwer hydrolysierbare Viscosen bezüglich ihrer Abbaubarkeit vergleicht, so muss man naturgemäss verschiedene Verhältniszahlen des Abbaus bekommen, je nachdem ob kleinere oder grössere Abbauwerte gegeneinander abgewogen werden. Misst man den Grad der Verzuckerung schon in den ersten Stadien, so fallen die Differenzen grösser als in den späteren aus. Es ist daher zweckmässig, stets ein gleich starkes Ferment für Vergleichsversuche zu wählen und die Abbaupzeit konstant zu halten. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Abbaupzahlen sind alle unter gleichen Bedingungen (6 Tage Fermentation, gleiche Mengen derselben Enzymlösung, gleiche Mengen Viscoseseiden) erhalten worden.

Wie sich das Verhältnis der Abbauwerte verschiebt, wenn man einmal stärker, das andere Mal weniger weit vorgeschrittene Abbaustadien vergleicht, zeigen die folgenden Gegenüberstellungen:

Tabelle 2.

Viscose-seide No.		Enzymatischer Abbau nach 6 Tagen	
		m. schwächerem Enzym	m. stärkerem Enzym
1	1000 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . pro Liter	57,4	70,3
8	100 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . „ „	57,6	68,8
11	150 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 350 gr MgSO <sub>4</sub> „ „	4,6	7,5
12	175 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 150 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „ „	42,1	69,9
13	150 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 250 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „ „	19,5	41,8
14	145 gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 350 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „ „	1,1	6,3

Es war uns sehr erwünscht, die Resultate, welche wir mit den vorerwähnten 17 in Seehof-Berlin gesponnenen Kunstseiden erzielt hatten, an Produkten anderer Provenienz kontrollieren zu können. Herr Dr. W. Vieweg übergab uns zu diesem Zweck 5 weitere Viscose-Kunstseiden, welche wir mit den No. 18 bis 22 bezeichnen.

No. 18 war mit Ammoniumchlorid koaguliert und wohl mit Säure nachbehandelt. No. 19 und 20 stammten aus reinen Schwefelsäurebädern, 21 und 22 aus solchen, die aus Schwefelsäure und Natriumsulfat zusammengesetzt waren.

Der Vergleich ihrer Abbaufähigkeit, Querschnittsformen und ihres Glanzes ergab:

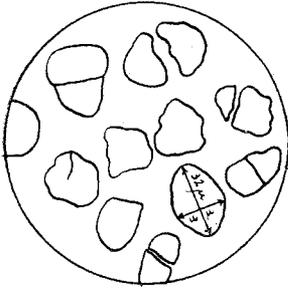
Tabelle 3.

Viscose-seide No.	Fällbad	Querschnittsform	Abbau in %		Glanz	Anfärbung m. Chloraminreinblau
18	NH <sub>4</sub> Cl, Säure	rund mit Sprüngen	38,8	35,8	gut	tief
19	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rund, glatt mit Sprüngen	54,3	46,4	gut	tief
20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	bandartig, Rand glatt	44,2	44,0	matt	sehr tief
21	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stark gelappt und gezackt	2,1	2,1	Hochglanz	hell
22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stark gelappt und gezackt	3,3	4,0	Hochglanz	hell

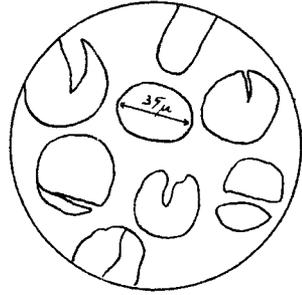
Die Querschnitte der Nummern 18 und 19 zeigen sehr unregelmässige Ausbildung der Einzelfasern (vergl. Abbildungen). Häufig sind die Fäden gespalten und von Sprüngen durchsetzt. Die Form ist rundlich, der Rand glatt, die Färbung streifig; der Querschnitt von No. 20 erscheint regelmässiger ausgebildet als derjenige von 19, und ohne Sprünge. Die Färbung lässt keine Streifigkeit erkennen; offenbar ist diese Seide homogener als 19. Beide Proben sind aus reinem Säurebad gefällt, aber in verschiedenen Arbeitsgängen; welche Unterschiede zwischen den beiden Fällbädern hinsichtlich Konzentration, Temperatur usw. bestehen, ist leider nicht bekannt. — No. 21 und 22 zeigen bezüglich Querschnitt und Abbauzahlen analoges Verhalten wie die Mehrzahl der Handelsviscosen, welche, wie No. 21 und 22, aus stark salzhaltigen Fällbädern stammen.

## II.

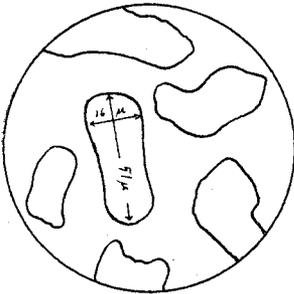
In den Tabellen 1 und 3 sind neben den Querschnitten und den Abbauzahlen der untersuchten Viscoseseiden auch deren Glanz und Anfärbbarkeit durch Chloraminreinblau angeführt. Es ist schon bekannt, dass bei Viscoseseiden zwischen der Art der Ausfällung und dem Glanz ein enger Zusammenhang besteht. Aus der mikroskopischen Untersuchung geht hervor, dass ein reines Säurespinnbad einen Faden mit rundlichem Querschnitt erzeugt, ein stark salzhaltiges Fällbad eine mehr ellipsoide Querschnittsbildung mit zahlreichen Lappen und Kerben zur Folge hat; die Ursachen dieser Erscheinungen liegen, wie man weiss, in Diffusionsvorgängen. In die Längsansicht übertragen bedeutet das, dass der aus saurer Lösung gesponnene Faden einem einfachen, glatten Zylinder ähnelt, während die Faser aus salzhaltigem Fällbad von zahllosen parallelen Längsfurchen verschiedener Tiefe durchzogen ist. Die Abbildungen (Zeichnungen) No. 11—13 zeigen drei Kunstseidefäden in der Längsansicht bei etwa 250-facher Vergrößerung. Die Viscose von Köln-Rottweil (aus saurem Bad) hat nur eine einzige Längsfurche, welche der Einbuchtung in dem



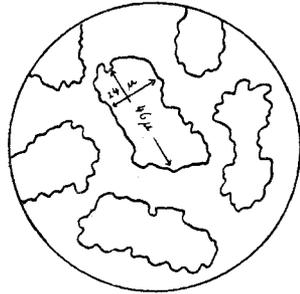
1. No. 18. Viscose Küttner, I.  
Abbau: 37%



2. No. 19. Viscose Küttner, II.  
Abbau: 50%



3. No. 20. Viscose Küttner, 77.  
Abbau: 44,1%



4. No. 21. Viscose Küttner, III.  
Abbau: 2,1%



5. Viscose No. 22.



6. Viscose No. 11.

meist bohnenförmigen Querschnitt entspricht; Celta zeigt eine Anzahl feiner Längsriefen, entsprechend ihren feinen Kerbungen. Viscose Snia (aus salzhaltigem Bad) hat sehr deutliche Längslinien, welche im Querschnitt dieser Seide als Lappung und Zahnung erscheinen. An all diesen Riefen und Furchen wird das auffallende Licht gebrochen und reflektiert; es ist ersichtlich, dass die aus salzhaltigem Bad gesponnenen Seiden sich gegenüber den glatten, aus Säurebad gewonnenen, durch lebhafteren Glanz auszeichnen müssen. Bei den gut vergleichbaren, aus verschiedenen Bädern gesponnenen Seidenproben 1—22 liess sich dies sehr deutlich erkennen.

Es war a priori wahrscheinlich, dass auch die Anfärbbarkeit der Viscoseseiden durch substantive Farbstoffe ihrer enzymatischen Abbaubarkeit parallel gehen würde, da ja beide Prozesse zweifellos durch eine Adsorption des Farbstoffs bzw. Enzyms an der Faseroberfläche eingeleitet werden. Schon in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> konnten wir dementsprechend für drei Viscoseproben aus Köln-Rottweil, die gegen Cellulase verschieden resistent waren, nachweisen, dass diejenigen Proben, die durch das Enzym leichter verzuckert werden, sich mit Chloraminreinblau auch tiefer färben lassen.

Den vorstehenden Tabellen 1 und 3 ist zu entnehmen, dass sich dieselbe Gesetzmässigkeit auch bei allen Viscoseseiden 1—22 beobachten liess.

Eine weitere Prüfung dieser Frage wurde uns dadurch ermöglicht, dass uns Herr Dr. O. Faust (Prennitz) einige Viscosemuster überliess, die, aus verschiedenem Zellstoffmaterial und offenbar in verschiedenen (nicht angegebenen) Fällbädern bereitet, beträchtliche Unterschiede der Färbbarkeit erkennen liessen. Wir geben ihnen die Nummern 23—30.

No. 23—26 waren aus einem, No. 27—30 aus einem zweiten Zellstoff verfertigt.

Tabelle 4.

Viscose-seide No.	Art der Bezeichnung durch die Fabrik	Enzymatischer Abbau in %	Anfärbbarkeit durch Chloraminreinblau
Aus Zellstoff I			
23	schwach färbbar, saures Fällbad	31,1%	hell
24	„ „ Spezialbad . .	26,6%	„
25	gut färbbar, saures Fällbad . .	68,2%	dunkel
26	„ „ Spezialbad . . . .	62,3%	„
Aus Zellstoff II			
27	schwach färbbar, saures Fällbad	43,7%	hell
28	„ „ Spezialbad . .	34,8%	„
29	gut färbbar, saures Fällbad . .	80,3%	dunkel
30	„ „ Spezialbad . . . .	73,8%	„

<sup>1)</sup> Helv. 9, 902 (1927).

Wir finden somit auch an diesen Viscosen die Regel bestätigt, dass schlecht färbbare Seiden relativ schwer durch Cellulase verzuckert werden, gut färbbare dagegen leicht. Die Art des Zellstoffs, der zur Darstellung der Kunstseide dient, scheint, wenigstens im vorliegenden Fall, nicht ganz ohne Einfluss auf die Abbaubarkeit des Produktes zu sein, jedoch sind die Differenzen gering und ändern nichts am allgemeinen Bild.

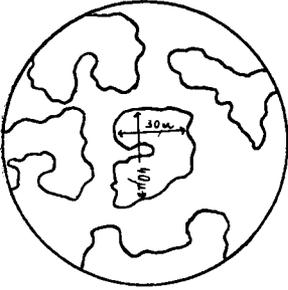
### III.

Als bemerkenswertestes Resultat dieser Untersuchung betrachten wir die Tatsache, dass die Abbaubarkeit von Viscoseseiden durch Schneckencellulase von der Zusammensetzung des Fällbades, in dem die Fasern erzeugt wurden, abhängt, und zwar in dem Sinne, dass sich Viscosen, die in Säure allein koaguliert wurden, enzymatisch leicht verzuckern lassen, während stark salzhaltige Fällbäder zu Viscoseseiden führen, die dem Ferment anfangs grösseren Widerstand entgegenzusetzen. Man ist jetzt in der Lage, aus der Enzymfestigkeit der Viscose einen Schluss auf das zu ihrer Herstellung benutzte Spinnbad zu ziehen.

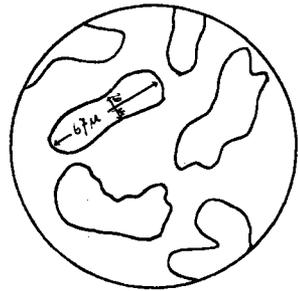
Aus den Tabellen 1 und 2, speziell den Versuchen mit den Seiden 9—17, ergibt sich, dass Fällbäder, die neben Schwefelsäure soviel Sulfat enthalten, dass ungefähr die Bisulfatstufe  $\text{NaHSO}_4$  bzw.  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$  usw. erreicht wird (No. 10, 13, 15), Viscosen mit mittlerer Abbaufähigkeit entstehen lassen, während Salzkonzentrationen, die wesentlich darüber hinausgehen, also solche, welche dem sog. zweiten Müller-Patent D.R.P. 287955 entsprechen, enzymatisch schwer angreifbare Viscosen ergeben. Durch vergleichende fermentative Abbauversuche von Seiden bekannter Herstellungsart mit solchen unbekannter Provenienz lässt sich für letztere ziemlich genau der Salzgehalt des Bades, in dem sie entstanden sind, eruieren.

Tabelle 5.

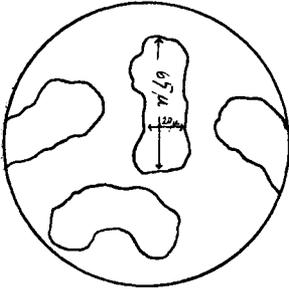
Viscoseseiden von:	Deniers	Abbau
Soc. de la Viscose Suisse, Emmenbrücke . .	150 den.	4,9%
Glanzstoff A.-G. Elberfeld . . . . .	120 den.	4,5%
Borvisk A.-G. Steckborn . . . . .	120 den.	5,0%
Feldmühle A.-G. Rorschach . . . . .	150 den.	3,0%
Vereinigte Kunstseidefabriken Kelsterbach .	180 den.	4,4%
Fr. Küttner, Pirna . . . . .	240 den.	4,1%
Snia Viscosa, Turin . . . . .	110 den.	4,9%
Courtaulds Ltd., London . . . . .	150 den.	7,8%
J. G. Farbenindustrie Rottweil a. N. . . . .	190 den.	21,9%
Soc. Visc. Suisse, Emmenbrücke . . . . .	„Celta“ 150 den.	40,4%
J. G. Farbenindustrie Rottweil a. N. . . . .	feinfaserige Viscose	77,0%



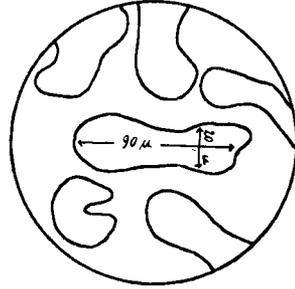
7. Viscose No. 14.



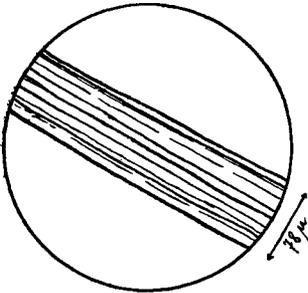
8. Viscose No. 15.



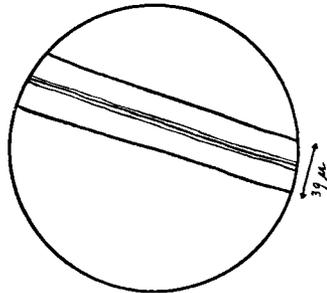
9. Viscose No. 16.



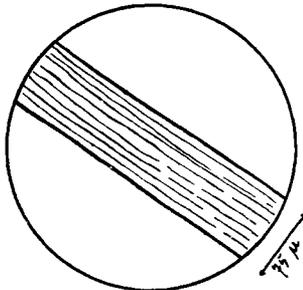
10. Viscose No. 17.



11. Viscose Snia, gelappter Querschnitt, Längssicht.



12. Viscose Köln-Rottweil, bohnenförmiger Querschnitt, Längssicht.



13. Viscose Celta, gekerbter Querschnitt, Längssicht.

Tabelle 5 enthält einige von den untersuchten Handelskunstseiden mit ihrer relativen enzymatischen Spaltbarkeit. Die Abbauwerte sind Vergleichszahlen, d. h. sie wurden bei Anwendung einer ganz bestimmten Enzymlösung und bestimmter Fermentationszeit (6 Tage) erzielt; würde man höhere oder tiefere Abbaustadien vergleichen, so fielen nach dem oben Gesagten auch die Verhältniszahlen anders aus.

Welcher Art die durch die verschiedenartig zusammengesetzten Fällbäder erzeugte Veränderung der Faseroberfläche ist, die sich in der grösseren oder geringeren Widerstandsfähigkeit der Viscoseseiden gegen das Enzym verrät, ist nicht bekannt. Da die enzymatische Reaktion wohl mit einem Adsorptionsvorgang beginnt, ist es verständlich, dass sie auf die feinsten Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit anspricht. Wahrscheinlich gehen die Verschiedenheiten auf eine Veränderung der Feinstruktur der äussersten Membran zurück, die ja bei manchen Viscosen stark, bei den leicht abbaubaren wenig oder gar nicht geschrumpft und gezackt ist; vielleicht spielt auch eine Ablagerung geringer Salzmenngen in der Oberflächenschicht und ein hierdurch verändertes Oberflächenpotential eine Rolle. Eine messbare Grösse erreichen diese Ablagerungen jedoch nicht, was besondere Bestimmungen des Aschengehaltes von Seiden verschiedenartiger Fällung erkennen liessen. So fanden wir:

	Einwage	Asche gr	Asche %
Viscoseseide No. 21 (aus salzhaltigem Bad).	5,9003	0,0152	0,25%
Viscoseseide No. 5 (aus schwefelsaurem Bad, ohne Salzzusatz) . . . . .	2,9130	0,0064	0,22%
Viscose aus sehr stark salzhaltigem Bad . .	5,9531	0,0120	0,20%

Schliesslich interessierte es uns noch, festzustellen, wie sich gegen Cellulase eine Kunstseide verhält, welche in einem nur Ammoniumsulfat enthaltenden Bade coaguliert und in einem Natriumsulfat und Schwefelsäure enthaltenden Bade fixiert wurde. Zwei solche für diesen Zweck besonders hergestellte Viscoseseiden besaßen runden, nicht gelappten und gezackten Querschnitt, und wurden durch das Ferment ziemlich leicht abgebaut. Ausbildung des Querschnittes und enzymatische Abbaufähigkeit gehen also auch hier parallel.

Zusammensetzung der Fällbäder und enzymatischer Abbau dieser beiden Viscosen waren folgende:

Fällbäder	Abbau
1) Hauptbad: 250 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro Liter . . Fixierbad: 200 gr $\text{Na}_2\text{SO}_4$ und 50 gr $\text{H}_2\text{SO}_4$	40,6%
2) Hauptbad: 250 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . . Fixierbad: 100 gr $\text{H}_2\text{SO}_4$	48,7%

## Zur Darstellung des Fisetols

von P. Karrer und H. Biedermann.

(6. V. 27.)

*Slater* und *Stephen* zeigten in einer Arbeit<sup>1)</sup>, welche zum Ausgangspunkt die Synthese des Fisetols hatte, dass in Fällen, wo sich ein  $\alpha$ -Oxynitril, im speziellen Glycolsäure-nitril, mit einem Phenol in Orthostellung zur Hydroxylgruppe kondensiert, Ringschluss zum entsprechenden Cumaronderivat eintritt. Da das 5-Oxy-cumaranon zufällig zur Synthese anderer Verbindungen benötigt wurde, haben wir die einfache Synthese, welche *Slater* und *Stephen* für diese Verbindung angeben, nachgeprüft, konnten jedoch nach dieser Methode nur zum Fisetol gelangen, und zwar in ziemlich guter Ausbeute. Es dürfte zurzeit das zweckmässigste Verfahren für die Synthese dieser Verbindung sein. Worauf die Differenz in der Beobachtung von *Slater* und *Stephen* einerseits, uns andererseits beruht, können wir nicht sagen; wir halten es für möglich, dass Spuren von Fremdstoffen die Reaktion katalytisch so beeinflussen, dass sie einmal zum Fisetol, ein anderes Mal weiter bis zum 5-Oxycumaranon führt.

### Darstellung des Fisetols.

10,5 gr Glycolsäure-nitril und 19,3 gr Resorcin werden in 120 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und etwas Zinkchlorid zugefügt. Man leitet nun bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein und lässt über Nacht stehen. Das gebildete Imidhydrochlorid wird abfiltriert, gut mit Äther gewaschen und hierauf mit soviel Wasser übergossen, dass es gerade davon bedeckt ist; dann erwärmt man 1—2 Stunden gelinde auf dem Dampfbad und lässt zur Krystallisation abkühlen. In einer Rohausbeute von etwa 12 gr scheidet sich das Fisetol aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren ist sein Schmelzpunkt 189°.

0,01800 gr Subst. gaben 0,01677 gr CO<sub>2</sub> und 0,003430 gr H<sub>2</sub>O

Ber. C 57,15    H 4,80%

Gef. „ 57,19    „ 4,79%

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das Phenylhydrazon dargestellt. Man erhält dieses zweckmässig folgendermassen. Man löst 1,08 gr Phenylhydrazin und 1,68 gr Fisetol in etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser und fügt etwas Eisessig hinzu. Hierauf erwärmt man etwa einen Tag auf dem Wasserbad, lässt über Nacht stehen, filtriert das gebildete Phenylhydrazon ab und krystallisiert es aus Benzol um. Smp. 107° bis 109°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

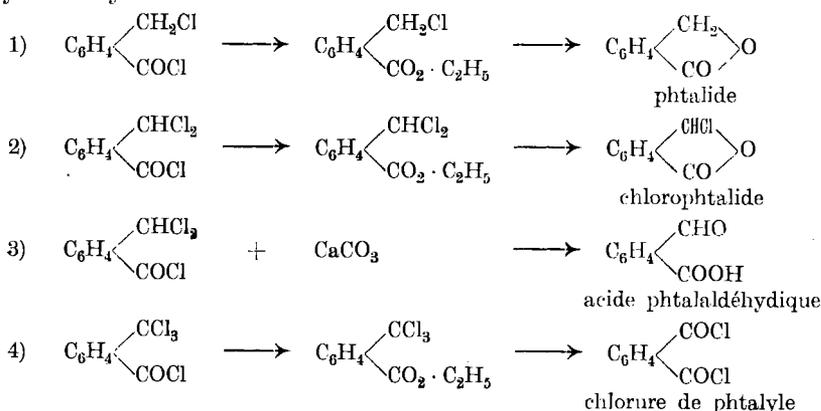
<sup>1)</sup> Soc. 117, 314 (1920).

## Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique II<sup>1)</sup>

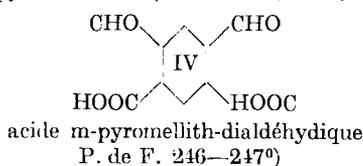
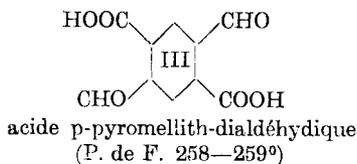
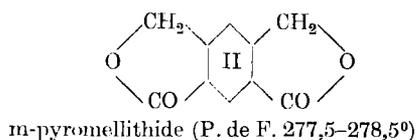
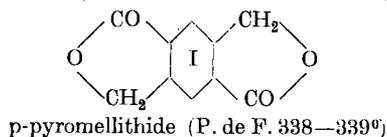
par **Henri de Diesbach** et **Marcel Guhl**.

(9. V. 27.)

L'un de nous a, avec la collaboration de *German Zurbriggen*, étudié l'action du brome sur les acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -cuminidiques, sur leurs dinitriles et sur leurs chlorures d'acides. Ce travail se basait surtout sur les recherches de *W. Davies* et *H. Perkin*<sup>2)</sup> qui remplacèrent dans le chlorure de l'acide o-toluique un, deux ou trois atomes d'hydrogène par de l'halogène. Ces auteurs ont, en transformant les chlorures d'acides dans les éthers correspondants, effectué, par élimination de chlorure d'éthyle les synthèses suivantes:



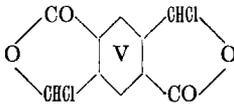
*De Diesbach* et *Zurbriggen*, en se servant du brome comme agent halogénant, ont obtenu en partant des chlorures des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -cuminidiques, d'après les schémas 1 et 3 deux pyromellithides et deux acides pyromellith-dialdéhydiques:



<sup>1)</sup> *de Diesbach* et *Zurbriggen*, *Helv.* **8**, 546 (1925).

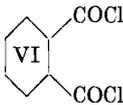
<sup>2)</sup> *Soc.* **121**, 2202 (1922).

Espérant effectuer aussi les réactions 2 et 4 nous avons employé le chlore comme moyen halogénant. Il nous a été ainsi possible de préparer une dichloro-p-pyromellithide de formule

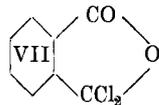


Mais c'était surtout la réaction 4 qui attirait notre attention. En effet, il existe deux chlorures de phtalyle, le chlorure normal et un chlorure asymétrique préparé par *Ott*<sup>1)</sup> en chauffant le chlorure normal avec du chlorure d'aluminium. Le chlorure asymétrique est peu stable. L'humidité le transforme rapidement en anhydride phtalique. Si on le chauffe à une température assez élevée, il se transforme en chlorure normal. Ceci explique pourquoi *Davies* et *Perkin* qui distillaient leur produit de réaction obtinrent le chlorure de phtalyle normal et non point le chlorure asymétrique qu'ils étaient en droit d'attendre.

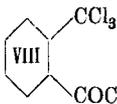
De plus, il existe deux tétrachlorures de phtalyle comme l'a constaté *Gerichten*<sup>2)</sup> en chauffant le chlorure de phtalyle avec du pentachlorure de phosphore en tube scellé. *Haller* et *Guyot*<sup>3)</sup> ont prouvé que l'une de ces modifications appelée *α* par *Gerichten*, n'était autre que le chlorure de l'acide *ω*-trichloro-*o*-toluique. Pour l'acide phtalique nous avons donc les produits suivants:



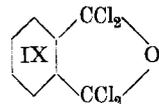
chlorure de phtalyle normal



chlorure de phtalyle asymétrique  
(P. de F. 88—89°)

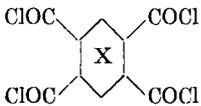


tétrachlorure de phtalyle-*α*  
(P. de F. 88°)

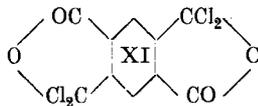


tétrachlorure de phtalyle-*β*  
(P. de F. 48°)

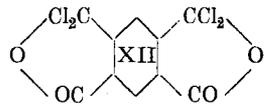
Pour l'acide pyromellithique nous devrions attendre au minimum les isoméris suivantes:



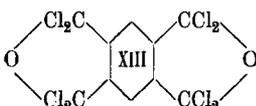
chlorure normal



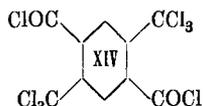
chlorure asymétrique-p



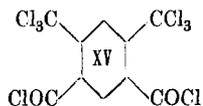
chlorure asymétrique-m



octochlorure symétrique



octochlorure asymétrique-p



octochlorure asymétrique-m

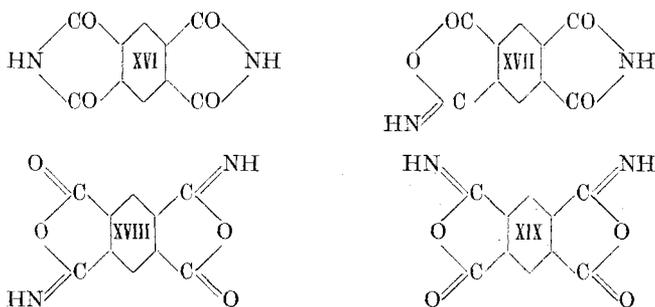
<sup>1)</sup> A. 392, 275 (1912).

<sup>2)</sup> B. 13, 419 (1880).

<sup>3)</sup> Bl. [3] I, 873 (1897).

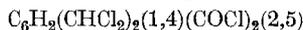
En réalité, nous n'avons pu obtenir, en chlorurant les chlorures des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -cumidiniques, que l'octochlorure symétrique et non point comme on aurait dû s'y attendre, suivant le produit de départ, l'un ou l'autre des octochlorures asymétriques. L'action du pentachlorure de phosphore sur le chlorure normal de l'acide pyromellithique décrit par *von Baeyer*<sup>1)</sup> ou sur la m- et la p-pyromellithide ne donne également naissance qu'à l'octochlorure symétrique.

N'ayant pu préparer de la sorte les octochlorures asymétriques il ne nous était plus possible d'appliquer la réaction 4 de *Davies* et *Perkin* pour obtenir les tétrachlorures asymétriques de l'acide pyromellithique. Nous avons alors fait appel à la méthode de *Ott*<sup>2)</sup> et nous avons chauffé le chlorure normal de l'acide pyromellithique avec du chlorure d'aluminium; nous avons obtenu exclusivement un seul chlorure asymétrique identifié par réduction en p-pyromellithide. En résumé il n'y aurait que deux chlorures de l'acide pyromellithique correspondant aux formules X et XI et un seul octochlorure correspondant à la formule XIII. Cette constatation a sa valeur. En effet, *H. Meyer* et *K. Steiner*<sup>3)</sup> ont étudié les diimides de l'acide pyromellithique. Ils ont admis l'existence de trois isomères, en se basant sur des différences de propriétés excessivement minimales et ils admettent pour les trois isomères quatre formules possibles. Ayant transformé nos chlorures d'acides en diimides, nous croyons que deux au moins des formules sont à rejeter, soit XVII et XIX, et que la formule XVIII elle-même est peu sûre. (Voir plus bas.)



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 1. Dichlorure de l'acide 1,4-bis(dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique



On chauffe au réfrigérant à reflux 5 gr. d'acide  $\beta$ -cumidinique avec 11,5 gr. de pentachlorure de phosphore jusqu'à dissolution complète. On évapore dans le vide le benzène et l'oxychlorure formé, on redissout dans le benzène, on filtre de quelques impuretés et on éva-

<sup>1)</sup> A. Spl. 7, 36 (1870).

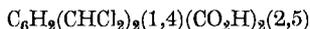
<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> M. 35, 391 (1914).

pore à nouveau dans le vide. On fait passer un courant de chlore dans ce chlorure d'acide fondu et maintenu à 150° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on élève ensuite la température à 180—190° et l'on continue la chloruration jusqu'à ce que l'augmentation du poids de la masse soit d'environ 5 gr. On reprend la masse par peu de benzène bouillant et l'on filtre. Il se dépose par refroidissement de fines aiguilles blanches qui, après recristallisation dans le benzène, fondent à 110—111°.

0,2759 gr subst. ont donné 0,4830 gr. AgCl  
 $C_{10}H_4O_2Cl_6$  Calculé Cl 57,69%  
 Trouvé „ 58,00%

2. *Acide 1,4-bis(dichlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique*



On chauffe une partie du chlorure précédent avec 8 parties d'acide formique 100% à 80—90°. La saponification se fait en quelques minutes. L'acide qui s'est précipité par refroidissement est cristallisé dans l'acide acétique glacial. Il forme de petites aiguilles blanches se décomposant sans fondre à 270°.

0,1177 gr. subst. ont donné 0,2067 gr. AgCl  
 $C_{10}H_6O_4Cl_4$  Calculé Cl 43,72%  
 Trouvé „ 43,44%

3. *Éther éthylique de l'acide 1,4-bis(dichlorométhyl)benzène-2,5-dicarbonique.*

On obtient cet éther en versant un peu d'alcool absolu sur le chlorure d'acide. La réaction a lieu immédiatement; on cristallise dans l'alcool. (P. de F. 127,5°).

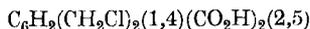
0,2509 gr. subst. ont donné 0,3738 gr. AgCl  
 $C_{14}H_{14}O_4Cl_4$  Calculé Cl 36,55%  
 Trouvé „ 36,85%

4. *Dilactone de l'acide 1,4-bis(chloroxyméthyl)-benzène-2,5-dicarbonique. Dichloro-p-pyromellithide (formule V).*

On chauffe l'éther diéthylique décrit ci-dessus à 190° environ. Il se dégage du chlorure d'éthyle et la masse devient solide. On la reprend par de l'acide acétique glacial bouillant. Par refroidissement cristallisent de petites aiguilles jaunâtres fondant à 263°.

0,1064 gr. subst. ont donné 0,1165 gr. AgCl  
 $C_{10}H_4O_4Cl_2$  Calculé Cl 27,38%  
 Trouvé „ 27,11%

5. *Acide 1,4-bis(chlorométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique*



Si l'on effectue la chloruration décrite sous le No. 1 en ne dépassant pas 150° on obtient le chlorure de cet acide à l'état impur. Il n'a pu être purifié suffisamment pour l'analyse. Si par contre on saponifie la masse brute par de l'acide formique 100% à 80—90° on obtient l'acide

que l'on cristallise dans l'acide acétique glacial. Il forme des aiguilles blanches se décomposant sans fondre à 325°.

0,1344 gr. subst. ont donné 0,1472 gr. AgCl

$C_{10}H_8O_4Cl_2$	Calculé Cl	26,06%
	Trouvé „	27,09%

L'éther diéthylique de cet acide se forme si l'on reprend la masse brute de la chloruration par de l'alcool absolu. Par cristallisations répétées dans l'alcool on obtient de petits prismes blancs fondant à 132° avec dégagement de chlorure d'éthyle et formation de p-pyromellithide.

0,2274 gr. subst. ont donné 0,2014 gr. AgCl

$C_{14}H_{16}O_4Cl_2$	Calculé Cl	22,22%
	Trouvé „	21,21%

### 6. Octochlorure symétrique de l'acide pyromellithique (formule XIII).

A. Si l'on continue la chloruration décrite sous le No. 1 en élevant la température jusqu'à 265° et si l'on extrait le produit de réaction qui s'est solidifié à froid par le benzène bouillant, on obtient par évaporation du benzène dans le vide une masse cristalline fondant à 260—265°. Ce produit n'a plus les propriétés d'un chlorure d'acide. On peut le cristalliser dans l'alcool sans qu'il se dégage de chlorure d'éthyle. Il fond alors à 267—268°. L'acide formique ou l'acide acétique ne le transforment pas, il cristallise inchangé de ces solvants. Les alcalis concentrés bouillants le transforment en acide pyromellithique.

0,1966 gr. subst. ont donné 0,5152 gr. AgCl

$C_{10}H_2O_2Cl_8$	Calculé Cl	64,81%
	Trouvé „	64,82%

*Remarque.* Il n'est pas opportun d'élever la température pendant la chloruration au dessus de 265°. A 270° déjà entre en jeu une réaction secondaire en ce sens que les groupes carbonyles du chlorure d'acide sont éliminés. Il se forme des produits liquides qui sont probablement du 1,4-diméthyl-2,5-dichlorobenzène chloré dans les chaînes secondaires. En effet lorsqu'on chauffe ces huiles avec de l'acide sulfurique concentré il se dégage de l'acide chlorhydrique. Ce produit de saponification oxydé au permanganate de potassium en solution alcaline fournit l'acide 2,5-dichlorotéraphalique (P. de F. 305<sup>0</sup>)<sup>1</sup>).

B. Si l'on remplace dans l'exemple 1 l'acide  $\beta$ -cumidinique par l'acide  $\alpha$ -cumidinique il n'est pas possible d'isoler de produits intermédiaires de réaction.

Il se forme de suite, déjà à 150°, mais de préférence à 200° l'octochlorure de l'acide pyromellithique.

Il n'a pas été possible d'isoler un produit ou un dérivé d'un produit correspondant à la formule XV, pas plus que dans l'opération précédente on n'a obtenu un produit correspondant à la formule XIV.

C. On chauffe en tube scellé pendant 8 heures à 200—210° un mélange de 2 gr. de p-pyromellithide (formule I) avec 13 gr. de penta-

<sup>1</sup>) Levy, *Andreocci*, B. **21**, 1467; 1959 (1888).

chlorure de phosphore. Par distillation à 100° dans un courant d'anhydride carbonique, on sépare les produits phosphorés du produit de réaction qui ne distille pas. On reprend celui-ci par la ligroïne chaude d'où il cristallise sous forme d'aiguilles fondant à 250—260° qui, après cristallisation dans l'alcool, donnent le point de fusion de l'octochlorure (267—268°).

On obtient le même résultat si on remplace la p-pyromellithide par la m-pyromellithide, l'acide pyromellithique, son chlorure ou son anhydride.

*Chlorure asymétrique (2,5) de l'acide pyromellithique (formule XI).*

On mélange intimement 1 gr. de chlorure normal de l'acide pyromellithique avec 0,8 gr. de chlorure d'aluminium finement pulvérisé et l'on chauffe pendant 3 heures à 100—110° (un changement de température de 80—180° ne modifie pas les résultats). On jette la masse solide sur de la glace, on lave à l'eau glacée et l'on sèche. Le résidu est repris par du benzène bouillant et filtré à chaud. Par refroidissement cristallise le tétrachlorure asymétrique en paillettes légèrement teintées fondant à 225—227°.

0,1391 gr. subst. ont donné 0,2437 gr. AgCl

$C_{10}H_2O_4Cl_4$  Calculé Cl 43,25%  
 Trouvé „ 43,34%

Le tétrachlorure asymétrique peut être cristallisé dans du benzène, dans l'acide acétique et même dans l'alcool. Cependant dans ces deux derniers solvants il cristallise mélangé à un peu d'anhydride pyromellithique. Celui-ci se forme aussi si on laisse le tétrachlorure à l'air humide.

*Preuve de constitution.* On introduit dans un ballon 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, un peu de poudre de zinc, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute en une fois 2 gr. de tétrachlorure asymétrique. On filtre bouillant après quelques minutes, on lave la poudre de zinc avec un peu d'acide acétique bouillant. Par refroidissement cristallisent 0,95 gr. (80% de la théorie) de p-pyromellithide de point de décomposition de 338°. Il n'y a pas trace de m-pyromellithide plus soluble et fondant à 277,5—278,5°.

Lorsque l'on a fondu le tétrachlorure asymétrique, il ne se resolidifie qu'à basse température. Le produit rechauffé fond alors à 89°, il se transforme par l'alcool absolu immédiatement en éther de l'acide pyromellithique. Il y a donc eu au point de fusion une transformation en chlorure normal, réaction analogue à celle observée par Ott<sup>1)</sup> pour les chlorures de phtalyle.

Analyse du chlorure normal ainsi préparé

0,1341 gr. subst. ont donné 0,2311 gr. AgCl

$C_{10}H_2O_4Cl_4$  Calculé Cl 43,25%  
 Trouvé „ 42,63%

Le produit contient vraisemblablement des traces d'anhydride pyromellithique.

*Diimides de l'acide pyromellithique.*

*H. Meyer* et *K. Steiner*<sup>1)</sup> disent avoir obtenu :

Une diimide normale (formule XVI) en chauffant le sel d'ammonium de l'acide pyromellithique à 200° ou en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur de l'anhydride pyromellithique à 200°;

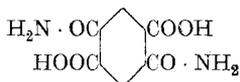
Une diimide qu'ils appellent asymétrique, forme labile (formule XVII), qui se formerait en sublimant la diimide normale dans le vide à 300°. Elle ne se distingue de la première que par une coloration jaune qu'elle perd par cristallisation dans les acides dilués;

Une diimide appelée asymétrique, forme stable (formule XVIII ou XIX). Celle-ci se préparerait d'après *Wöhler*<sup>2)</sup> en chauffant à haute température le mellithate d'ammonium de préférence dans le vide à 300°. Le rendement est de 10%. Cette diimide se distingue par sa couleur jaune et sa fluorescence, ses autres propriétés différent peu de celles des diimides précédentes.

Nous avons préparé ces diimides d'après *Meyer* et *Steiner* et nous avons pu constater que la première et la troisième diimide correspondaient dans leurs propriétés à celles données par ces auteurs. Par contre nous n'avons pu obtenir la seconde. En sublimant la diimide normale de différentes provenances nous avons toujours obtenu la diimide normale absolument incolore.

La diimide normale peut se préparer en traitant une solution benzénique bien refroidie du chlorure normal par un courant de gaz ammoniac sec. Elle ne se dissout pas dans le carbonate de sodium mais bien dans les alcalis caustiques; elle sublime à 300° dans le vide sans changement de couleur.

Si, par contre, on traite une solution du chlorure asymétrique de l'acide pyromellithique dans du benzène par un courant de gaz ammoniac sec, on obtient un précipité soluble dans l'eau. En acidulant la solution aqueuse il précipite un corps soluble dans le carbonate de sodium et qui a été identifié comme diamide acide de l'acide pyromellithique. On obtient le même produit si l'on traite le chlorure normal ou le chlorure asymétrique par de l'ammoniaque aqueux concentré. Chauffée au-dessus de 200° la diamide acide se transforme en diimide normale avec élimination d'eau



0,2075 gr. subst. ont donné 20,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 710,5 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 11,07%

Trouvé „ 11,19%

<sup>1)</sup> loc. cit

<sup>2)</sup> A. 37, 283 (1841).

En aucun cas nous n'avons constaté la présence de la diimide dite asymétrique stable jaune et fluorescente découverte par *Wöhler* et décrite par *Meyer* et *Steiner*. Sans vouloir douter de son existence, nous croyons qu'une étude approfondie pourrait seule mettre une clarté suffisante sur ce point.

Fribourg en Suisse, Laboratoire de chimie II de l'Université.

## Die gasvolumetrische Mikrokohlenstoffbestimmung

von **Ch. Gränacher.**

(13. V. 27.)

Die Erfahrungen, die man bis anhin mit der mikroanalytischen Kohlenstoffbestimmung sowohl nach der Methode von *Pregl*<sup>1)</sup> als auch nach der vereinfachten Methode von *J. V. Dubsky*<sup>2)</sup> gemacht hat, haben gezeigt, dass man damit ausgezeichnete Resultate erlangen kann, insofern die Methoden genügend beherrscht werden und eine absolut gleichmässige und sorgfältige Arbeitsweise innegehalten wird.

Während nun die mikroanalytische Stickstoffbestimmung ohne Schwierigkeiten auch von weniger Geübten mit guten Resultaten ausgeführt werden kann, ja, wie ich glaube, der Zeit- und der Materialersparnis wegen überall der Makrobestimmungsmethode vorgezogen werden sollte, begegnet die allgemeine Einführung der Mikrokohlenstoffbestimmungsmethode nicht selten gewissen Schwierigkeiten, indem bei ungenügender Übung die Behandlung der Absorptionsröhrchen, die nicht selten auftretende Unkonstanz derselben u. a. mehr, vielfach Unsicherheit und unbefriedigende Resultate verursachen. Jedenfalls scheint mir, dass das Auffangen des Kohlendioxyds mittelst der Absorptionsröhrchen, wobei kleinste, nicht zur Analyse gehörende Gewichtsveränderungen, die leicht durch das Ansetzen und Abnehmen von der Verbrennungsapparatur, das Abreiben und dergleichen entstehen können, die Hauptschwierigkeit darstellt.

In Erkenntnis dieser Tatsache habe ich mich schon seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, deren Ziel dahingeht, bei der Mikrokohlenstoffbestimmung die Natronkalkröhrchen ganz beiseite zu lassen und das Kohlendioxyd volumetrisch zu bestimmen, wobei die oben erwähnte Hauptschwierigkeit dahinfällt und die Kohlendioxydbestimmung auf das genaue Ablesen zweier Daten an einer Gasbürette hinausläuft, was praktisch nicht viel schwieriger durchführbar sein dürfte als eine gasvolumetrische Mikrostickstoffbestimmung.

<sup>1)</sup> Die quantitative organ. Mikroanalyse von *F. Pregl*, 2. Aufl. (*Springer*) 1923.

<sup>2)</sup> *J. V. Dubsky*: Vereinfachte quant. Mikroelementaranalyse organ. Subst. (*Veit & Comp.* 1916/17). *Houben-Weyl*, 2. Aufl. Methoden der organ. Chemie, I. Bd. S. 149.

*E. Berl* und *H. Burkhardt*<sup>1)</sup> haben vor einiger Zeit eine volumetrische halbmikrochemische „Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf trockenem Wege“ bekannt gegeben. Wie Versuche gezeigt haben, konnte aber die *Berl*'sche Anordnung der Apparatur nicht ohne weiteres in einem kleineren Masstabe für die Mikromethode verwendet werden, wo 5 bis 7 mgr Substanz, d. h. 5 bis 6 mgr Kohlenstoff zur Verbrennung gelangen, indem weit grössere Vorsichtsmassregeln beim Bau der Gasbürette berücksichtigt werden müssen, auch reine Kochsalzlösung sich als Sperrflüssigkeit ungeeignet erwies, und schliesslich habe ich auch darnach getrachtet, zur volumetrischen Bestimmung die bis jetzt übliche Mikroverbrennungsapparatur weitgehend beizubehalten.

Die mikrogasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung, wie sie im folgenden beschrieben wird, lehnt sich eng an die vereinfachte gravimetrische Mikrokohlenstoffbestimmung an, insofern als Grösse des Verbrennungsofens und -rohres dieselben sind, und der Wasserstoff als Wasser mittelst Calciumchloridröhrchen gravimetrisch bestimmt wird.

Das Prinzip der gasvolumetrischen Kohlenstoffbestimmung besteht nun darin, dass zunächst das Gesamtvolumen der Verbrennungsgase mit dem überschüssigen Sauerstoff gemessen, dann mittelst Lauge das Kohlendioxyd absorbiert, und das Restvolumen des Gases bestimmt wird. Zur Erreichung genauer Resultate müssen zwei einander entgegenstehende Momente berücksichtigt werden, indem einerseits möglichst wenig überschüssiger Sauerstoff mit dem Kohlendioxyd aufgefangen werden darf, da mit steigendem Volumen der Gesamtgasmasse die Genauigkeit der Methode leidet, verursacht durch kleine Temperatur- und Druckschwankungen, die dann zu grosse Fehler verursachen. Andererseits muss soviel Sauerstoff zum Ausspülen des Verbrennungsrohres verwendet werden, dass in jedem Fall sicher sämtliches Kohlendioxyd ausgetrieben wird.

Dieses wird durch besondere Füllung des Verbrennungsrohres und geeignete Gestaltung des Volumeters erreicht.

### *Die Apparatur.*

Um den Gasvoluminhalt des Verbrennungsrohres, das von der Spitze bis zum Schliff ca. 45 cm lang ist, und einen inneren Durchmesser von 8 mm besitzt, möglichst klein zu gestalten, ist dasselbe, wie Fig. 1 (siehe Tafel) zeigt, folgendermassen gefüllt:

In der 5 cm langen Spitze, die entsprechend ausgezogen sein muss, befindet sich ein Stück eines 1,5 mm starken Messingdrahtes *D*, der von der Silberdrahtschicht *Ag* über die Rohrspitze hinausragt. Seine

<sup>1)</sup> B. 59, 890 (1926). Vergl. ferner: *L. Hackspill* und *G. d'Huart*, Bl. [4] 35, 800 (1924).

Länge richtet sich nach der Länge des Ansatzröhrchens des Calciumchloridrohres. Wenn beide Röhrchen Glas auf Glas sitzen, muss der Draht bis auf eine Entfernung von 1 bis 2 mm zum Glashahn reichen. Er verhindert, dass sich das bei der Verbrennung gebildete Wasser in der Rohrspitze und im Ansatzröhrchen kondensiert, und bewirkt, dass es direkt im dampfförmigen Zustand in das Calciumchloridröhrchen befördert wird.

Die Schicht von Silberdrahtschnitzeln *Ag* besitzt eine Länge von 2 cm, dann folgt ein kleiner Asbestpfropfen und darnach eine möglichst dicht eingefüllte, 18 cm lange Schicht von Kupferoxyd-Bleichromat.

Als ganz besonders vorteilhaft hat sich hier das von *Pregl*<sup>1)</sup> empfohlene drahtförmige, mit Bleichromat imprägnierte Kupferoxyd bewährt, das hergestellt wird, indem in einem Kupfertiegel zur lebhaften Glut erhitztes drahtförmiges Kupferoxyd unter fortwährendem starken Rühren in kleinen Portionen mit pulverisiertem Bleichromat überschüttet wird, bis das Kupferoxyd völlig mit dem Bleichromat imprägniert ist. Den Abschluss dieser Schicht bildet wieder ein kleiner Asbestpfropfen. Es folgt das Schiffchen *S* und dicht daran anschliessend ein 7 mm starker, somit das Rohr fast ganz ausfüllender, aber darin doch noch leicht beweglicher Porzellan- oder Quarzstab *P* (oder auch ein beidseitig zugeschmolzenes Quarzrohr), der über das Rohr hinaus bis an das Ende der Glaskappe reicht.

Das auf diese Weise gefüllte Rohr besitzt einen Gesamt-Gasinhalt von nur wenigen cm<sup>3</sup>. Bei der Füllung eines neuen Rohrs ist sehr darauf zu achten, dass Rohr und Stab gut zueinander passen, und dass die Länge des Stabes resp. der Kupferoxyd-Bleichromatschicht so gewählt werden, dass nur eben reichlich Platz für das Schiffchen an der richtigen Stelle im Rohr übrig bleibt. Geringe Variationen in der Gesamtlänge des Verbrennungsrohres sind ohne Belang, jedoch sollte das Rohr keinen grösseren Durchmesser als oben angegeben besitzen.

Die Kappe des Rohrschliffs wird mittelst eines dickwandigen Gummischlauchs Glas auf Glas mit zwei direkt hintereinander geschalteten Kapillarhahnen *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub> verbunden, die ihrerseits zum üblichen Trockenapparat führen.

An die Spitze des Verbrennungsrohres schliesst sich, mittelst dickwandigem Gummischlauch verbunden, das übliche Calciumchloridröhrchen an, und daran, wie aus der Abbildung 3 ersichtlich ist, ein mit konz. Schwefelsäure beschickter Mikroblassenähler, dessen oberes Kügelchen erweitert ist, so dass auch bei einem Zurücksteigen der Schwefelsäure diese niemals in das Calciumchloridröhrchen gelangen kann. Endlich folgt die lange, zweimal rechtwinklig umgebogene, dickwandige Kapillare, die den Blasenähler mit dem Volumeter verbindet.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Spitze des Verbrennungsrohrs ragt 1 bis 2 cm aus dem Ende der Schiene heraus, jedenfalls so, dass der Gunmi bei *D* nicht anbrennt, dagegen schadet es nichts, wenn er bei der Verbrennung auch warm wird.

Zum Schutze des Calciumchloridröhrchens vor der Wärmestrahlung wird am Ende der Verbrennungsschiene ein grosser Asbestkarton angebracht. Ebenso wird ein kleiner Asbestkarton nahe am Ende der Kupferoxyd-Bleichromatschicht befestigt, der verhindert, dass sich die Substanz im Schiffchen *S* zu rasch erhitzt, so dass es möglich ist, eine genügend lange Schicht des Kupferoxyds zum Glühen zu bringen, bevor die Substanz zu verdampfen beginnt.

Das Gasvolumeter besteht, wie sich aus der Fig. 2 ergibt, aus einer mit einem doppeltdurchbohrten Hahn *H* versehenen Kugel *R*, deren Voluminhalt  $70 \text{ cm}^3$  beträgt, und woran sich ein ca. 80 cm langes, enges dickwandiges Glasrohr anschliesst, das mit *Schellbach*-Streifen versehen ist, dessen Inhalt auf einer Strecke von ca. 70 cm  $15 \text{ cm}^3$  beträgt und genau graduiert ist. Die einzelnen Kubikzentimeter sind in Zehntel eingeteilt, und jedes Zehntel ist nochmals in fünf Teile geteilt, die also je  $0,02 \text{ cm}^3$  entsprechen. Zwei dieser Teilstriche besitzen eine Entfernung von annähernd einem Millimeter, so dass die Bürette bequem Ablesungen auf  $0,01 \text{ cm}^3$  genau ermöglicht.

Der Doppelhahn trägt oben einerseits ein 12 bis  $15 \text{ cm}^3$  enthaltendes Trichterrohr *K*, und anderseits die dickwandige Kapillare *C*, die zur Verbindung der Bürette mit dem Mikrobblasenzähler der Verbrennungsapparatur dient.

Das Ganze steht in einem zweiten ca. 8,5 cm weiten Glaszylinder, der oben eine mittelst Blechverbindung hergestellte Erweiterung besitzt, deren Durchmesser 15 cm beträgt und die mit Wasser<sup>1)</sup> bis über die Kugel *R* gefüllt wird. Den Boden des Gefässes bildet eine angekittete Blechkapsel, die in der Mitte einen Tubus besitzt, worin mittelst eines Gummipropfens die Bürette befestigt wird. Der unten herausragende Teil derselben wird mittelst eines Gummischlauches mit dem zylindrischen,  $100 \text{ cm}^3$  enthaltenden Gefäss *B* verbunden.

Auf dem Wasser schwimmt ein kleines, an einem Kork befestigtes Thermometer *T*, dessen Quecksilberkugel auf der Höhe des unteren Drittels der Kugel *R* sich befindet, dessen Massbereich von  $12^\circ$  bis  $25^\circ$  reicht, und das in Zehntelsgrade eingeteilt ist. Um die Temperatur des Wassers im ganzen Zylinder auf einfache Weise gleichmässig herzustellen, wird ein enges, dickwandiges Glasrohr, das bis an den Boden des Gefässes reicht und unten eine umgebogene Spitze trägt, angebracht, das oben mit dem Gummiball *L* verbunden ist, vermittelt dessen man durch Drücken Luft in das Wasser einbläst, die beim Aufsteigen letzteres durcheinander wirbelt.

<sup>1)</sup> Zweckmässig setzt man dem Wasser etwas Phenol zu, um beim längeren Stehen der Apparatur dasselbe völlig klar zu halten.

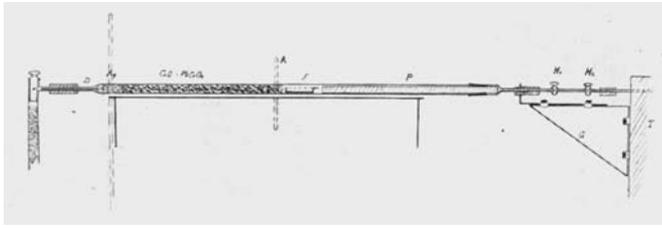


Fig. 1.

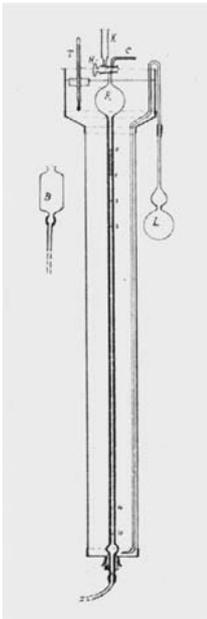


Fig. 2.

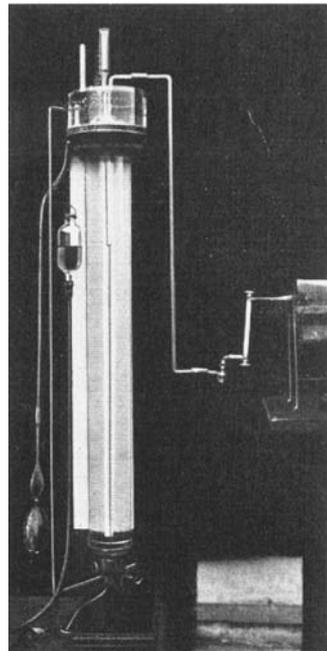


Fig. 3.

(Ein Asbestkarton, der das Rohr vor der Wärmestrahlung schützt, ist weggelassen.)

Als Sperrflüssigkeit wurde anfänglich gesättigte Kochsalzlösung verwendet; sie besitzt aber den sehr unangenehmen Nachteil, dass wenn die Bürette nicht fortwährend mit konz. Lauge oder Bichromat-Schwefelsäure gereinigt wird, oder auch wenn die Kochsalzlösung nur einige Stunden in der Bürette gestanden hat, dieselbe nicht mehr regelmässig abfließt und Tröpfchen in der Kugel hängen bleiben. Bei der hier erforderlichen Genauigkeit der Volumbestimmung werden dadurch Unregelmässigkeiten verursacht, die sogar die Brauchbarkeit der Methode in Frage stellen können.

Diese Schwierigkeit ist nun glatt dadurch behoben worden, dass als Sperrflüssigkeit eine 20- bis 25-proz., mit Kochsalz gesättigte Glycerinlösung verwendet wird, die man sich gleich in grösserer Menge so herstellt, dass 1 Volum Glycerin mit 3 Volumen Wasser verdünnt, und diese Lösung in der Hitze mit Kochsalz gesättigt wird. Gleichzeitig fügt man Salzsäure dazu, bis Kongopapier sich eben deutlich bläut. Nach dem Erkalten der Lösung, Abfiltrieren und Färben derselben mit etwas Methylorange ist sie gebrauchsfertig<sup>1)</sup>. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sie sehr regelmässig abfließt, und dass niemals Tröpfchen derselben in der Kugel oder im Messrohr, selbst bei tagelangem Stehen der Lösung, darin hängen bleiben. Praktisch besitzt sie dieselbe Tension wie gesättigte Kochsalzlösung, d. h. 80% der Tension des reinen Wassers.

Das ganze Volumeter, das insgesamt eine Höhe von 90 bis 100 cm besitzt, wird an einem starken Stativ befestigt. Um bei den Ablesungen in der Birne und im Messrohr die Sperrflüssigkeit leicht auf Niveaugleichheit einstellen zu können, wird direkt hinter dem langen Zylinderrohr mittelst Klammern am Stativ eine weisse Kartonskala befestigt, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, die parallele wagrechte Striche in einer Distanz von je 5 mm besitzt.

Schliesslich wird am Stativ ein oben und unten rechtwinklig gebogener, 5 bis 8 mm starker, die Länge der ganzen Apparatur besitzender Drahtbügel mittelst zweier Muffen befestigt, an welchem ein verschiebbares und auch festschraubbares Häkchen läuft, das gestattet, die daran gehängte Birne *B* in irgend einer beliebigen Höhe an der Seite des Zylinders zu verschieben oder festzuklemmen.

#### *Ausführung der Bestimmung.*

Ein neu gefülltes Rohr muss vor seiner Verwendung während einiger Stunden in einem langsamen Sauerstoffstrom ausgeglüht werden. Dabei setzt man an die Spitze des Rohres ein blindes Calciumchlorid-röhrchen, d. h. ein solches, das nicht gewogen wird, und das beim Stehen der Apparatur, wenn sie nicht gebraucht wird, sowie beim

<sup>1)</sup> Vorteilhaft stellt man die Lösung einige Tage vor Gebrauch her, da nachträglich stets noch etwas Kochsalz auskrystallisiert.

späteren Ausglühen derselben stets daran bleibt. Den Abschluss bildet der Mikroblasenzähler.

Normalerweise verwendet man zur Analyse 6 bis 8 mgr Substanz. Bei sehr kohlenstoffreichen Verbindungen hält man sich zweckmässig an der unteren Grenze dieser Angabe, während man bei kohlenstoffarmen Verbindungen auch entsprechend höhere Einwagen machen kann. Die Substanz wird in das übliche Porzellanschiffchen eingewogen, ohne sie mit einem Oxydationsmittel zu bedecken.

Bei Beginn der Analyse wird zunächst das Verbrennungsrohr beim Schliff geöffnet, der im Rohr liegende Stab mittelst einer Pincette herausgenommen und z. B. auf den Rand einer bereitgestellten Krystallierschale mit Ausguss gelegt, um irgend eine Verunreinigung desselben zu verhüten, worauf das Schiffchen mit der Substanz so weit es geht in die Röhre gebracht wird. Nun wird der Stab (mit der Pincette gefasst) vorsichtig in die Röhre eingeschoben, das Schiffchen damit an seine Stelle gebracht, und das Verbrennungsrohr durch Aufsetzen des Glasschliffes wieder geschlossen.

Indem ein schwacher Sauerstoffstrom durch die Apparatur fliesst, den man durch Stellen des Hahnes  $H_1$  reguliert, wobei  $H_2$  völlig offen ist, setzt man nun das gewogene Calciumchloridröhrchen an das Verbrennungsrohr, daran anschliessend den Blasenähler, und verbindet letzteren mit der immer mit dem Volumeter in Verbindung bleibenden dickwandigen Kapillare.

Das Volumeter ist bei Nichtgebrauch stets mit Sperrflüssigkeit vollständig angefüllt, wobei besonders darauf zu achten ist, dass auch die beiden Gänge des geschlossenen Hahnes  $H$ , sowie 2 bis 3 mm der Ansatzstücke  $K$  und  $C$  ebenfalls angefüllt sind, und die Flüssigkeit auch hier noch rot (sauer) gefärbt ist.

In diesem Zustand wird die Bürette an den Mikroblasenzähler angeschlossen. Die Birne  $B$  ist so befestigt, dass das Flüssigkeitsniveau derselben ca. 10 bis 15 cm unter der Kugel steht. Nun wird durch Drehen des Hahnes  $H$  die Verbindung  $C-R$  hergestellt, wobei der durch den geringen Unterdruck erzeugte raschere Sauerstoffstrom am Hahn  $H_1$  so einreguliert wird, dass pro Sekunde ca. 2 bis 3 Blasen durch den Blasenähler strömen. Dann wird an diesem Hahn nichts mehr verändert und der Hahn  $H_2$  vollständig geschlossen. Der Gasstrom muss dabei in der Apparatur stillstehen. Sollten trotzdem beim Blasenähler noch konstant langsam Gasblasen nachfolgen, so ist das ein Beweis, dass die Apparatur, meist der Schliff, nicht völlig dicht abschliesst; diesem Übelstand ist leicht dadurch abzuhelpen, dass man den Schliff mit dem dicken Syrup, den man erhält, wenn man Phosphorpentoxyd an der Luft zerfliessen lässt, sehr schwach einschmiert.

Nun zündet man die Brenner unter der Kupferoxyd-Bleichromat-schicht, sowie den äussersten Brenner unter dem Stab an und trachtet

darnach, an diesen Stellen das Rohr rasch zum Glühen zu bringen, während die Stelle, wo das Schiffchen sich befindet, nur ganz allmählich sich erhitzen soll, und vorerst nicht mit dem Drahtnetz zugedeckt wird.

Gleich nach Anzünden der Brenner wird das bisher in der Kugel der Bürette angesammelte Gas nochmals herausgelassen, indem man zuerst den Hahn  $H$  schliesst, dann die Birne hebt, die Verbindung  $R-K$  herstellt und die Flüssigkeit 2 bis 3 mm in die Verengung von  $K$  steigen lässt,  $H$  wieder schliesst, die Birne in die ursprüngliche Lage bringt und erst jetzt wieder die Verbindung  $C-R$  herstellt. Die durch das Erhitzen des Rohres bewirkte Ausdehnung des darin befindlichen Sauerstoffes hat zur Folge, dass, noch bevor die Substanz zu verbrennen beginnt, einige  $\text{cm}^3$  Gas sich in der Kugel ansammeln.

Sollte, was besonders bei neu gefüllten Röhren oft der Fall ist, gleich am Anfang im Blasenähler ein Zurücksteigen der Schwefelsäure in das obere Kugelchen beobachtet werden, so öffnet man während einiger Sekunden den Hahn  $H_2$ , bis wieder Gasblasen am Blasenähler erscheinen.

Glüht die Kupferoxyd-Bleichromatschicht und eine Strecke des Stabes, so bewirkt man die allmähliche Vergasung der Substanz, was bei leichter flüchtigen Verbindungen durch blosses Abwarten der durch die Wärmeleitung der Schiene bewirkten Erhitzung, bei schwerer flüchtigen Substanzen durch Anzünden eines näher liegenden Brenners erzielt wird. Es ist aber für die Erreichung guter Analysenresultate auch hier wie bei jeder anderen Verbrennungsmethode unumgänglich notwendig, dass die Substanz besonders am Anfang langsam vergast und verbrennt. Die Blasenahl am Blasenähler sollte während des Verbrennens der Substanz nicht wesentlich über 2 in der Sekunde betragen. Sollte trotzdem, was bei leichtflüchtigen Substanzen vorkommt, plötzlich ein rascheres Gastempo einsetzen, so kühlt man teilweise das Verbrennungsrohr ab, indem man mittels eines an einem Gummischlauch befindlichen Glasrohrs, das man stets bei der Hand hält, Luft an der Stelle, wo das Schiffchen sich befindet, auf das Rohr bläst, wobei fast momentan eine Verlangsamung des Gasstromes erfolgt.

Durch allmähliches Anzünden näher stehender Brenner wird die Substanz völlig vergast resp. verkohlt. Erst nachdem man sämtliche Brenner angezündet hat, deckt man auch die Stelle über dem Schiffchen mit dem Drahtnetz zu.

Wenn das ganze Rohr glüht, nimmt die Gasentwicklung rasch ab. *Man wartet ab, bis dieselbe, wie am Blasenähler ersichtlich ist, absolut stillsteht*, wonach man den Hahn  $H_2$  öffnet. Durch den früher eingeregulierten Hahn  $H_1$  genau bemessen, strömt nun ein langsamer Sauerstoffstrom ins Rohr und treibt vorerst das noch darin befindliche Kohlendioxyd aus, indem gleichzeitig auch etwa noch beim Schiffchen vorhandene verkohlte Anteile der Substanz vollständig verbrannt werden. Nach kurzer Zeit scheint der Gasstrom am Blasen-

zähler annähernd stillzustehen, was davon herrührt, dass der Sauerstoff im vorderen Teile der Kupferoxyd-Bleichromatschicht vom reduzierten Anteil absorbiert wird, womit man aber erreicht, dass aus den hinteren Teilen durch den fortwährend einströmenden Sauerstoff Kohlendioxyd und Wasserdampf nach vorne getrieben werden, und dass das Schiffchen längere Zeit im strömenden Sauerstoff geglüht wird, ohne dass sich die Kugel vorerst mit überschüssigem Sauerstoff anfüllt. Dieses ermöglicht, dass auch schwer verbrennbare Substanzen richtige Werte ergeben, indem genügend Zeit zum Glühen der schwer verbrennbaren Anteile übrig bleibt, ohne die Kugel des Volumeters vorzeitig mit Gas anzufüllen.

Wenn nach einiger Zeit das Gastempo beim Blasenähler wieder zunimmt und sich dem ursprünglichen Sauerstofftempo nähert, sind auch die letzten Anteile der Substanz verbrannt, und das Rohr ist wieder mit Sauerstoff gefüllt; man braucht nun nur noch die letzten Anteile des Kohlendioxyds und des Wassers aus dem Rohre herauszuspülen. Bei diesem Punkt soll die Kugel *R* des Volumeters im allgemeinen nicht wesentlich mehr als bis zur Hälfte mit Gas angefüllt sein. Man verstärkt nun den Sauerstoffstrom durch vorsichtiges stärkeres Öffnen des Hahns  $H_1$ , so dass das Gas in einem Tempo durch den Blasenähler strömt, dass man die Blasen eben nicht mehr zählen kann, und der Rest des Volumeters nach ca. 5 bis 7 Minuten bis zur Marke 15 mit Sauerstoff gefüllt ist. Die Birne *B*, die während der ganzen Verbrennung, bis die Kugel mit Gas angefüllt ist, in der ursprünglichen Lage hängt, senkt man, sobald der Sauerstoff auch in das enge Rohr gelangt, so, dass das Flüssigkeitsniveau derselben unter die Marke 15 zu stehen kommt.

Wenn im engen Rohr des Volumeters die Sperrflüssigkeit bis zur Marke 15 oder ganz wenig darunter verdrängt ist, wird der Hahn der Bürette geschlossen; die Brenner werden ausgelöscht — die Verbrennung ist beendet. Vom Zeitpunkt des Einfüllens der Substanz bis zu diesem Punkt beläuft sich die Dauer auf 30 bis 45 Minuten.

Nun wird die Verbindung zwischen der dickwandigen Kapillare und dem Blasenähler unterbrochen, dann die Hauptmenge der in die Birne gedrängten Sperrflüssigkeit in das Aufbewahrungsgefäß zurückgegossen, ungefähr auf Niveaugleichheit eingestellt (Birne eher etwas tiefer), und durch wiederholten Druck auf den Ball *L* das Wasser des Volumeters durcheinander gewirbelt, wonach man die Bürette bis zur ersten Ablesung 12 bis 15 Minuten stehen lässt, damit die Sperrflüssigkeit völlig abfließt.

Unterdessen wird das Calciumchloridröhrchen abgenommen, durch das blinde Röhrchen ersetzt und in der üblichen Weise abgerieben, stehen gelassen und gewogen.

Bei sehr wasserstoffreichen Substanzen (7% und darüber) und grösseren Einwagen kann es vorkommen, dass während der Verbren-

nung sich kleine Wassertröpfchen in der Glaskappe des Schliffs kondensieren, die man, sobald Sauerstoff durch das Rohr strömt, durch schwaches Erwärmen der betreffenden Stelle verjagt. Man kann auch sicherheitshalber in solchen Fällen nach Unterbrechung der Verbindung zwischen Volumeter und Blasenähler das Wasserröhrchen noch kurze Zeit an der Apparatur lassen, sofern man vermutet, dass noch nicht alles Wasser in das Röhrchen übergetrieben worden ist (was allgemein aber nicht nötig ist).

Kurz vor der Ablesung rührt man mit dem Thermometer nochmals das Wasser, das die Kugel umgibt, um, bringt das Flüssigkeitsniveau in der Kugel genau auf die Höhe der Flüssigkeit im Messrohr, liest dann die Temperatur genau auf Zehntelsgrad und schätzungsweise auf Hundertstel Grad ab, und man notiert den Flüssigkeitsstand im Messrohr auf  $0,01 \text{ cm}^3$  genau.

Nun wird das Trichterrohr *K* mit Kalilauge 1 : 3 gefüllt und durch starkes Senken der Birne im Volumeter Unterdruck erzeugt.

Durch rasches, ruckweises entsprechendes Drehen des Hahnes *H*, wobei man mit der anderen Hand die Bürette bei *C* hält, lässt man die Lauge in kleinen Portionen in das Volumeter einfließen, dabei darnach trachtend, dass dieselbe die ganze Kugeloberfläche bespült. Die einmalige Füllung des Trichterrohrs genügt zur vollständigen Absorption des Kohlendioxys.

Nachdem man vorsichtig sämtliche Lauge bis auf einen kleinen Rest, der in der Verengung von *K* bleiben muss, hat abfließen lassen, wird der Hahn *H* wieder gut geschlossen, wonach man Laugenanteile, die im engen Verbindungsrohr zwischen der Kugel und dem Hahn stecken bleiben, durch Klopfen zum Abfließen bringt. Dies wird am besten in der Weise erreicht, dass man mit der einen Hand bei *K* festhält und gleichzeitig, um ein Lockern des Hahnes *H* zu verhüten, mit einem Finger auf denselben drückt und mit der anderen Hand gegen *K* kleine Schläge ausführt, bis die Lauge im engen Rohr völlig abgeflossen ist.

Dann wird die Birne wie bei der ersten Ablesung wieder ungefähr auf Niveaugleichheit gebracht und durch Druck auf den Ball das Wasser durcheinander gewirbelt, worauf man bis zur zweiten Ablesung 15 bis 20 Minuten wartet. Letztere führt man genau in derselben Weise durch wie die erste, indem man kurz zuvor mit dem Thermometer das Wasser nochmals durcheinander rührt.

Unterdessen wird auch der genaue Barometerstand abgelesen. Aus den gefundenen Daten lässt sich in der unten angegebenen Weise die Analyse berechnen.

Nach Beendigung der Ablesungen wird die Sperrflüssigkeit aus der Bürette entleert. Dabei hängt man die Birne in ein tief gestelltes Gefäß, öffnet den Hahn *H* und giesst durch das Trichterrohr *K* Wasser nach, so dass Bürette und Hahn gut ausgespült werden. Dann füllt

man das Trichterrohr zweimal mit Sperrflüssigkeit, lässt diese durch die Bürette abfließen und achtet darauf, dass die ganze Kugeloberfläche und die ganze Birne damit gespült werden, was man durch gleichzeitiges Drehen der letzteren leicht erreicht.

Nun wird die Birne mit neuer Sperrflüssigkeit gefüllt, durch Heben derselben letztere in das Volumeter getrieben, bis die Kugel und die beiden Hahndurchbohrungen gefüllt sind, und die Flüssigkeit noch einige Millimeter hoch in den Ansätzen von *K* und *C* steht. Der Hahn *H* wird, wenn alles mit Flüssigkeit angefüllt ist, ein- bis zweimal vollständig umgedreht, damit die letzten Spuren von evtl. noch anhaftender Lauge in den Fugen desselben neutralisiert werden. Jedenfalls muss nach Beendigung dieser Operation die Sperrflüssigkeit in diesen engen Hahnteilen noch rot gefärbt sein, ansonst man durch schwaches Senken und Heben der Birne diese Teile mit neuer Sperrflüssigkeit durchspült, wonach, wenn alle Teile damit gefüllt sind, der Hahn geschlossen wird.

Damit ist die Bürette wieder für eine neue Analyse bereit. Auch wenn die Apparatur längere Zeit nicht gebraucht wird, bewahrt man sie in diesem Zustand auf, wobei man sie mit einem Tuch zudeckt. So ist die Bürette stets verwendungsbereit.

#### *Berechnung der Analysen.*

Bei der Berechnung der Analyse aus den in obiger Weise gefundenen Daten sind folgende Momente zu berücksichtigen:

Gesättigte Kochsalzlösung, sowohl als auch die hier als Sperrflüssigkeit verwendete, mit Kochsalz gesättigte Glycerinlösung besitzen, wie ich festgestellt habe, noch ein geringes Lösungsvermögen für Kohlendioxyd, was sich auch in der Weise äussert, dass die aus den gefundenen Daten berechneten Analysen stets ein um einen ganz konstanten Betrag zu niedriges Resultat ergeben. Aus sehr vielen Bestimmungen geht hervor, dass rund  $\frac{1}{2}\%$  des Kohlendioxydvolumens absorbiert wird, woraus sich ergibt, dass zum gefundenen Kohlendioxydvolumen stets  $\frac{1}{2}\%$  zu addieren ist.

Bei den meisten Gasbüretten stimmt die Graduierung nicht absolut genau, und es ist infolgedessen für jede Bürette eine bestimmte und konstante Eichkorrektur zu berücksichtigen, die man, nebenbei bemerkt, bei ungeeichten Büretten sehr leicht bestimmen kann.

Es ergab z. B. eine Bürette beim Auswiegen mit Quecksilber auf Grund der Angaben von *Küster*<sup>1)</sup> vom

Teilstrich	0—5	einen	Inhalt von	5,0713	cm <sup>3</sup>
„	5—10	„	„	5,0565	cm <sup>3</sup>
„	10—15	„	„	5,0625	cm <sup>3</sup>
somit vom	„	0—15	„	15,1903	cm <sup>3</sup>

Ein mittelst dieser Bürette bestimmtes Gasvolumen ist infolgedessen mit dem Mittelwert  $15,1903/15,0$  zu multiplizieren, oder — was

<sup>1)</sup> *F. W. Küster*, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 30. Auflage. Taf. 12 (1925).

einfacher ist — man addiert bei allen Analysen, die man mit dieser Bürette macht, zum Logarithmus des gefundenen Volumens den Logarithmus dieser Eichkorrektur (in diesem Fall 00548).

Schliesslich muss bei der Berechnung des Analysenwertes noch eine Temperaturkorrektur berücksichtigt werden, falls bei der zweiten Ablesung an der Bürette die Temperatur seit der ersten sich geändert hat; die Änderung ist jedoch selten grösser als  $0,2^{\circ}$  bis  $0,3^{\circ}$ . Die Korrektur beträgt abgerundet  $0,03 \text{ cm}^3$  für  $0,1^{\circ}$ , d. h. wenn die Temperatur von der ersten bis zur zweiten Ablesung um  $0,1^{\circ}$  gestiegen ist, so ist von der zweiten Ablesungszahl  $0,03$  zu subtrahieren, umgekehrt, wenn die Temperatur gesunken ist,  $0,03$  zu addieren.

Im übrigen berechnen sich die Analysenresultate unter Anwendung der beigegebenen Faktorentabelle<sup>1)</sup>. Sie enthält die Logarithmen der Reduktionsfaktoren, umgerechnet auf mgr Kohlenstoff, wobei eine Wasserdampftension, welche über gesättigter Kochsalzlösung gemessen 80% der Sättigung über Wasser beträgt, zugrunde gelegt ist. Die Zahlen sind unter Berücksichtigung der Küster'schen<sup>2)</sup> Angaben berechnet worden. Berl<sup>3)</sup> hat zu diesem Zwecke eine Fluchtlinien-Tafel ausgearbeitet; die Verwendung einer Faktorentabelle scheint mir aber für wissenschaftliche Zwecke exakter zu sein.

Man legt der Berechnung den Faktor zugrunde, der der Temperatur der ersten Ablesung entspricht, wobei angenommen werden darf, dass sich der Druck zwischen der ersten und zweiten Ablesung nicht wesentlich ändert.

Es möge als Beispiel die Berechnung einer Analyse folgen:

Einwage: 6,600 mgr Subst. (F)			
1. Ablesung $17,70^{\circ}$	14,160 (725,5 mm)	Faktor	67687 ( $17,70^{\circ}$ , 725,5 mm)
2. Ablesung $17,85^{\circ}$	3,860	Eichkorr.	00548
Temperaturkorrekt.	0,045	Log. (A)	01690
	3,815		69925
Somit abgel. $\text{CO}_2$ Vol.	10,345	Log. (E)	81954
$\frac{1}{2}\%$	0,052		87971 entspr.
Folglich	10,397 (A)		<b>75,81% C.</b>

Bei der Publikation derartiger Analysenresultate darf natürlich nicht das gefundene Volumen (A) als das der Berechnung zugrunde gelegte angegeben werden, sondern dasjenige, das die Eichkorrektur in sich schliesst, somit in diesem Fall

Log. (A)	01690
Log. Eichkorr.	00548
	02238 entspr. $10,53 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$

<sup>1)</sup> Sonderabdrucke der Faktorentabelle auf stärkerem Papier sind bei *Georg & Co.* Freiestrasse 10, Basel, zum Preise von 50 Rappen käuflich.

<sup>2)</sup> loc. cit. Tab. 6, 8.

<sup>3)</sup> B. 59, 895 (1926).

Substanz	mgr	cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	t°, p mm	mgr H <sub>2</sub> O	Gef. C %	Ber. C %	Gef. H %	Ber. H %
Zimtsäure . . . . .	7,165	10,859	16,20 730	3,505	72,96	72,94	5,47	5,40
Benzoin . . . . .	6,745	11,104	16,20 730	3,430	79,26	79,24	5,69	5,66
Diphenyl . . . . .	6,180	12,214	19,70 728	—	93,39	93,46	—	—
Azobenzol . . . . .	6,515	10,795	17,60 730	3,380	79,26	79,08	5,81	5,50
Hippursäure . . . . .	7,790	9,903	19,20 728	3,610	60,20	60,31	5,18	5,07
Carbamido-dipropionsäure . . . . .	7,190	7,740	18,85 722	—	50,64	50,77	—	—
Atropin . . . . .	7,350	11,070	17,35 715	—	70,62	70,54	—	—
Styrein . . . . .	6,950	11,165	19,33 723,5	—	75,57	75,41	—	—
Pikrinsäure . . . . .	5,205	3,420	18,40 729	0,930	31,28	31,44	2,09	1,32
m-Dinitrobenzol . . . . .	7,290	6,545	17,40 726	1,855	42,75	42,86	2,84	2,38
Dinitrotoluol . . . . .	8,080	7,859	18,90 726	2,630	46,00	46,16	3,64	3,29
p-Nitrotoluol . . . . .	7,475	9,720	18,80 722	—	61,18	61,27	—	—
Nitro-chlorbenzol . . . . .	7,230	6,932	18,10 726	—	45,51	45,72	—	—
p-Chloranilin . . . . .	6,020	7,165	17,00 725	2,530	56,70	56,47	4,70	4,71
Brombenzoesäure . . . . .	8,140	7,185	18,20 722	2,020	41,65	41,79	2,77	2,51
Sulfonal . . . . .	8,410	6,595	18,40 722	5,380	36,96	36,80	7,15	7,07
Trional . . . . .	7,385	6,208	17,60 722	—	39,77	39,62	—	—
Chinasäurederivat . . . . .	7,640	9,827	18,50 721,5	3,705	60,55	60,62	5,42	5,36
*Substanz I . . . . .	5,910	7,588	16,00 719	—	60,90	60,89	—	—
*Substanz II . . . . .	7,387	11,364	18,25 717,5	—	72,10	71,86	—	—
*Substanz III . . . . .	7,360	11,583	19,00 720	—	73,76	73,69	—	—

\* Die unter Ber. angegebenen Werte sind bei der Verbrennung mittelst Absorptionsröhrchen erhalten worden.

Die Zusammenstellung der Beleganalysen<sup>1)</sup> hier links auf Seite 460 zeigt die Anwendbarkeit dieser Methode. Trotzdem die Methode durch die sehr ausführliche Beschreibung vielleicht kompliziert erscheinen mag, ist das bei der praktischen Durchführung nicht der Fall.

Sie ist eine empirische Methode, wie die volumetrische Stickstoffbestimmung; man muss sich infolgedessen genau an die obigen Angaben halten. Es ist empfehlenswert, nach der Aufstellung einer neuen Apparatur sich stets durch Verbrennung einer sicher reinen und bekannten Substanz, die man auch für evtl. spätere Kontrollanalysen aufbewahrt, der Richtigkeit der Analysen zu versichern.

Bei der Ausführung der Methode ist hauptsächlich darauf zu achten, dass die Kugel nicht vorzeitig und unnötig mit Sauerstoff angefüllt wird und dass die entsprechenden Hahnverbindungen richtig gestellt werden.

Die volumetrische Mikrokohlenstoffbestimmung zeichnet sich durch die geringe Gesamtdauer der Analyse aus, indem durchschnittlich dazu nicht mehr als  $1\frac{1}{4}$  Stunde gebraucht wird, wobei eine halbe Stunde auf das Stehenlassen der Bürette entfällt; jedoch ist nicht darnach getrachtet worden, sie möglichst als „Schnellmethode“ auszubilden.

Sie besitzt ferner den Vorteil, dass Halogen und Schwefel enthaltende Verbindungen, sowie insbesondere Nitrokörper, wie bereits *Berl* auch gefunden hat, direkt richtige Kohlenstoffwerte ergeben, was bei der Absorption des Kohlendioxyds mit Natronkalkröhrchen ohne Anwendung der Bleisuperoxyd-Granate nicht der Fall ist. Dagegen fallen die Wasserstoffwerte bei den stark nitrierten Verbindungen zu hoch aus (vergl. Pikrinsäure), was aber weniger von Bedeutung ist, da man in den meisten Fällen bei derartigen Substanzen sich mit der Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung begnügen dürfte.

Die Ausarbeitung dieser Methode wurde durch Mittel der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

<sup>1)</sup> Von Herrn *G. Wolf* ausgeführt, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^{\circ}$	$p = 680$	681	682	683	684
10	66300	66365	66429	66493	66558
11	66118	66183	66247	66311	66376
12	65929	65994	66058	66122	66187
13	65740	65805	65869	65933	65998
14	65547	65612	65677	65742	65806
15	65354	65418	65483	65548	65613
16	65162	65226	65291	65356	65421
17	64965	65029	65094	65159	65224
18	64763	64827	64892	64957	65022
19	64562	64626	64691	64756	64821
20	64361	64425	64490	64555	64620
21	64151	64215	64280	64345	64410
22	63945	64009	64074	64139	64204
23	63731	63795	63860	63925	63990
24	63517	63581	63646	63711	63776
$t^{\circ}$	$p = 685$	686	687	688	689
10	66622	66686	66750	66814	66878
11	66440	66504	66568	66632	66696
12	66251	66315	66379	66443	66507
13	66062	66126	66190	66254	66319
14	65870	65935	65999	66063	66127
15	65677	65741	65805	65870	65934
16	65485	65549	65613	65678	65742
17	65289	65353	65417	65482	65546
18	65087	65152	65216	65281	65345
19	64886	64951	65016	65081	65145
20	64685	64750	64815	64879	64943
21	64475	64540	64605	64670	64734
22	64269	64334	64399	64464	64529
23	64055	64120	64185	64250	64315
24	63841	63906	63971	64036	64101

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>p</i> = 690	691	692	693	694
10	66941	67005	67069	67132	67195
11	66759	66823	66887	66950	67013
12	66570	66634	66698	66761	66824
13	66382	66446	66510	66573	66636
14	66190	66254	66319	66382	66445
15	65997	66061	66126	66189	66252
16	65805	65869	65934	65997	66060
17	65609	65673	65738	65801	65864
18	65408	65472	65537	65600	65663
19	65208	65272	65337	65400	65463
20	65006	65070	65135	65198	65261
21	64797	64861	64926	64989	65052
22	64593	64657	64722	64785	64848
23	64380	64444	64508	64572	64635
24	64166	64231	64295	64359	64422
<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>p</i> = 695	696	697	698	699
10	67259	67322	67385	67447	67510
11	67077	67140	67203	67265	67328
12	66888	66952	67015	67077	67140
13	66700	66763	66826	66890	66952
14	66509	66572	66635	66698	66761
15	66316	66379	66443	66505	66568
16	66124	66187	66251	66313	66376
17	65928	65992	66056	66118	66181
18	65727	65792	65856	65918	65981
19	65527	65592	65656	65718	65781
20	65325	65390	65454	65516	65580
21	65116	65181	65245	65307	65371
22	64912	64977	65041	65103	65167
23	64699	64764	64828	64890	64954
24	64486	64551	64615	64677	64741

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf  $\text{mgr C}$   
für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^\circ$	$p = 700$	701	702	703	704
10	67573	67636	67698	67761	67823
11	67391	67454	67517	67580	67642
12	67203	67266	67329	67392	67454
13	67015	67078	67141	67204	67266
14	66824	66887	66950	67013	67076
15	66631	66695	66758	66821	66883
16	66439	66504	66567	66630	66692
17	66244	66309	66372	66435	66497
18	66044	66109	66172	66235	66297
19	65845	65910	65973	66034	66098
20	65644	65709	65772	65834	65897
21	65435	65500	65564	65626	65689
22	65231	65296	65360	65423	65486
23	65018	65083	65148	65211	65274
24	64805	64870	64935	64999	65062
$t^\circ$	$p = 705$	706	707	708	709
10	67886	67948	68010	68072	68134
11	67705	67767	67829	67891	67953
12	67517	67579	67641	67703	67766
13	67329	67392	67454	67517	67579
14	67139	67201	67263	67325	67387
15	66947	67009	67071	67133	67195
16	66756	66818	66880	66942	67004
17	66561	66623	66685	66747	66809
18	66361	66423	66485	66547	66609
19	66162	66224	66286	66348	66410
20	65961	66023	66085	66147	66209
21	65753	65815	65877	65939	66001
22	65550	65612	65674	65736	65798
23	65338	65400	65462	65524	65586
24	65126	65188	65250	65312	65374

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^0$	$p = 710$	711	712	713	714
10	68196	68258	68320	68381	68442
11	68015	68077	68139	68200	68262
12	67828	67890	67952	68013	68074
13	67640	67702	67764	67825	67887
14	67450	67512	67574	67635	67696
15	67258	67320	67382	67443	67505
16	67067	67129	67191	67252	67314
17	66873	66935	66997	67058	67120
18	66674	66736	66798	66859	66921
19	66475	66537	66599	66660	66723
20	66274	66337	66399	66460	66523
21	66066	66129	66191	66252	66315
22	65863	65926	65988	66049	66112
23	65651	65714	65776	65838	65901
24	65439	65502	65564	65626	65690
$t^0$	$p = 715$	716	717	718	719
10	68503	68564	68625	68687	68748
11	68323	68384	68445	68507	68568
12	68135	68195	68257	68319	68380
13	67948	68008	68070	68132	68193
14	67757	67817	67880	67942	68003
15	67566	67626	67688	67751	67812
16	67375	67435	67497	67560	67621
17	67181	67241	67303	67366	67427
18	66982	67042	67104	67167	67228
19	66784	66844	66906	66969	67030
20	66584	66644	66706	66769	66830
21	66377	66437	66499	66562	66623
22	66174	66235	66297	66360	66421
23	65963	66024	66086	66149	66210
24	65752	65813	65875	65938	65999

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^{\circ}$	$p = 720$	721	722	723	724
10	68809	68870	68931	68992	69052
11	68629	68690	68751	68812	68872
12	68441	68502	68563	68625	68685
13	68254	68315	68377	68438	68498
14	68064	68125	68186	68248	68308
15	67873	67934	67996	68057	68117
16	67682	67744	67806	67867	67927
17	67488	67550	67612	67673	67734
18	67289	67351	67413	67474	67536
19	67091	67153	67215	67276	67338
20	66891	66953	67015	67077	67139
21	66684	66746	66808	66870	66932
22	66482	66544	66606	66668	66730
23	66271	66333	66395	66457	66520
24	66060	66122	66184	66246	66309
$t^{\circ}$	$p = 725$	726	727	728	729
10	69113	69173	69234	69294	69355
11	68933	68993	69054	69114	69175
12	68746	68806	68867	68927	68988
13	68559	68619	68680	68740	68801
14	68369	68429	68490	68550	68612
15	68178	68238	68300	68360	68421
16	67988	68048	68110	68170	68231
17	67795	67855	67917	67977	68038
18	67597	67657	67719	67779	67840
19	67399	67459	67522	67582	67643
20	67200	67260	67323	67383	67444
21	66993	67053	67116	67177	67238
22	66791	66851	66914	66975	67037
23	66581	66641	66704	66765	66827
24	66371	66431	66494	66555	66617

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^0$	$p = 730$	731	732	733	734
10	69416	69476	69536	69596	69656
11	69235	69296	69356	69416	69476
12	69048	69109	69169	69229	69289
13	68861	68923	68983	69043	69103
14	68672	68733	68793	68853	68913
15	68481	68542	68603	68663	68723
16	68291	68352	68413	68473	68533
17	68098	68159	68220	68280	68340
18	67900	67961	68022	68082	68142
19	67703	67764	67825	67885	67945
20	67504	67565	67626	67686	67747
21	67298	67359	67420	67480	67541
22	67097	67158	67219	67279	67340
23	66887	66948	67009	67069	67130
24	66677	66738	66799	66859	66920
$t^0$	$p = 735$	736	737	738	739
10	69715	69775	69835	69894	69954
11	69535	69595	69655	69714	69774
12	69348	69408	69469	69528	69588
13	69162	69222	69282	69341	69402
14	68972	69033	69093	69152	69212
15	68782	68843	68903	68962	69022
16	68592	68653	68713	68772	68832
17	68399	68460	68520	68580	68640
18	68201	68262	68322	68383	68443
19	68004	68065	68125	68186	68246
20	67806	67867	67927	67988	68048
21	67600	67661	67721	67782	67842
22	67399	67460	67520	67581	67641
23	67190	67251	67311	67372	67432
24	66980	67042	67102	67163	67223

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^{\circ}$	$p = 740$	741	742	743	744
10	70013	70072	70132	70191	70250
11	69833	69892	69952	70011	70070
12	69647	69706	69766	69825	69884
13	69461	69520	69580	69639	69698
14	69271	69330	69391	69450	69509
15	69082	69141	69201	69260	69320
16	68892	68952	69012	69071	69131
17	68700	68760	68820	68879	68939
18	68503	68563	68623	68682	68742
19	68306	68367	68427	68486	68546
20	68108	68169	68229	68288	68348
21	67902	67964	68024	68083	68143
22	67701	67763	67824	67883	67943
23	67492	67554	67615	67674	67734
24	67283	67345	67406	67465	67525
$t^{\circ}$	$p = 745$	746	747	748	749
10	70309	70368	70426	70484	70543
11	70129	70188	70247	70305	70364
12	69943	70002	70060	70118	70177
13	69757	69816	69875	69933	69992
14	69568	69627	69685	69744	69803
15	69379	69438	69496	69555	69614
16	69190	69249	69307	69366	69425
17	68998	69057	69115	69174	69233
18	68801	68860	68918	68977	69036
19	68605	68664	68724	68781	68840
20	68407	68467	68527	68584	68643
21	68202	68262	68322	68379	68438
22	68002	68062	68122	68179	68238
23	67793	67853	67914	67971	68030
24	67584	67644	67705	67763	67822

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^0$	$p = 750$	751	752	753	754
10	70601	70660	70718	70776	70834
11	70422	70481	70539	70597	70655
12	70235	70295	70353	70411	70469
13	70050	70109	70167	70225	70283
14	69861	69920	69978	70036	70095
15	69671	69731	69790	69848	69906
16	69482	69542	69601	69659	69717
17	69290	69350	69410	69468	69526
18	69093	69153	69214	69272	69330
19	68897	68957	69018	69076	69134
20	68700	68760	68821	68879	68937
21	68495	68555	68616	68674	68743
22	68295	68355	68416	68474	68543
23	68887	68147	68208	68266	68335
24	67879	67939	68000	68058	68127
$t^0$	$p = 755$	756	757	758	759
10	70892	70950	71008	71066	71124
11	70713	70765	70829	70887	70945
12	70527	70585	70643	70701	70759
13	70342	70400	70458	70516	70574
14	70153	70211	70269	70327	70385
15	69964	70023	70081	70139	70197
16	69775	69834	69892	69950	70008
17	69584	69642	69701	69759	69817
18	69388	69446	69505	69563	69621
19	69193	69251	69310	69368	69426
20	68996	69054	69113	69172	69230
21	68792	68850	68909	68968	69026
22	68593	68651	68710	68769	68827
23	68385	68443	68502	68562	68620
24	68177	68235	68294	68354	68413

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^0$	$p = 760$	761	762	763	764
10	71182	71239	71297	71355	71412
11	71003	71050	71118	71176	71232
12	70817	70874	70932	70990	71047
13	70632	70689	70747	70805	70862
14	70444	70501	70559	70617	70674
15	70256	70313	70371	70429	70486
16	70067	70125	70183	70241	70298
17	69876	69934	69992	70050	70107
18	69680	69738	69796	69854	69911
19	69485	69543	69601	69659	69716
20	69289	69347	69405	69463	69520
21	69085	69143	69201	69259	69316
22	68886	68944	69002	69060	69117
23	68679	68737	68795	68853	68910
24	68472	68530	68588	68646	68703
$t^0$	$p = 765$	766	767	768	769
10	71470	71527	71584	71641	71698
11	71291	71348	71405	71462	71519
12	71106	71163	71220	71277	71334
13	70921	70978	71035	71092	71149
14	70732	70789	70847	70904	70961
15	70545	70602	70659	70716	70774
16	70357	70414	70471	70528	70586
17	70166	70224	70281	70338	70396
18	69970	70029	70086	70143	70201
19	69775	69834	69891	69949	70007
20	69579	69638	69695	69753	69811
21	69375	69434	69492	69550	69608
22	69176	69235	69293	69352	69410
23	68970	69028	69086	69145	69203
24	68763	68821	68879	68938	68996

**Logarithmen der Reduktionsfaktoren zur Umrechnung von  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$  auf mgr C für die volumetrische Kohlenstoff-Bestimmungsmethode.**

$t^0$	$p = 770$	771	772	773	774
10	71755	71812	71869	71926	71983
11	71576	71633	71690	71747	71804
12	71391	71448	71505	71562	71619
13	71206	71263	71320	71378	71435
14	71018	71075	71132	71189	71247
15	70831	70898	70945	71003	71060
16	70643	70710	70757	70815	70872
17	70453	70520	70567	70625	70681
18	70258	70325	70372	70430	70486
19	70064	70131	70178	70236	70292
20	69869	69936	69983	70041	70097
21	69666	69733	69780	69838	69894
22	69468	69535	69582	69640	69696
23	69262	69329	69376	69434	69490
24	69055	69123	69170	69228	69284
$t^0$	$p = 775$	776	777	778	779
10	72040	72096	72152	72208	72264
11	71861	71917	71973	72029	72085
12	71676	71732	71788	71844	71900
13	71492	71548	71604	71660	71716
14	71304	71360	71416	71472	71528
15	71117	71173	71230	71288	71342
16	70929	70985	71042	71100	71154
17	70738	70795	70852	70910	70964
18	70543	70600	70657	70715	70769
19	70349	70406	70463	70521	70575
20	70154	70211	70268	70326	70380
21	69950	70008	70065	70123	70177
22	69752	69810	69867	69925	69979
23	69546	69604	69661	69719	69773
24	69340	69398	69456	69513	69567

## Hydrokaffeesäure, ein Bestandteil der Sporen von *Lycopodium clavatum*

von Fritz Zetzsche und Karl Huggler.

(25. V. 27.)

Bei der Untersuchung der Sporen von *Lycopodium clavatum*, die wir im Hinblick auf das Pollenin<sup>1)</sup> zur Erweiterung der Untersuchungen des einen von uns über verkorkte Membranen<sup>2)</sup> unternahmen, stiessen wir auf ein Nebenprodukt, das auf Grund seiner Ferrichlorid- und anderer Reaktionen von *Langer*<sup>3)</sup> als Protocatechusäure angesprochen war. Er unterwarf mit Äther und Chloroform extrahierte Sporen der Kalischmelze und erhielt so geringe Mengen zu Büscheln angeordneter, nadelförmiger Krystalle, dass auf eine nähere Charakterisierung verzichtet werden musste.

Wir erhielten das erste Mal grössere Mengen dieser Substanz ebenfalls durch milde Kalischmelze mit Eisessig erschöpfend ausgezogener Sporen. Die nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Äther ausgezogene Substanz stellte ein dunkles Öl dar, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Das Rohprodukt betrug 12% der extrahierten Sporen oder 5% der Handelsware. Zum Umkrystallisieren eignete sich am besten siedendes Xylol, aus dem beim Abkühlen sofort hübsche, derbe Krystalle fast analysenreiner Substanz erhalten wurden, die nach Analyse und Eigenschaften auf die Hydrokaffeesäure =  $\beta$ -(3,4-Dioxy-phenyl-)propionsäure hinwiesen. Bequemer erhält man diese durch Extraktion der Handelsware mit n. Alkalilauge auf die w. u. beschriebene Weise. Wir erhielten so bei einem quantitativen Versuch an Rohprodukt 4,65% der Handelsware oder 5,03% der asche- und wasserfreien Sporen. An reiner Substanz wurde durch Umkrystallisation aus Xylol 2,9 bzw. 3,1% erhalten. Den Konstitutionsbeweis haben wir durch Methylieren zur Dimethyl-hydrokaffeesäure, die seinerzeit von *Tiemann* und *Nagai*<sup>4)</sup> durch Reduktion der Dimethylkaffeesäure dargestellt wurde, und Oxydation derselben zur Veratrumsäure geführt.

In der Natur wurde die Hydrokaffeesäure bisher nur einmal durch *Lippmann*<sup>5)</sup> gefunden, der sie in den im Herbst gesammelten Zuckerrübenblättern feststellte. Wahrscheinlich ist sie aber weiter verbreitet, als man zur Zeit annimmt, da die üblichen qualitativen Reaktionen mit denen der Protocatechusäure fast identisch sind, so dass die für diese

<sup>1)</sup> Ausführliche Mitteilung erfolgt bald.

<sup>2)</sup> 1. Mitteilung siehe *F. Zetzsche* und *G. Rosenthal*, *Helv.* **10**, 346 (1927).

<sup>3)</sup> Über Bestandteile der *Lycopodium*sporen. Diss. Erlangen 1889.

<sup>4)</sup> *B.* **11**, 653 (1878).

<sup>5)</sup> *B.* **25**, 3229 (1892).

nur auf Grund qualitativer Reaktionen angegebenen Vorkommen mit Vorsicht zu verwerten sind. Da nach heutiger Ansicht die Kaffeesäure weitverbreitet ist, so wird man auch mit dem Vorkommen ihres Reduktionsproduktes zu rechnen haben.

Wir haben noch versucht, Klarheit darüber zu gewinnen, ob die Hydrokaffeesäure in den Sporen frei, als Depsid, in gebundener aber löslicher Form oder gebunden in unlöslicher Form vorliegt. Da man sie aber durch langwährende Extraktion mit Wasser, Alkohol oder Eisessig aus den Sporen nicht erhält, obwohl dabei die extrahierbaren Bestandteile wie Zucker, Öle und Fettsäuren entfernt werden, muss sie in unlöslicher, aber verseifbarer Form vorliegen. Dass zumindest ihre Hydroxylgruppen in den Sporen wenigstens teilweise frei vorliegen, geht aus der Ferrichloridreaktion derselben hervor. Erwärmt man nämlich diese mit alkoholischem Ferrichlorid — wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen führen das Eisenion nicht durch die Membran und geben infolgedessen keine Reaktion — so färben sich die Sporen blaugrün. Auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zu den abfiltrierten und mit Alkohol ausgewaschenen Sporen geht die Farbe in Rot bzw. Violett über. Unter dem Mikroskop erweist sich die ganze Zelle gleichmässig, aber schwach gefärbt.

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung der Hydrokaffeesäure aus den Sporen.*

Zur Gewinnung der Hydrokaffeesäure wird die Handelsware mit der zehnfachen Menge n. Alkalilauge 8 Stunden gekocht, abfiltriert und die Operation mit der fünffachen Menge Lauge wiederholt. Die Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert und mit Äther — am besten im Perforator — extrahiert. Der Äther wird abdestilliert und der hauptsächlich aus Lycopodiumöl bestehende Rückstand mit Wasser versetzt und durch Ausschütteln mit Chloroform oder Petroläther von diesem befreit. Der wässrigen Lösung wird die Hydrokaffeesäure nun mit Äther entzogen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird dieser abdestilliert. Es bleibt ein klares bräunliches Öl, das bald zu rosettenartig angeordneten Nadeln erstarrt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 5% der Handelsware. Das Rohprodukt wird nun wiederholt mit viel Xylol im Sieden erhalten, das Xylol heiss dekantiert und nach Zusatz von Tierkohle nach erneutem längeren Sieden schnell filtriert und der Krystallisation überlassen. Die Säure scheidet sich bald in derben, spröden, schwach gelben, zu Krusten vereinigten, federartigen Krystallen ab. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt gegen 3% der Handelsware. Der Rückstand der Xylolextraktionen ist eine harzige, braune Masse. Zur Analyse wird nochmals aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält dann farblose bei 139° schmelzende

Hydrokaffeesäure. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Äther und Eisessig, selbst in der Siedehitze sehr wenig löslich in Benzol, Toluol und Xylol, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

0,1615 gr Subst. gaben 0,3523 gr CO<sub>2</sub> und 0,0802 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (182) Ber. C 59,33 H 5,53%  
 Gef. „ 59,51 „ 5,56%

*Dimethyl-hydrokaffeesäure.*

3 gr Hydrokaffeesäure wurden in viel 40-proz. Kalilauge gelöst und darauf wurde solange unter kräftigem Schütteln Dimethylsulfat anteilsweise zugegeben, bis eine Probe des Methylierungsgemisches mit Ferrichloridlösung keine Grünfärbung gab. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Die farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen wurden zuerst über Phosphorpentoxyd getrocknet, dann im Trockenschrank bei 70° vom Krystallwasser befreit und zeigten den in der Literatur angegebenen Smp. von 97°.

0,1165 gr Subst. gaben 0,2689 gr CO<sub>2</sub> und 0,0689 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (210) Ber. C 62,83 H 6,71%  
 Gef. „ 62,97 „ 6,62%

*Veratrumsäure aus Dimethyl-hydrokaffeesäure.*

2 gr Dimethyl-hydrokaffeesäure wurden in Kalilauge gelöst und mit einer Kaliumpermanganatlösung in der Siedehitze versetzt, bis die rote Farbe derselben bestehen blieb. Das überschüssige Permanganat wurde durch Alkohol reduziert und vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Das Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Essigester ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen desselben verbleibende Rückstand erstarrte beim Abkühlen und wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Der erhaltene Körper schmolz bei 179—180°. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Veratrumsäure vom Smp. 179,5—181° ergab keine Depression.

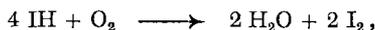
Bern, Institut für organische Chemie.

## Cinétique de l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène libre dans l'obscurité et sous l'action de la lumière<sup>1)</sup>.

par A. Berthoud et G. Nicolet.

(29. V. 27.)

La cinétique de cette réaction:



a déjà fait l'objet de plusieurs recherches expérimentales.

*Plotnikow*<sup>2)</sup> qui a opéré avec des solutions d'iodure de potassium additionnées d'acide chlorhydrique et traversées par un courant d'oxygène est arrivé à la conclusion que la vitesse de la réaction, dans l'obscurité, est exprimée par l'égalité:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{ClH}]^{1/2}[\text{IK}]^{2/3}[\text{O}_2]$$

D'après *Plotnikow*, cette relation s'appliquerait aussi à la réaction photochimique dont la vitesse serait en outre proportionnelle à l'intensité lumineuse.

Nous aurons dans la suite à mentionner d'autres résultats obtenus par *Plotnikow* et son élève *N. von Strachow*, ainsi que par *M. Padoa* et Mlle. *N. Vita*.

Les recherches de *Winther*<sup>3)</sup>, effectuées avec beaucoup de soin, ont donné des résultats différents de ceux de *Plotnikow*. D'après ces mesures, la vitesse de la réaction obscure croît avec la concentration de l'iode suivant la relation:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1 + k_2[\text{I}_2]$$

*Winther* en a conclu que deux réactions s'effectuent simultanément et que dans l'une, ce sont les ions I' qui sont oxydés, tandis que dans l'autre ce sont les ions I<sub>3</sub>'. Les coefficients  $k_1$  et  $k_2$  dépendent des concentrations de IK, ClH et O<sub>2</sub> et seraient donnés par les égalités

$$k_1 = 2,86 [\text{ClH}][\text{IK}]^2 [\text{O}_2]^{0,75} \cdot 10^{-4,53} [\text{IK}]^{1/3}$$

$$k_2 = 228 [\text{ClH}]^{1/2} [\text{IK}]^4 [\text{O}_2]^{0,75} \cdot 10^{-3,17} [\text{IK}]^{1/3}$$

Pour la réaction photochimique, *Winther* a cru constater que si on fait croître l'intensité lumineuse, la vitesse augmente d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement et finit par décroître après avoir passé par un maximum. D'autre part, l'influence des concentrations [IK], [ClH] et [O<sub>2</sub>] serait exprimée par un facteur égal à:

$$K = 1,52 \cdot 10^8 [\text{ClH}]^{1/2} [\text{IK}]^4 [\text{O}_2]^{0,75} \cdot 10^{-4,53} [\text{IK}]^{1/3}$$

<sup>1)</sup> Ces recherches feront l'objet d'un mémoire plus détaillé qui paraîtra dans le Journal de Chimie physique.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. Photochemie, p. 210, 298 et 388 (1920); Z. physikal. Ch. **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); **111**, 171 (1924).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **108**, 236 (1924); **113**, 275 (1926).

Quant à l'influence de la concentration de l'iode, elle ne ressort pas nettement des mesures qui ont été effectuées avec des solutions contenant de l'iode dès le début et qui absorbaient à peu près totalement la lumière incidente (lumière monochromatique de longueur d'onde allant de 436 à 254  $m\mu$ ).

*Winther* a tenté d'expliquer ses résultats en supposant en particulier que la lumière absorbée par les ions  $I_3'$  qui se trouvent dans un état énergétique suffisamment élevé se transmet (par radiations secondaires de courtes longueurs d'onde), aux ions  $I'$  et les rend actifs. Nous ne discuterons pas ces hypothèses, car il nous paraît évident qu'en présence des faits que nous avons établis, elles ne peuvent être maintenues.

Les mesures de *Winther* n'ont pas une précision suffisante pour qu'on puisse conclure certainement que la vitesse passe par un maximum quand l'intensité lumineuse va en croissant. Les points expérimentaux qui ont servi à tracer la courbe des variations de la vitesse en fonction de  $I_0$  (page 257), forment un essaim très dispersé. Ces points se groupent tout aussi bien de part et d'autre d'un arc de parabole figurant une variation de la vitesse proportionnelle à la racine carrée de l'intensité.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre l'étude expérimentale de cette réaction afin de voir en particulier si l'action sensibilisatrice de l'iode ne doit pas être attribuée, comme celle du brome dans la photolyse du dérivé dibromé du nitrile de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique<sup>1)</sup>, à une dissociation de ses molécules. Nous avons étudié la réaction dans l'obscurité et sous l'action de la lumière.

#### MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Les expériences ont porté toutes sur des solutions d'iodure de potassium et d'acide sulfurique. La quantité d'iode libéré dans chaque série de mesures était suffisamment faible et les concentrations des ions  $I'$  et  $H'$  assez élevées pour qu'on puisse considérer celles-ci comme invariables pendant le cours de la réaction.

La solution étudiée était contenue, pour les mesures à l'obscurité, dans des flacons à trois tubulures entourés de drap noir et, pour les réactions à la lumière, dans des cuves à faces parallèles. L'air ou l'oxygène était amené par un tube plongeant dans la solution et muni latéralement, vers son extrémité, d'une petite ouverture. L'air était prélevé au dehors et l'oxygène préparé par décomposition de chlorate de potassium et abandonné pendant 48 heures dans un gazomètre avant emploi. Nous avons pu constater que la quantité d'iode entraîné par le courant gazeux est nulle ou tout à fait négligeable.

Les cuves étaient placées dans un thermostat, comme dans nos expériences sur la réaction entre le brome et le nitrile de l'acide

<sup>1)</sup> *Berthoud et Nicolet, Helv. 10, 417 (1927).*

$\alpha$ -phénylcinnamique. Nous avons employé, comme source lumineuse, une lampe *Philips* de 1500 ou de 4000 bougies. La plupart des expériences ont été faites en lumière rouge, avec un filtre constitué par une solution d'iode 0,1-n., contenue dans une cuve ayant un centimètre d'épaisseur. Nous étions sûrs ainsi de ne laisser passer que les rayons dont l'absorption par l'iode est faible et, par conséquent, sensiblement proportionnelle à la concentration de cet élément. Quelques mesures ont été faites en lumière bleue, fortement absorbée, avec une solution de sulfate de cuivre et de violet cristallisé, comme filtre.

La marche de la réaction a été suivie par titrages par le thiosulfate.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

### I. Réaction thermique.

Nos résultats relatifs à la réaction obscure diffèrent de ceux de *Winther*, spécialement en ce qui concerne l'influence de l'iode. Les variations de la vitesse en fonction de la concentration de cet élément sont exprimées de manière très satisfaisante par l'égalité:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2 x^{1/2} \quad (1)$$

où  $x$  représente la concentration de l'iode. Les coefficients  $k_1$  et  $k_2$  dépendent comme nous le verrons des concentrations de IK,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

Cette égalité (1) peut être intégrée, mais donne une relation complexe qui ne se prête pas au calcul des „constantes“  $k_1$  et  $k_2$ . Pour les déterminer, nous avons cherché par tâtonnement la valeur qu'il faut donner à  $k_1$  pour que  $k_2$  reste constant dans une série de mesures. La valeur de  $k_1$  étant ainsi fixée, il est facile de trouver celle de  $k_2$ . Par intégration de l'expression:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x^{1/2}$$

on obtient:

$$k_2 = \frac{2}{t_2 - t_1} (x_2^{1/2} - x_1^{1/2}) \quad (2)$$

Cette formule ne donne pas des valeurs de  $k_2$  satisfaisant à l'égalité (1) puisque  $k_1$  a été omis. Pour en tenir compte, il suffit de retrancher de  $x_2$  le terme  $k_1(t_2 - t_1)$  correspondant à la quantité d'iode libéré pendant le temps  $t_2 - t_1$  par la réaction de vitesse constante  $k_1$  et de remplacer dans l'égalité précédente  $x_2$  par la différence  $x_2'$  ainsi trouvée.

Ce mode de calcul, sans être tout à fait rigoureux, est cependant suffisamment précis, car le terme  $k_1(t_2 - t_1)$  est petit par rapport à  $x_2 - x_1$  dès que la concentration de l'iode n'est pas très faible.

Nous donnons dans le tableau I les résultats de deux de nos séries de mesures. Les valeurs attribuées à  $k_1$  sont indiquées en-tête. Les concentrations de l'iode  $x$  sont exprimées en milli-équivalents par litre.

**Tableau I.**  
Réaction thermique. IK n., air, temp. 25°.

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., $k_1 = 0,00050$				SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5-n., $k_1 = 0,00050$			
Temps (heures)	$x$	$x - k_1 \Delta t$	$k_2 \cdot 10^5$	Temps (heures)	$x$	$x - k_1 \Delta t$	$k_2 \cdot 10^5$
12	1,19	0,83	151	12	0,40	0,04	69
24	3,07	2,71	150	36	1,49	1,27	65
30	4,27	4,09	149	60	4,26	3,54	77
48	8,78	8,24	144	84	7,22	6,86	72
54	10,55	10,37	142	96	9,05	8,69	72
60	12,47	12,29	141	108	11,05	10,69	74
72	16,67	16,31	147	120	13,27	12,91	69
75	17,83	17,74	146	132	15,59	15,13	73
78	19,05	18,96		150	19,37	18,83	70
				156	20,66	20,48	
Moyenne			147	Moyenne			72

On voit que les valeurs de  $k_2$  restent sensiblement constantes pendant le cours de la réaction.

Il y a donc lieu d'admettre avec *Winther* l'existence de deux réactions simultanées, l'une indépendante de l'iode, l'autre accélérée par cet élément. Toutefois la vitesse de cette dernière n'est pas proportionnelle à la concentration de l'iode, mais à sa racine carrée.

Nous avons groupé dans les tableaux II et III les constantes obtenues dans quelques-unes de nos séries de mesures, de manière à mettre en évidence l'influence de la température et des concentrations des substances qui interviennent dans le phénomène. L'examen de ces tableaux conduit aux conclusions suivantes.

Le coefficient  $k_2$  varie proportionnellement à la concentration de l'oxygène et à la racine carrée de celle de l'acide.

Quand la concentration de l'iode augmente, la vitesse croît d'abord rapidement, puis plus lentement.

Le coefficient thermique de la réaction catalysée est égal à 1,9 environ.

La „constante“  $k_1$  qui n'est guère qu'un terme correctif, ne peut être déterminée exactement. Ses variations en fonction de la température et des concentrations sont donc incertaines et il n'en sera pas question ici.

Tableau II.

Influence de [IK]			Influence de [SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]			Influence de [O <sub>2</sub> ]		
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., Oxyg., 15°			IK n., Air, 15°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK 2-n. 15°		
[IK]	$k_2 \cdot 10^5$	Rapports	[SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]	$k_2 \cdot 10^5$	Rapports	—	$k_2 \cdot 10^5$	Rapports
0,5-n	220		0,5-n	39		Oxygène	510	
		1,82			1,33			
n	400		n	52		Air	99	5,1
		1,27			1,45			
2-n	510		2-n	75				
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5-n., Air, 15°			IK n., Air, 25°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5-n., IK n. 15°		
0,5-n	46		0,5	72		Oxygène	220	
		1,63			2,04			
n	75		2-n	147		Air	46	4,8
		1,25						
2-n	99							

Tableau III.

Influence de la température.

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK n., Air			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5-n., IK n., Air		
Temp.	$k_2 \cdot 10^5$	Rapport	Temp.	$k_2 \cdot 10^5$	Rapport
15°	75		15°	39	
		1,9			1,9
25°	147		25°	72	

### II. Réaction photochimique.

La vitesse de la réaction photochimique était, dans toutes nos expériences, au moins dix fois supérieure à celle de la réaction thermique. Cette dernière a été négligée dans nos calculs. Nous verrons dans la partie théorique que cette manière de faire se justifie.

Nous donnerons d'abord les résultats des expériences faites en lumière rouge.

*Action de la lumière rouge* (Faible absorption). La vitesse de l'oxydation sous l'action de la lumière rouge, faiblement absorbée, est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'iode. On voit, en effet, dans le tableau IV où sont consignés les résultats de deux séries de mesures que le coefficient  $k$ , calculé par la formule des réactions semimoléculaires (2), reste sensiblement constant pendant le cours de la réaction. Les valeurs du début sont cependant ordinairement un peu trop fortes, sans que nous puissions en indiquer la cause.

**Tableau IV.**

Lampe de 1500 b. à 20 cm, Lum. rouge, Air					
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5-n., IK n., 25°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK 2-n., 15°		
Temps (minutes)	<i>x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>4</sup>	Temps (minutes)	<i>x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>4</sup>
60	0,22	94	10	0,08	350
180	1,06	86	20	0,21	235
300	2,39	92	40	0,48	243
560	4,39	87	90	1,69	219
480	5,56	90	120	2,65	208
540	6,90	86	150	3,76	206
660	9,86	83	180	5,06	214
720	11,48	95	210	6,60	207
750	12,49		240	8,30	
Moyenne		89	Moyenne		219

Les tableaux V et VI dans lesquels sont rassemblées les constantes moyennes obtenues dans différentes séries de mesures, permettent de se rendre compte de l'influence des concentrations et de la température.

**Tableau V.**

Influence de [IK]			Influence de [SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]			Influence de [O <sub>2</sub> ]		
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., Oxyg., 15°			IK n., Air, 15°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK n., 15°		
[IK]	<i>k</i> · 10 <sup>4</sup>	Rapports	[SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]	<i>k</i> · 10 <sup>4</sup>	Rapports		<i>k</i> · 10 <sup>4</sup>	Rapp.
0,5-n	212	2,92	0,5-n	75	1,84	Oxygène	572	4,45
n	572		2-n	138		Air	138	
2-n	840	1,59						
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., Air, 15°			IK n., Oxygène, 15°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK 0,5-n., 15°		
0,5-n	47	2,70	0,5-n	288	1,99	Oxygène	212	4,50
n	138		2-n	572		Air	47	
2-n	219	1,47						

**Tableau VI.**

	Temp.	$k \cdot 10^4$	Rapports
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK n., Air	15°	138	1,18
” ” ”	25°	162	
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5-n., IK n., Air	15°	75	1,18
” ” ”	25°	89	

On voit que la vitesse de la réaction photochimique, comme celle de la réaction thermique catalysée par l'iode, varie à peu près proportionnellement à la concentration de l'acide et croît, avec celle de l'iodure, d'abord rapidement, puis plus lentement. L'ordre de la réaction relativement à l'oxygène est ici encore voisin de l'unité, quoiqu'un peu inférieur (environ 0,9).

Le coefficient thermique est égal à 1,18.

L'influence de l'intensité lumineuse a été mesurée par la méthode du disque tournant. Les résultats résumés dans le tableau VII montrent que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de I<sub>0</sub>. Les écarts ne dépassent pas les erreurs expérimentales. Pour avoir une très forte intensité lumineuse, nous avons opéré, dans deux séries de mesures, avec la lumière totale ou réduite de moitié d'une lampe de 4000 bougies placée à 30 cm de la cuve, sans filtre. Dans ces expériences en lumière blanche  $k$  n'est plus constant, mais la vitesse est encore proportionnelle à la racine carrée de I<sub>0</sub>.

**Tableau VII.**

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK n., Air, 15°					
Intensité	$k \cdot 10^4$	Rapports	Intensité	$k \cdot 10^4$	Rapports
4000 bougies	180	1,39 1,94 1,38	1500 bougies	114	1,39
$\frac{4000}{2}$ ”	129		$\frac{1500}{2}$ ”	82	
$\frac{4000}{4}$ ”	93				

L'existence du maximum de vitesse indiqué par *Winther* n'a donc pas été confirmée.

Ajoutons que si la vitesse de rotation du disque descend au-dessous d'une certaine limite, la vitesse de la réaction décroît, comme il peut être prévu et tend vers la moitié de la vitesse initiale<sup>1)</sup>. Cette décrois-

<sup>1)</sup> Voir *Berthoud et Bellenot*, J. Chim. phys. **21**, 308 (1924).

sance commence à se manifester nettement quand la durée des interruptions de l'éclairage se rapproche de 0,1 seconde. La durée de l'effet postphotochimique est donc de cet ordre de grandeur.

*Action de la lumière bleue.* D'après les expériences de *N. von Strachow*<sup>1)</sup> la vitesse de la réaction, sous l'action des rayons bleus fortement absorbés, reste d'abord constante, puis décroît ensuite à mesure que la concentration de l'iode augmente. Nos mesures ont donné des résultats un peu différents et moins inattendus. Comme on le voit par les chiffres consignés dans le tableau VIII, la vitesse va d'abord en croissant très nettement et elle ne diminue qu'après avoir passé par un maximum. Dans cette phase de décroissance, la vitesse varie à peu près en raison inverse de la racine carrée de la concentration de l'iode. Le coefficient  $k^{-1/2}$  calculé dans cette hypothèse, décroît cependant sensiblement pendant la réaction, ainsi que le montrent les chiffres de la dernière colonne du tableau.

Tableau VIII.

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2-n., IK 2-n., Oxygène, 25°, Lumière bleue						
Temps (min.)	$x$	$\Delta x : \Delta t$	Temps	$x$	$\Delta x : \Delta t$	$k^{-1/2}$
0	0,00					
5	0,65	0,13	35	6,54	0,193	0,052
10	1,56	0,182	45	8,47	0,155	0,048
15	2,50	0,188	60	10,79	0,132	0,045
25	4,48	0,198	75	12,77	0,116	0,043
35	6,54	0,203	90	14,51		

Ces résultats ont été obtenus en faisant passer à travers la solution un courant d'oxygène relativement lent. Si le courant est plus rapide et si, par conséquent, le liquide est plus fortement agité, la décroissance de la vitesse quand la concentration de l'iode augmente, est moins marquée.

Au commencement de l'expérience, l'absorption de la lumière est très faible; elle croît rapidement en raison de la formation de l'iode agissant comme sensibilisateur optique, ce qui explique l'augmentation de la vitesse que nous avons observée et qui a échappé à *von Strachow*. Quant au ralentissement de la réaction quand la concentration de l'iode dépasse une certaine limite, nous en verrons la cause dans la partie théorique.

<sup>1)</sup> *3R* **48**, 824 (1916); *Zeit. f. wiss. Phot.* **18**, 267 (1919).

Ajoutons que la vitesse, en lumière bleue comme en lumière rouge, croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Nous avons constaté, en effet, que les temps nécessaires pour que la concentration de l'iode atteigne une valeur déterminée varient en raison inverse de  $I_0^{1/2}$ .

*Rendement quantique.* Il est clair, d'après ce que nous avons vu des variations de la vitesse de la réaction avec l'intensité lumineuse, les concentrations et la température, que le rendement quantique dépend des conditions expérimentales. Il était cependant intéressant d'en connaître au moins l'ordre de grandeur. Les mesures ont été faites pour la lumière bleue traversant le filtre sulfate de cuivre-violet cristallisé et dont la longueur d'onde a été comptée à 440 m $\mu$ . Elles ont porté sur une solution IK 2-n., SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2-n., traversée par un courant d'oxygène, à 15° et éclairée par une lampe de 1500 bougies à 20 cm de la cuve à réaction (épaisseur 2,5 cm). La concentration de l'iode était suffisante pour produire une absorption totale et correspondait à peu près au maximum de la vitesse dont il vient d'être question.

Dans ces conditions, chaque quantum de lumière absorbé provoque la mise en liberté de 2,7 molécules d'iode.

#### PARTIE THÉORIQUE.

D'après nos mesures, la vitesse de l'oxydation de l'acide iodhydrique sous l'action de la lumière rouge, faiblement absorbée, est exprimée approximativement par la relation :

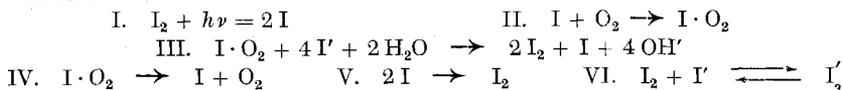
$$\frac{d[I_3']}{dt} = k_0 I_0^{1/2} [I_3']^{1/2} [SO_4 H_2]^{1/2} [IK]^x [O_2] \quad (3)$$

L'exposant  $x$  représente un nombre variable qui décroît à mesure que [IK] augmente. Pour l'intervalle de concentration 1-n. à 0,5-n., il est égal à 1,55 et à 0,6 pour l'intervalle 2-n. à n. D'autre part, l'ordre relativement à l'oxygène est un peu inférieur à l'unité, soit 0,9 environ.

Il est à remarquer que nos résultats sont loin d'être en complet désaccord avec ceux de *Winther*. La concordance est même bonne en ce qui concerne l'influence des ions H<sup>+</sup>; elle l'est un peu moins pour l'influence de l'oxygène et aussi, semble-t-il, pour celle de IK. *Winther* a cependant constaté, comme nous-mêmes, que l'accélération de la vitesse avec la concentration de ce sel est particulièrement forte quand cette concentration est faible. Enfin, *Winther* a aussi observé que la vitesse croît plus lentement que l'intensité lumineuse. S'il a pu croire à l'existence d'un maximum de vitesse et si la proportionnalité de celle-ci avec la racine carrée de  $I_0$  lui a échappé, cela est dû à l'imprécision des mesures.

Quoiqu'il en soit, le fait que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée conduit à des conclusions très différentes de celles qui ont été formulées par *Winther*. Il indique, sans doute possible, que la lumière a pour effet de dissocier

les molécules d'iode et que ce sont les atomes I qui sont actifs. Il est probable qu'ils forment avec l'oxygène un composé peu stable, dont nous ne pouvons préciser la nature et que nous représenterons par le symbole  $I \cdot O_2$ . C'est ce composé qui oxyde les molécules  $IH$  ou plutôt les ions  $I'$ . Le processus peut-être représenté, en gros, par les équations suivantes:



Les ions  $OH'$  formés dans la réaction III se combinent immédiatement aux ions  $H'$  en excès. Cette réaction III est peut-être beaucoup plus complexe que nous ne le supposons et se produit sans doute en plusieurs phases. Nous représenterons son ordre par rapport à l'iode par  $n$ . En appliquant la loi de *Grotthus-Draper* au phénomène primaire et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on est conduit aux égalités suivantes qui définissent l'état stationnaire:

$$\begin{aligned} k_1 i I_0 [I_2] + k_4 [I \cdot O_2] + k_3 [I \cdot O_2] [I'] &= k_2 [I] [O_2] + k_5 [I']^2 \\ k_2 [I] [O_2] &= k_3 [I \cdot O_2] [I']^n + k_4 [I \cdot O_2] \end{aligned}$$

De ces deux égalités et en tenant compte de la condition d'équilibre:

$$[I_2][I'] = K [I'_3]$$

on déduit aisément l'expression suivante de la vitesse de formation de l'iode:

$$\frac{d[I'_3]}{dt} = 2k_3 [I \cdot O_2] [I']^n = 2k_3 k_2 \sqrt{\frac{K k_1 i}{k_5}} \cdot \frac{[I']^{n-1/2}}{k_4 + k_3 [I']^n} \cdot I_0^{1/2} [I'_3] [O_2] \quad (4)$$

On voit qu'en ce qui concerne l'influence de l'intensité lumineuse et celle des concentrations de l'iode et de l'oxygène, cette relation correspond bien à la formule trouvée empiriquement. Elle laisse aussi prévoir que l'ordre relativement à l'iodure décroît quand la concentration augmente, ainsi que cela a été observé.

Quant au rôle de l'acide, il ne se réduit pas à empêcher la solution de devenir alcaline. Il n'est pas douteux que les ions  $H'$ , directement ou indirectement, interviennent dans la réaction, puisque la vitesse de celle-ci croît proportionnellement à la racine carrée de leur concentration. Nous ne voyons pas actuellement une explication de cette influence, suffisamment plausible pour la donner ici. Il convient d'ailleurs de ne considérer le processus indiqué plus haut que comme un simple schéma ne donnant qu'une image simplifiée de la réalité et qui demanderait à être développée et précisée. Quelles que soient les modifications qui pourront y être apportées, il faut considérer comme acquis que la lumière dissocie les molécules  $I_2$  et que les atomes I jouent un rôle actif.

Le fait que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse donne l'explication de l'anomalie constatée par M. *Padoa* et Mlle. *Vita*<sup>1)</sup> et qui consiste en ce que l'effet produit

<sup>1)</sup> G. 54, 1, 147 (1924); 56, 375 (1926); 57, 187 (1927).

par plusieurs radiations de différentes longueurs d'onde agissant simultanément est notablement inférieur à la somme de leurs effets isolés. Le cas est tout à fait semblable à celui de l'addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène<sup>1)</sup>.

Quoique l'influence de la concentration de l'iode sur la vitesse de la réaction ne soit pas la même dans nos expériences en lumière rouge ou en lumière bleue, il n'y a pas lieu d'admettre deux processus différents. Pour expliquer la décroissance de la vitesse quand la concentration de l'iode augmente, *Plotnikow*<sup>2)</sup> a supposé que les ions  $I_3'$  agissent comme écran interne. Nous ne discuterons pas cette hypothèse qui ne nous paraît pas soutenable. Cette décroissance de la vitesse doit être rapprochée de celle qui a été observée, dans des conditions analogues, dans l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium et dans celle du brome sur l'acide cinnamique. *Berthoud* et *Bellenot*<sup>3)</sup> ont montré comment le phénomène doit s'expliquer. Contentons nous de rappeler ici que le calcul indique que dans ces réactions, la vitesse doit croître, quand l'absorption est totale et que le liquide est en repos, en raison inverse de  $[I_2]$  ou de  $[Br_2]$ .

Quant à la réaction thermique, nous avons vu que sa vitesse varie avec la concentration de l'iode suivant l'égalité:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2 x^{1/2}$$

qui indique deux réactions simultanées. La vitesse de la deuxième  $k_2 x^{1/2}$  qui seule a pu être déterminée avec exactitude est exprimée par l'égalité:

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k_2' \cdot [I_3']^{1/2} [SO_4H_2]^{1/2} [IK]^x [O_2] \quad (5)$$

Nos résultats sont ici en désaccord avec ceux de *Winther*, spécialement en ce qui concerne l'influence de l'iode. Nous ne pouvons en donner la cause, car cet expérimentateur n'a donné dans son mémoire qu'un résumé très sommaire de ses résultats, dans lequel il n'indique que les constantes moyennes obtenues.

La relation (5) (abstraction faite du facteur  $I_0^{1/2}$  qui est naturellement absent ici), correspond très exactement à celle qui a été trouvée pour la réaction photochimique (3). Il en faut conclure évidemment que dans l'un et l'autre cas, l'oxydation s'effectue suivant le même processus, avec cette seule différence que dans l'obscurité, c'est la chaleur qui dissocie les molécules d'iode. Il en résulte que la règle de l'additivité des deux réactions thermique et photochimique ne doit pas être applicable ici. Le cas est exactement le même que celui de la synthèse de l'acide bromhydrique étudié par *Bodenstein*, *Lind* et *Lütkemeyer*<sup>4)</sup> et qui a été discuté par l'un de nous<sup>5)</sup>. Il est facile de

<sup>1)</sup> *Berthoud* et *Béraneck*, *Helv.* **10**, 289 (1927); *J. Chim. phys.* **24**, 213 (1927).

<sup>2)</sup> *Lehrbuch d. Photochemie*, 301. <sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> *Bodenstein* et *Lind*, *Z. physikal. Ch.* **57**, 168 (1906); *Bodenstein* et *Lütkemeyer*, *Z. physikal. Ch.*, **114**, 208 (1924).

<sup>5)</sup> *Berthoud*, *J. Chim. phys.* **23**, 251 (1926).

calculer par exemple que si la vitesse de la réaction thermique est égale à 1 et celle de la réaction photochimique à 5, la résultante des deux réactions s'effectuant simultanément dans le même milieu n'est pas représentée par le chiffre 6, mais par 5,1. Il était donc permis dans nos calculs relatifs à la réaction photochimique de négliger l'influence de la réaction thermique.

#### RÉSUMÉ.

La cinétique de l'oxydation de l'acide iodhydrique en solution aqueuse, par l'oxygène libre, a été étudiée dans l'obscurité et sous l'action de la lumière.

La vitesse de la réaction photochimique en lumière rouge, faiblement absorbée, est exprimée par la relation :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k_0 I_0^{1/2} [I_3']^{1/2} [SO_4H_2]^{1/2} [IK]^x [O_2]$$

Dans l'action de la lumière bleue, la vitesse croît aussi proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Le maximum de vitesse que *Winther* a cru observer quand l'intensité lumineuse augmente de plus en plus n'a pas été confirmé.

Dans l'action de la lumière bleue, la vitesse croît tout d'abord avec la concentration de l'iode, puis diminue après avoir passé par un maximum. Ces résultats diffèrent de ceux de *von Strachow* en ce que ce dernier n'a pas observé la croissance du début.

Dans l'obscurité, l'oxydation de l'acide iodhydrique résulte de deux réactions simultanées, l'une indépendante de la présence de l'iode, l'autre catalysée par cet élément. D'après *Winther* qui a admis aussi deux réactions simultanées, la vitesse de la seconde est proportionnelle à  $[I_2]$ . D'après nos mesures, elle est proportionnelle à  $[I_2]^{1/2}$  et exprimée par la relation :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k [I_3']^{1/2} [SO_4H_2]^{1/2} [IK]^x [O_2]$$

Des résultats obtenus, on peut conclure que la lumière a pour effet de dissocier les molécules de l'iode agissant comme sensibilisateur et que ce sont les atomes I qui sont actifs.

Un processus qui permet de rendre compte des faits observés a été indiqué schématiquement. Il n'est pas possible actuellement d'en préciser tous les détails.

La réaction thermique catalysée par l'iode s'effectue suivant le même processus que la réaction photochimique.

Neuchâtel et Les Verrières, mai 1927.

## La pile à anode diffusive.

### Essais de mesure de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides

par Camille Bailiod.

(1. VI. 27.)

#### INTRODUCTION.

L'objet de la présente étude est la recherche d'un procédé pratique de détermination de l'efficacité des dépolarisants liquides dans les piles électriques.

Au cours de cette étude, le but que nous nous proposons d'atteindre, était la réalisation d'une pile électrique d'un volume de quelques dm<sup>3</sup>, capable de débiter des courants de l'ordre de grandeur d'une centaine d'ampères, et possédant une puissance constante d'une centaine de watts.

Nous avons atteint ce but en maintenant constante la concentration du dépolarisant à la surface de l'anode.

En envisageant ce point de vue, on conçoit aisément que, par l'emploi d'une anode permettant une arrivée continue des dépolarisants il soit possible de comparer les vitesses de réaction de ceux-ci. Il suffit pour cela d'admettre que, toutes choses restant égales, la vitesse de réaction du dépolarisant est directement proportionnelle à l'intensité du courant fourni.

Ceci résulte de ce que l'intensité du courant fourni par une pile est proportionnelle à la quantité d'eau formée électrochimiquement à l'anode pendant l'unité de temps. On sait d'autre part que la vitesse de formation de l'eau à l'anode dépend de la concentration de ses éléments à la surface de celle-ci.

La relation suivante exprime cette interdépendance.

$$i = C[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]$$

D'après cette notation :

$i$  désigne l'intensité du courant ;

$C$  est une constante qui tient compte de la constante de la vitesse de réaction à la surface de l'anode, du coefficient de partage de l'hydrogène et de l'oxygène entre l'électrolyte et l'électrode, de la surface de l'électrode et de l'équivalent électrochimique ;

$[\text{H}_2]$  désigne la concentration de l'hydrogène à la surface de l'anode ;

$[\text{O}_2]$  désigne la concentration de l'oxygène à la surface de l'anode.

Remarquons cependant que la relation précédente ne doit pas être confondue avec l'équation exprimant la vitesse de réaction d'une réaction bimoléculaire. Elle ne sert qu'à fixer les idées sur les grandeurs déterminant la réaction électrochimique à l'anode. Elle ne doit être considérée que comme une approximation, car on ne peut pas

affirmer qu'une telle relation permette d'exprimer toutes les réactions électrochimiques s'effectuant à la surface d'une électrode.

Aucun traité d'électrochimie ne décrit une méthode de détermination de la vitesse de réaction des dépolarisants. Cependant en consultant les revues d'électrochimie et de chimie physique, on trouve un mémoire de *F. Weigert*, intitulé: Studien über die Wirkung der Depolarisatoren<sup>1)</sup>.

L'auteur détermine la vitesse de réaction des dépolarisants au moyen des indications que fournit l'étude des courants résiduels. Je rappelle à titre d'orientation le principe de cette méthode:

Quand on relie les pôles d'une source d'électricité aux électrodes de métaux peu attaqués, plongeant dans des électrolytes, pour des valeurs très faibles de la f. e. m. de la source, il passe un courant  $i$  dont l'intensité décroît rapidement et tend vers  $i_0$ .

Si l'on porte en abscisse les valeurs de la f. e. m. de la source et en ordonnée les valeurs correspondantes de l'intensité, on obtient des courbes appelées: courbes de courants résiduels. Ces courbes sont caractérisées par un palier, qui correspond au domaine de la courbe, où pour une valeur constante de la différence de potentiel aux bornes, l'intensité du courant décroît rapidement.

Si l'on sépare la source du voltamètre, les électrodes présentent entre elles pendant longtemps une différence de potentiel, mais celle-ci décroît avec le temps; c'est le phénomène de la dépolarisation spontanée. Le courant de décharge obtenu en réunissant les électrodes est d'autant plus faible qu'on a attendu plus longtemps avant de faire débiter le voltamètre. Le courant de décharge étudié comme le courant de charge permet d'établir les courbes de courants résiduels, dont l'allure est semblable à celles du courant de charge. Les courbes de courant résiduel de décharge sont caractérisées par un palier, où, pour une valeur constante de la différence de potentiel aux bornes, l'intensité croît rapidement (fig. 1). Voir à ce propos: Zur Theorie des Reststroms. Von *W. Nernst* und *E. S. Merriam*<sup>2)</sup>.

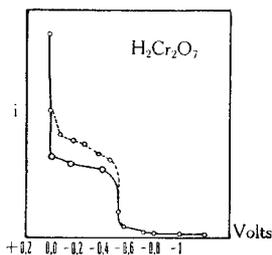


Fig. 1.

L'auteur du mémoire admet comme valeur approchée de la vitesse de réaction du dépolarisant la différence entre la tension aux bornes au palier où, pour une valeur constante de la tension l'intensité croît rapidement, et la f. e. m. mesurée au potentiomètre alors que la pile ne débite pas de courant.

L'auteur ne propose cette méthode que pour l'étude des dépolarisants réagissant lentement, car les mesures ne sont possibles que dans ce cas là.

Comme les dépolarisants dont nous nous proposons d'étudier les vitesses de réaction sont précisément des dépolarisants à réaction

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **12**, 377 (1906).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **53**, 235 (1905).

rapide, on conçoit que la méthode de *F. Weigert* ne soit pas applicable avec succès dans ce cas.

Nous proposons de déterminer les conditions pratiques dans lesquelles il faut se placer pour tirer d'un système électrochimique l'énergie électrique maxima avec une puissance maxima, nous sommes arrivés à reconnaître la nécessité de l'emploi de l'électrode diffusive.

L'expérience a montré qu'au delà d'une certaine vitesse de diffusion du dépolarisant à travers l'anode, la puissance de la pile, toutes choses restant égales, ne dépend que du pouvoir oxydant du dépolarisant.

D'autre part certains essais comparatifs ont montré que la puissance de la pile, et le rendement électrochimique du métal cathodique dépendent de la composition chimique de l'électrolyte et de la concentration de ses composants.

L'étude critique des résultats obtenus nous a permis dans certains cas de nous faire une représentation utile du mécanisme électrochimique, et de différencier les taux des réactions électrochimiques et des réactions chimiques proprement dites.

L'étude du rapport entre la quantité de métal cathodique dissoute avec dégagement d'hydrogène et la quantité de ce métal électrochimiquement utilisée, a permis de constater que celui-ci variait selon le débit de la pile pour un même électrolyte.

On conçoit par là, qu'il ne soit pas possible d'étudier la vitesse de réaction d'un dépolarisant liquide sans tout d'abord définir exactement dans quelles conditions il a été employé dans une pile. L'anode diffusive permet d'utiliser un dépolarisant dans des conditions faciles à reproduire exactement.

La notion de puissance d'une pile ne prend un sens que si l'on a soin de définir les conditions dans lesquelles elle a été mesurée. Pour chaque mesure nous indiquons la composition de l'électrolyte, la composition du dépolarisant, et la pression exercée sur ce dernier, la distance entre la cathode et l'anode, et leurs grandeurs respectives.

Les courbes de puissance des piles étudiées ont été obtenues en portant en abscisse l'intensité du courant débité par la pile et en ordonnée le produit de cette intensité par la différence de potentiel aux bornes correspondantes.

### *L'électrode diffusive<sup>1)</sup>.*

Une baguette de charbon, telle que celles qu'on emploie pour les lampes à arc, évidée jusqu'à quelques millimètres de sa base, constitue ce qu'on appelle une électrode diffusive.

Si l'on envoie à l'intérieur de cette électrode un dépolarisant sous pression, on réalise une anode, à la surface extérieure de laquelle le

<sup>1)</sup> Die Diffusionsgaselektrode, von Dr. A. Schmid, Basel. Verlag von *Ferdinand Enke*, Stuttgart, 1923.

dépolarisant jaillit après avoir traversé les pores et conserve pratiquement toujours la même composition. Si cette électrode est employée dans une pile, au fur et à mesure que le dépolarisant est décomposé par la réaction électrochimique à la surface extérieure, il est chassé par la pression du ~~dépolarisant~~ dépolarisant, qui se trouve dans l'électrode et diffuse dans l'électrolyte.

Grâce à cet artifice, on supprime pratiquement la polarisation par variation de concentration au voisinage de l'anode.

D'autre part, si l'on règle par la pression la vitesse de diffusion du dépolarisant, on peut employer l'anode sans diaphragme, car la composition de l'électrolyte varie très peu.

*Principes fondamentaux de la méthode proposée pour la détermination de la vitesse de réaction des dépolarisants.*

Si dans un électrolyte, convenablement choisi, plonge une anode diffusive, et une cathode, lorsque on relie l'anode à la cathode au moyen d'un fil conducteur, on obtient un courant, dont l'intensité varie très peu avec le temps.

L'intensité de ce courant (toutes choses restant égales) dépend de la composition du dépolarisant, et au-dessus d'une certaine vitesse de diffusion de celui-ci, ne dépend que de cette composition.

S'il s'agit de comparer différents dépolarisants, qui, combinés avec une même cathode présentent des f. e. m. différentes, l'intensité du courant dépend aussi de ce facteur.

Afin de tenir compte de ce dernier facteur dans la détermination des vitesses de réaction des dépolarisants, on mesure l'intensité du courant fourni par la pile pour différentes valeurs de la différence de potentiel aux bornes dans chacun des cas étudiés en intercalant une résistance réglable dans le circuit.

De cette façon on peut calculer les variations de la puissance de la pile et déterminer le maximum de cette grandeur. Il est aisé de concevoir qu'à la puissance maxima de la pile correspond le maximum de la vitesse de réaction du dépolarisant employé, car le maximum d'arrivée des dépolarisants employés étant supposé constant dans tous les cas, la puissance de la pile est proportionnelle au pouvoir oxydant des dépolarisants utilisés.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

*Choix d'une anode diffusive.*

Parmi les différents charbons comprimés, qu'on trouve dans le commerce, le charbon de cornue *Siemens* paraît au premier abord convenir particulièrement à la préparation des électrodes diffusives. Il est très facile à percer et présente une porosité régulière. Certains

d'entre eux contiennent une quantité notable de chlorure de sodium, qui se dissout lentement dans l'eau. On obtient de la sorte une électrode à grande porosité.

Toutefois ces derniers charbons présentent le plus souvent de nombreuses fentes. En outre ils sont friables et ne résistent pas au choc.

D'autre part les charbons artificiels provenant d'autres maisons sont trop compacts et fournissent des électrodes diffusives de porosité trop faible.

L'expérience a montré que le charbon nommé „Krone extra“ de la maison *Conradty* à Nuremberg convient parfaitement à la préparation des électrodes diffusives. Ce charbon est d'une couleur gris-noir, il se distingue par sa grande résistance au choc et par sa dureté. La couche superficielle des baguettes de charbon Krone extra, appelée couche de pression, est de porosité plus faible que celle de l'intérieur. Afin de la supprimer, il suffit de la frotter avec du papier de verre ou de l'enlever au moyen d'un burin. La baguette débarrassée de sa couche de pression, est percée au moyen d'un foret au tour. Au moment où elle est percée jusqu'à quelques millimètres de l'extrémité, on retire le foret. Le diamètre du trou est choisi de telle manière, que l'épaisseur de la paroi de l'électrode comporte quelques millimètres.

Si l'électrode diffusive obtenue n'est pas suffisamment poreuse, il suffit pour augmenter sa porosité, de la chauffer au rouge sombre et de la refroidir brusquement dans l'eau courante. En répétant cette opération un certain nombre de fois, on augmente considérablement le nombre et la grandeur des pores, en disloquant les particules de charbon comprimé.

Une électrode diffusive de porosité convenable permet à un liquide conduit dans sa cavité sous une pression d'environ une atmosphère, de diffuser librement à travers sa paroi.

La répartition des pores dans la paroi d'une électrode diffusive Krone extra ainsi préparée est très régulière.

Il est aisé de s'en rendre compte en observant le liquide jaillir régulièrement sur toute la surface extérieure, sitôt que l'électrode est sous pression.

#### *Du choix de l'électrolyte.*

L'expérience a montré qu'une solution d'acide sulfurique normale, saturée de sel de cuisine, est très facile à reproduire. En outre, la résistance ohmique d'une telle solution est très faible.

D'autre part une électrode de zinc amalgamé est attaquée régulièrement par une telle solution et le dégagement d'hydrogène est très faible pendant le fonctionnement de la pile.

*Du choix de la cathode.*

Au cours de nos premiers essais nous avons employé des lames d'aluminium pratiquement pur (99,5%) amalgamées.

Comme le dégagement d'hydrogène était très grand, d'autant plus grand que la densité de courant était plus faible, les mesures effectuées étaient difficiles à reproduire, car, au moment où les bulles d'hydrogène s'échappaient, le millivoltmètre et le milliampèremètre accusaient des variations considérables.

Afin de pouvoir reproduire facilement les mesures effectuées, nous avons renoncé à l'emploi de l'aluminium.

Plus tard nous avons effectué nos expériences en utilisant des électrodes de zinc amalgamé.

Dans ce dernier cas le dégagement d'hydrogène à la cathode est pratiquement nul.

*Du choix des instruments de mesure.*

Lors de nos premières expériences nous avons effectué les mesures des f. e. m. au moyen d'un potentiomètre. Nous remarquâmes que le potentiel d'un élément à diffusion varie constamment, si bien qu'il est impossible de reproduire les mesures effectuées au potentiomètre.

Plus tard nous avons effectué les mesures des f. e. m. au moyen d'un millivoltmètre d'une résistance intérieure de 1000 ohms.

Les mesures d'intensité ont été effectuées au moyen d'un milliampèremètre shunté par une résistance convenable.

Afin d'observer les variations de l'intensité du courant débité par les chaînes étudiées, nous avons employé une résistance réglable de l'ordre de grandeur de quelques ohms.

*Compte rendu des essais de mesure préliminaires.*

Afin qu'il soit possible de se rendre compte de l'importance des détails de la méthode expérimentale, je rappelle brièvement les observations faites au cours des essais préliminaires.

Une électrode diffuse „Krone extra“ soigneusement rodée à l'extrémité ouverte est ajustée (comme un bouchon de verre dans une bouteille rodée) dans le trou que comporte une plaque de graphite percée de part en part dans le sens de l'épaisseur.

Grâce à cet artifice il est facile de fixer l'électrode diffuse en posant la plaque de graphite sur le récipient contenant l'électrolyte.

D'autre part le contact de l'électrode diffuse avec le fil conducteur s'effectue aisément au moyen d'une plaque de cuivre, soudée à l'extrémité de ce fil, que l'on applique sur la plaque de graphite à l'endroit, qui se trouve en dehors du récipient, au moyen d'une pince munie d'une vis de pression.

Le dépolarisant est conduit dans l'électrode diffusive au moyen d'un tuyau de caoutchouc à parois épaisses. La liaison entre le tube de caoutchouc et l'électrode diffusive est assurée au moyen d'un tube de graphite de forme spéciale, qui s'emboîte exactement dans l'électrode diffusive à une extrémité et s'ajuste à l'autre extrémité dans le tube de caoutchouc grâce à deux renflements qui assurent l'étanchéité (voir fig. 2).

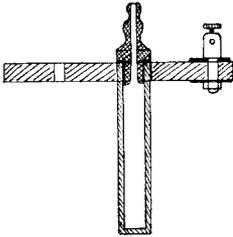


Fig. 2.

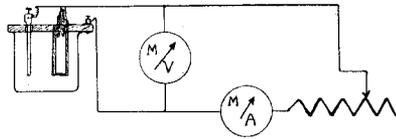


Fig. 3.

Lors des premiers essais la liaison de l'électrode au tube de caoutchouc était assurée au moyen d'un tube de verre fixé dans la cavité de l'électrode au moyen de goudron coulé dans les interstices.

Ce mode de liaison dût être rapidement abandonné à cause de sa fragilité. Afin d'assurer l'étanchéité du graphite, celui-ci est imbibé de paraffine.

En outre afin d'assurer un bon contact de l'électrode avec la plaque de graphite, l'extrémité de l'électrode qui s'ajuste dans celle-ci est imbibée de paraffine. Avant l'ajustement, l'électrode et la plaque de graphite sont débarrassés de la paraffine qui se trouve à leur surface au moyen d'un chiffon imbibé de benzène.

#### Mesure des f. e. m. des piles diffusives au moyen du potentiomètre.

Les mesures furent effectuées au moyen du potentiomètre *Hartmann et Braun*.

Les chaînes étudiées sont décrites selon le schéma suivant:

cathode | électrolyte | anode dépolarisant

Notations:

soit:  $N_1$  la lecture effectuée au potentiomètre lorsque la pile étalon est intercalée dans le circuit.

$N$  la lecture effectuée au potentiomètre lorsque la chaîne à étudier est intercalée dans le circuit.

La pile *Weston* fut employée comme étalon. Sa f. e. m. est de 1,0183 volt à la température de 18°. La f. e. m. est donnée par la relation suivante:

$$\text{f. e. m.} = \frac{N \times 1,0183}{N_1}$$

*Essai No. 1.*

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Aluminium amalgamé	Solution saturée de ClNa	Krone extra Acide nitrique concentré = P 2 cm Hg.
--------------------	--------------------------	---

a) au potentiomètre:

$$N_1 = 0,5$$

Temps:		
0 minute	N = 1,233	f. e. m. = 2,51 volts
5 minutes	N = 1,236	
15 minutes	N = 1,243	
20 minutes	N = 1,244	f. e. m. = 2,53 volts

b) au millivoltmètre:

Temps en minutes:	f. e. m. en volts:
0	2,47 volts
1 minute	2,46 „
2 minutes	2,46 „
3 minutes	2,455 „
5 minutes	2,45 „
10 minutes	2,45 „

Le résultat de ce premier essai montre que l'erreur commise en mesurant les différences de potentiel au millivoltmètre (que nous appellerons pour plus de commodité: f. e. m. millivoltmètre = (f. e. m. M.) est inférieure à 10 centivolts.

*Essai No. 2.*

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Aluminium amalgamé	Solution saturée de ClNa Acide sulfurique normal	Krone extra Acide nitrique concentré
--------------------	---	---

Pression sur le dépolarisant = 2 cm Hg.

$$N_1 = 0,5$$

$$N = 0,978 \quad \begin{array}{l} \text{f. e. m.} = 1,97 \text{ volts} \\ \text{f. e. m. millivoltmètre} = 1,97 \text{ volts} \end{array}$$

Le dégagement de gaz à la cathode imprime à l'aiguille du galvanomètre des mouvements désordonnés et allant de gauche à droite ce qui empêche d'effectuer les mesures.

*Essai No. 3.*

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa	Krone extra Acide nitrique concentré
---------------	--------------------------	---

$$N_1 = 0,5$$

Temps:		
0 minute	N = 1,002	f. e. m. = 2,04 volts
10 minutes	N = 1,0025	
20 minutes	N = 1,0003	f. e. m. = 2,036 volts
		f. e. m. millivoltmètre = 2,04 volts

L'aiguille du galvanomètre est immobile au moment où le potentiomètre a été réglé pour compenser l'effet de la chaîne mesurée.

*Essai No. 4.*

*Mesure de la f. e. m. de la chaîne:*

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa Acide sulfurique normal	Krone extra Acide nitrique concentré
---------------	---	---

$$N_1 = 0,5$$

Temps :

0 minute  $N = 0,9968$

f. e. m. = 2,029 volts

5 minutes  $N = 0,9964$

f. e. m. millivoltmètre = 2,03 volts

10 minutes  $N = 0,9965$

20 minutes  $N = 0,9965$

Les expériences précédentes montrent que les mesures effectuées en employant le zinc amalgamé comme cathode sont facilement reproductibles. L'emploi de l'aluminium amalgamé n'est pas recommandable, car le dégagement des bulles de gaz hydrogène trouble les mesures.

D'autre part pour les mesures de différence de potentiel où l'exactitude de la 2ème décimale n'est pas exigée, il n'est pas nécessaire d'employer le potentiomètre.

Au cours des mesures dont le compte-rendu suivra, ne pouvant atteindre une telle précision, à cause de la polarisation notable de toutes ces piles, les différences de potentiel ont été mesurées au moyen du millivoltmètre.

*Description de l'appareil.*

Le récipient contenant l'électrolyte contient 5 litres. Les dimensions sont les suivantes :

Largeur	= 10 centimètres
Longueur	= 20 „
Profondeur	= 25 „

Un récipient d'une telle contenance permet de glisser la plaque de graphite supportant les deux pôles de la pile dans le sens de sa longueur.

De cette façon la composition de l'électrolyte se trouvant entre les deux électrodes, ne varie pratiquement pas au cours des mesures. La plaque de graphite possède les dimensions suivantes :

Longueur	= 15 centimètres
Largeur	= 4 „
Epaisseur	= 1 „

Elle est munie d'un trou dans lequel vient s'ajuster l'anode diffusive et d'une fente, dans laquelle vient s'ajuster la cathode; cette dernière est isolée de la plaque de graphite au moyen d'une gaine de caoutchouc.

Grâce à ce dispositif, la distance qui sépare la cathode de l'anode est pratiquement invariable.

Au cours des expériences suivantes cette distance était de 5 cm.

Le dépolarisant était soumis à la pression de l'azote tiré d'une bouteille à gaz comprimé, munie d'un robinet de réduction permettant de faire varier la pression de 0 à 4 atmosphères.

Le récipient en verre contenant l'électrolyte, rempli jusqu'au bord supérieur, était placé dans une cuvette en verre, dans laquelle l'électrolyte débordait par suite de l'augmentation de volume causée par la diffusion du dépolarisant.

*Tableau des résultats des mesures effectuées.*

*Notations:*

**SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(1:1)** désigne un mélange d'un volume d'acide sulfurique concentré avec un volume d'eau.

(f. e. m. M.) désigne la force électromotrice de la pile mesurée avant que celle-ci ait débité du courant.

(f. e. m. M.) désigne la tension aux bornes de la pile mesurée immédiatement après que celle-ci ait débité le courant nécessaire pour effectuer la mesure de sa puissance.

La notation **M** indique que la mesure a été effectuée au moyen du millivoltmètre.

**P** désigne la pression en cm de mercure exercée sur le dépolarisant. Les intervalles de temps qui séparent deux mesures successives sont de 30 secondes.

La première série de mesures a été effectuée avec le dispositif suivant:

Cathode: Longueur = 18 cm  
 Largeur = 10 mm  
 Epaisseur = 1 mm  
 Anode: Longueur = 18 cm  
 Diamètre extérieur = 12 mm  
 Diamètre intérieur = 6 mm  
 Distance entre les 2 électrodes = 5 cm

**Tableau 1.** (fig. 4 A)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 volume ClO<sub>3</sub>Na sol. sat.  
 | | 2,6 vol. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1:1)  
 P = 15 cm Hg. f. e. m. M. = 2,6 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
4,1	0,4	1,64	2,35
3,9	0,4	1,56	2,1
3,5	0,5	1,75	2,1
3,2	0,8	2,56	2,1
2,85	1,0	2,85	2,1
2,3	1,2	2,76	2,1
1,85	1,4	2,59	2,1
1,6	1,5	2,4	2,1
1,45	1,6	2,32	2,1
1,15	1,8	2,07	2,1
0,8	2,0	1,6	2,1

**Tableau 2.** (fig. 4 B)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 volume  $\text{ClO}_3\text{Na}$  sol. sat.  
 2,6 volumes  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1)  
 3,6 volumes eau

P = 38 cm Hg. f. e. m. M. = 2,05 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
3,3	0,2	0,66	1,55
3,2	0,2	0,64	1,55
3,1	0,3	0,93	1,55
2,9	0,4	1,16	1,55
2,6	0,6	1,56	1,55
2,5	0,6	1,50	1,55
2,0	0,8	1,60	1,55
1,7	1,0	1,70	1,55
1,2	1,2	1,44	1,55
1,1	1,2	1,32	1,55
0,75	1,4	1,05	1,55
0,7	1,4	0,98	1,55
0,5	1,5	0,75	1,55
0,4	1,5	0,60	1,55
0,35	1,55	0,54	1,55

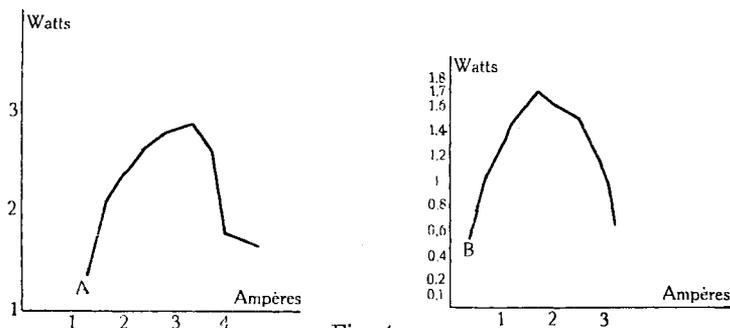


Fig. 4.

**Tableau 3.** (fig. 5 A)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 vol.  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  sol. sat.  
 2 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1)

P = 38 cm Hg. f. e. m. M. = 2,7 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
5,1	0,6	3,06	2,4
3,9	1,0	3,90	2,4
3,3	1,2	3,96	2,4
2,3	1,5	3,45	2,4
2,0	1,1	2,2	2,4
0,6	2,2	1,32	2,4

**Tableau 4.** (fig. 5 B)

Aluminium amalgamé

Solution saturée de  $\text{ClNa}$

1 vol.  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  sol. sat.  
2 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1)  
3 vol. eau

$P = 38$  cm Hg

f. e. m. M. = 2,7 volts.

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
5,1	0,6	3,06	2,35
4,6	0,6	2,76	2,35
4,4	0,6	2,64	2,35
3,5	1,0	3,50	2,35
3,3	1,0	3,30	2,35
2,0	1,5	3,0	2,35
0,8	2,0	1,6	2,35

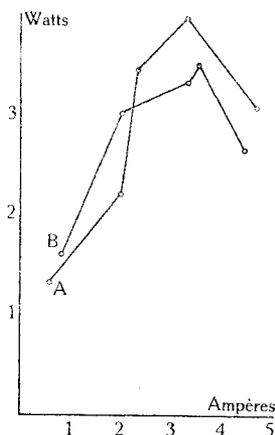


Fig. 5.

**Tableau 5.** (fig. 6 A)

Aluminium amalgamé

Solution saturée de  $\text{ClNa}$

1 vol.  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  sol. sat.  
2 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1)  
6 vol. eau

$P = 38$  cm Hg

f. e. m. M. = 2,6 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
5,1	0,6	3,06	2,3
4,6	0,6	2,76	2,3
4,4	0,6	2,64	2,3
3,5	1,0	3,50	2,3
2,1	1,5	3,15	2,3
1,5	1,6	2,40	2,3
1,0	1,8	1,80	2,3
0,7	2,0	1,40	2,3

**Tableau 6.** (fig. 6 B)

Aluminium amalgamé	Solution saturée de ClNa	1 vol. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ sol. sat. 2 vol. $\text{SO}_4\text{H}_2$ (1:1) 9 vol. eau
P = 38 cm Hg		f. e. m. M. = 2,6 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
4,8	0,4	1,92	2,2
4,3	0,6	2,58	2,2
3,2	1,0	3,20	2,2
2,45	1,2	2,94	2,2
2,0	1,4	2,80	2,2
1,7	1,5	2,55	2,2
1,5	1,6	2,40	2,2
1,1	1,8	1,98	2,2
0,7	2,0	1,4	2,2

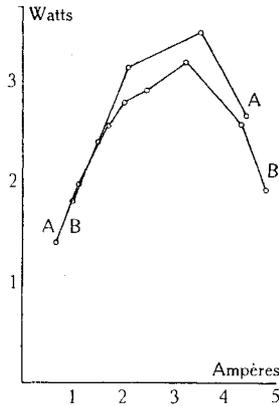


Fig. 6.

**Tableau 7.** (fig. 7 A)

Aluminium amalgamé	Solution saturée de ClNa	1 vol. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ sol. sat. 2 vol. $\text{SO}_4\text{H}_2$ (1:1) 12 vol. eau
P = 38 cm Hg		f. e. m. M. = 2,55 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
4,6	0,4	1,84	2,1
4,1	0,6	2,46	2,1
3,5	0,8	2,80	2,1
3,1	1,0	3,1	2,1
2,5	1,2	3,0	2,1
2,0	1,4	2,8	2,1
1,7	1,5	2,55	2,1
1,4	1,6	2,24	2,1
0,85	2,0	1,7	2,1
0,5	2,2	1,1	2,1

Tableau 8. (fig. 7 B)

Aluminium amalgamé

Solution saturée de  $\text{ClNa}$

$\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1) saturé de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$

$P = 38$  cm Hg

f. e. m. M. = 2,1 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
3,05	0,4	1,22	1,4
2,4	0,6	1,44	1,4
1,4	1,0	1,4	1,4
1,8	0,8	1,44	1,4
0,8	1,2	0,96	1,4

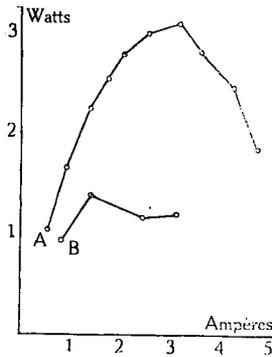


Fig. 7.

Dans la première série de mesures nous avons passé des petites résistances aux grandes, ce qui provoque une polarisation notable de la pile dès le commencement des mesures.

En outre la régénération partielle des électrodes provoque des discontinuités importantes dans la courbe des puissances.

Dans la seconde série de mesures, nous avons passé des grandes résistances aux petites, ce qui permet d'obtenir des courbes plus régulières.

La seconde série de mesures a été effectuée avec le dispositif suivant :

- Cathode: Longueur = 10 cm
- Largeur = 10 mm
- Épaisseur = 1 mm
- Anode: Longueur = 10 cm
- Diamètre extérieur = 12 mm
- Diamètre intérieur = 6 mm
- Distance entre les deux électrodes =  $3\frac{1}{2}$  cm.

Nous avons choisi une pression de 76 cm de mercure, car au-dessus de cette pression la puissance de notre pile varie très peu.

**Tableau 9.** (fig. 8 A)

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa Acide sulfurique normal	1 vol. $S_2O_8(NH_4)_2$ sol. sat. 1 vol. $SO_4H_2$ (1:1) 1 vol. eau
$P = 76$ cm Hg		f. e. m. M. = 2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,7	0,51	1,84
0,4	1,6	0,64	1,81
0,5	1,52	0,76	1,78
0,6	1,44	0,86	1,75
0,7	1,37	0,95	1,73
0,8	1,3	1,04	1,7
0,9	1,22	1,09	1,66
1,0	1,16	1,16	1,63
1,1	1,08	1,19	1,58
1,2	1,02	1,22	1,56
1,3	0,96	1,25	1,54
1,4	0,86	1,20	1,46
1,5	0,8	1,20	1,44
1,6	0,74	1,18	1,42
1,7	0,67	1,14	1,38
1,8	0,56	1,01	1,22
1,9	0,48	0,91	1,26
2,0	0,36	0,72	1,18
2,1	0,26	0,54	1,14

**Tableau 10.** (fig. 8 B)

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa Acide sulfurique normal	1 vol. $S_2O_8(NH_4)_2$ sol. sat. $\frac{1}{2}$ vol. $SO_4H_2$ (1:1) $1\frac{1}{2}$ vol. eau
$P = 76$ cm Hg		f. e. m. M. = 2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,7	0,51	1,86
0,4	1,64	0,65	1,84
0,5	1,56	0,78	1,81
0,6	1,5	0,90	1,78
0,7	1,45	1,01	1,77
0,8	1,38	1,10	1,74
0,9	1,3	1,17	1,71
1,0	1,26	1,26	1,7
1,1	1,2	1,32	1,68
1,2	1,15	1,38	1,66
1,3	1,08	1,40	1,69
1,4	1,03	1,44	1,63
1,5	0,96	1,44	1,6
1,6	0,90	1,44	1,58
1,7	0,80	1,43	1,57

**Tableau 10.** (suite)

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
1,8	0,77	1,40	1,55
1,9	0,74	1,40	1,54
2,0	0,70	1,40	1,52
2,1	0,66	1,38	1,50
2,2	0,62	1,36	1,48
2,3	0,58	1,33	1,46
2,4	0,52	1,24	1,44
2,5	0,48	1,20	1,44
2,6	0,4	1,04	1,4
2,7	0,35	0,94	1,38
2,8	0,30	0,84	1,37
2,9	0,26	0,75	1,36

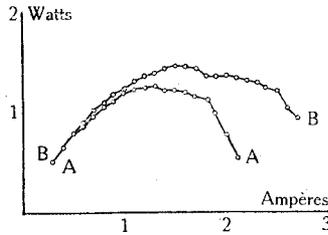


Fig. 8.

**Tableau 11.** (fig. 9 A)

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa	1 vol. S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> sol. sat.
	Acide sulfurique normal	1/8 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (1:1)
		1,7/8 vol eau
P = 76 cm Hg		f. e. m. M. = 2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,6	0,48	1,81
0,4	1,52	0,61	1,78
0,5	1,44	0,72	1,74
0,6	1,36	0,81	1,71
0,7	1,28	0,89	1,67
0,8	1,20	0,96	1,66
0,9	1,14	1,02	1,63
1,0	1,08	1,08	1,60
1,1	1,00	1,1	1,57
1,2	0,92	1,10	1,52
1,3	0,82	1,06	1,45
1,4	0,74	1,03	1,41
1,5	0,64	0,96	1,34
1,6	0,52	0,83	1,26
1,7	0,42	0,71	1,02
1,8	0,3	0,54	1,12
1,9	0,18	0,34	1,04

**Tableau 11 bis.** (fig 9 D)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 vol. ClO<sub>3</sub>Na sol. sat.  
 Acide sulfurique normal | 2 vol. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1:1)  
 P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2,2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M. en volts)
1	1,48	1,48	1,9
1,1	1,42	1,56	1,9
1,2	1,37	1,64	1,88
1,3	1,3	1,69	1,87
1,4	1,24	1,74	1,86
1,5	1,19	1,79	1,84
1,6	1,12	1,79	1,84
1,7	1,08	1,84	1,84
1,8	1,02	1,84	1,84
1,9	0,96	1,82	1,84
2	0,86	1,72	1,82
2,1	0,79	1,66	1,82
2,2	0,72	1,58	1,78
2,3	0,66	1,52	1,75
2,4	0,60	1,44	1,74
2,5	0,56	1,40	1,74
2,7	0,35	0,95	1,74

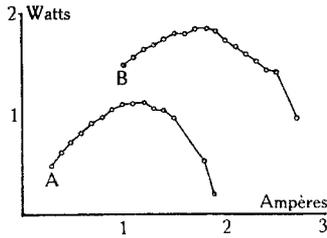


Fig. 9.

**Tableau 12.** (fig. 10 A)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 vol. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sol. sat.  
 Acide sulfurique normal | 2 vol. eau  
 P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2,04 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,64	0,49	1,83
0,4	1,55	0,62	1,78
0,5	1,46	0,73	1,74
0,6	1,36	0,81	1,70
0,7	1,28	0,89	1,65
0,8	1,20	0,96	1,6
0,9	1,10	0,99	1,53
1	1,0	1,0	1,46
1,1	0,88	0,97	1,36
1,2	0,7	0,84	1,23
1,3	0,5	0,65	1,08
1,4	0,26	0,36	0,9

**Tableau 12 bis.** (fig. 10 B)

Zinc amalgamé

Solution saturée de  $\text{ClNa}$   
Acide sulfurique normal

$\text{NO}_3\text{H}$  concentré

$P = 76 \text{ cm}$  f. e. m. M. = 1,97 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
1,5	1,30	1,95	1,90
1,6	1,26	2,02	1,90
1,7	1,24	2,11	1,90
1,8	1,20	2,16	1,90
1,9	1,16	2,21	1,90
2	1,13	2,26	1,90
2,1	1,12	2,35	1,90
2,2	1,08	2,38	1,90
2,3	1,04	2,39	1,90
2,4	1,01	2,42	1,90
2,5	0,98	2,45	1,90
2,7	0,90	2,43	1,89
2,9	0,83	2,41	1,89
3,8	0,52	1,98	1,89

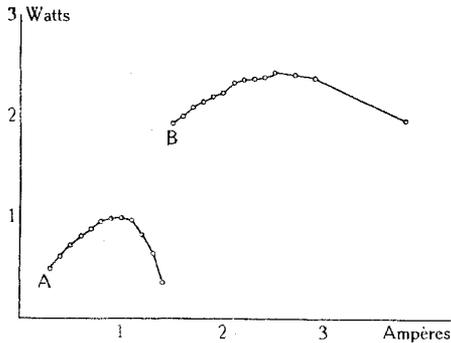


Fig. 10.

*Dégagement d'hydrogène à la cathode d'aluminium amalgamé.*

Un certain nombre de mesures du dégagement d'hydrogène à la cathode ont été effectuées.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats de deux expériences.

L'hydrogène se dégageant à la cathode est recueilli dans une éprouvette graduée. Le volume d'hydrogène obtenu est exprimé en équivalent électrochimique. Le rapport entre l'équivalent électrochimique de l'hydrogène dégagé et la quantité de courant tirée de la pile est exprimé en % et figure dans la troisième colonne du tableau.

Tableau 13.

Surface totale de 4 cm <sup>2</sup> Aluminium amalgamé	NaOH normal	4 anodes de 8 cm de longueur et de 12 mm de diamètre 1 vol. ClO <sub>3</sub> Na sol. saturée 2,6 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (1:1) P = 1 cm Hg
---	-------------	---

Durée des expériences: 15 minutes

Ampères	volume d'hydrogène	% H <sub>2</sub>
0,35	0,1 cm <sup>3</sup>	0,27
0,2	0,08 „	0,38
0,1	0,1 „	0,96

Distance de la cathode à l'anode: ca. 3,5 cm.

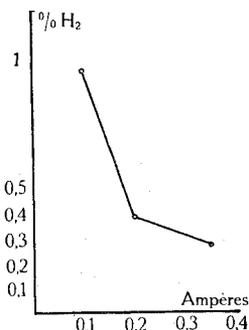


Fig 11.

Afin de pouvoir recueillir aisément l'hydrogène dégagé on emploie une cathode courbée en U protégée jusqu'à la base de l'U par une gaine de caoutchouc.

Afin de recueillir tout l'hydrogène dégagé on emploie une éprouvette graduée évasée à la base que l'on fixe au-dessus de la partie dénudée de la cathode.

Tableau 14.

Surface totale de 4 cm <sup>2</sup> Aluminium amalgamé	NO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> normal	4 anodes de 8 cm de longueur et de 12 mm de diamètre 1 vol. ClO <sub>3</sub> Na sol. saturée 2,6 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (1:1) P = 1 cm Hg
---	---------------------------------------	---

Durée des expériences: 15 minutes

Ampères	Volume d'hydrogène	% H <sub>2</sub>
1,6	0,9 cm <sup>3</sup>	0,54
1,3	0,55 »	0,4
1	0,65 »	0,6
0,9	0,75 »	0,8
0,8	1,25 »	1,5
0,7	1,8 »	2,5
0,6	2,25 »	3,6
0,5	3 »	5,7
0,4	3,25 »	7,88
0,3	4,25 »	13,6
0,2	5,75 »	27,5
0,1	8,25 »	78,9

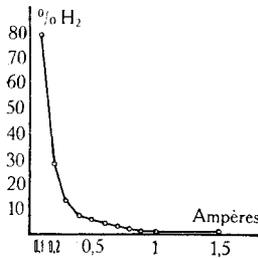


Fig. 12.

*Effet de l'addition d'un oxydant dans l'électrolyte.*

Le fonctionnement de la pile à anode diffusive ne pouvant être réglé de telle façon qu'aucun excès de dépolarisant n'altère la composition primitive de l'électrolyte, il était indiqué d'étudier l'effet de l'addition du dépolarisant dans l'électrolyte sur le dégagement d'hydrogène à la cathode.

Les résultats de quelques expériences figurent dans les tableaux suivants. (Les % figurant dans la 5ème colonne sont calculés de la même manière que dans les deux exemples précédents.)

Chaîne étudiée:

Aluminium amalgamé Surface totale de 4 cm <sup>2</sup>	Solution saturée de ClNa 5% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	4 anodes diffusives 8 cm de longueur 12 mm de diamètre 1 vol. ClO <sub>2</sub> Na sol. saturée 2,6 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (1:1)
pression = 1 cm Hg		

Le schéma ci-dessus a été utilisé pour ces mesures en faisant varier la composition de l'électrolyte comme suit:

**Tableau 15.**

Electrolyte: Solution saturée de  $\text{ClNa}$  5%  $\text{SO}_4\text{H}_2$

Temps en minutes	Ampères	volts	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	% $\text{H}_2$
30	0,23	1,5	1,5	3,1
15	0,25	1,5	0,95	3,6

**Tableau 16.**

Electrolyte: Electrolyte tableau N° 15  
+ 5 volumes % dépolarisant

Temps en minutes	Ampères	volts	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	% $\text{H}_2$
30	0,37	1,5	6,2	8
15	0,37	1,5	3,1	8

**Tableau 17.**

Electrolyte: Electrolyte tableau N° 15  
+ 10 volumes % dépolarisant

Temps en minutes	Ampères	volts	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	% $\text{H}_2$
15	0,38	1,5	3,4	8,5
15	0,40	1,5	3,5	8,4

D'autre part nous avons mesuré le dégagement d'hydrogène à la cathode en faisant varier la basicité des électrolytes basiques et l'acidité des électrolytes acides.

Les mesures ont été effectuées conformément au schéma figurant dans le tableau No. 13.

Voici les résultats.

**Tableau 18.**

Chaînes basiques:

Electrolyte	% $\text{H}_2$
$\text{NaOH}$ 2-normal . . . . .	0,12
$\text{NaOH}$ normal . . . . .	0,27
$\text{NaOH}$ 50% . . . . .	0,64
$\text{NaOH}$ 20% . . . . .	0,8
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ (Solution saturée) + 10% $\text{ClNa}$	1

Les % correspondent à la valeur minima du dégagement d'hydrogène mesuré dans les différentes chaînes.

Chaînes acides:

Electrolyte	% H <sub>2</sub>
NO <sub>3</sub> H normal	0,4
ClH normal	1,3
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> normal	3,5

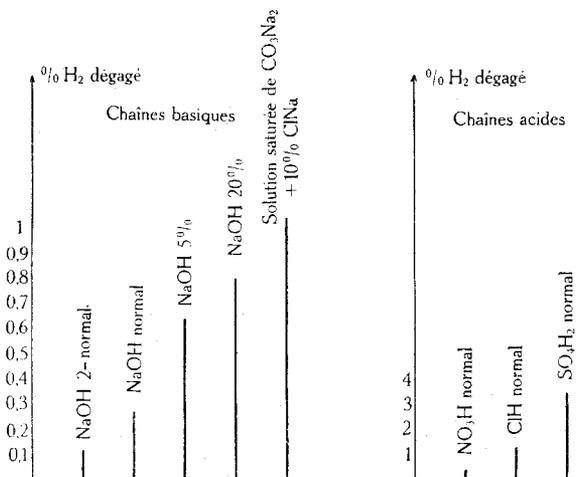


Fig. 13.

Dégagement d'hydrogène à la cathode.

*Rendement électrochimique du métal cathodique.*

Afin de déterminer dans quel électrolyte on peut utiliser avantageusement l'énergie électrochimique de l'aluminium amalgamé, nous avons mesuré le rendement électrochimique de l'aluminium dans des électrolytes basiques et des électrolytes acides.

Par rendement électrochimique d'un métal nous entendons le rapport entre la quantité d'électricité, obtenue par le phénomène électrochimique accompagnant la dissolution d'une certaine quantité de ce métal, et l'équivalent électrochimique de cette quantité de métal.

Les mesures ont été effectuées avec l'acide nitrique concentré comme dépolarisant dans des piles dont voici le schéma:

Aluminium amalgamé	Electrolyte	4 anodes de 8 cm de longueur
Surface totale de 4 cm <sup>2</sup>		12 mm de diamètre
		NO <sub>3</sub> H concentré
	P = 1 cm Hg	

Exemple: Solution saturée de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> + 10% ClNa.

Aluminium dissout	= 0,287 gr.
Cuivre déposé sur la cathode du coulomètre	= 0,9785 gr.
Equivalent en cuivre de l'aluminium dissout	= 1,01 gr.
Rendement électrochimique	= $\frac{0,9875}{1,01} = 97,8\%$

Les résultats qui figurent dans le tableau suivant sont les moyennes arithmétiques de deux mesures effectuées conformément au schéma précédent.

Tableau 19.

Electrolyte	Rendement électrochimique
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> saturé + 10% ClNa. . . . .	97,8%
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> normal. . . . .	96,8%
Solution de ClNa sat. + SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,2-n. .	95,8%
„ „ „ „ + ClH 0,2-n. . . . .	93,6%
„ „ „ „ + NO <sub>3</sub> H n. . . . .	88,6%
„ „ „ „ + NO <sub>3</sub> H 2-n. . . . .	83,2%
1 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + 1 vol. NO <sub>3</sub> H n. . . . .	61,1%
NO <sub>3</sub> H normal. . . . .	58,95%

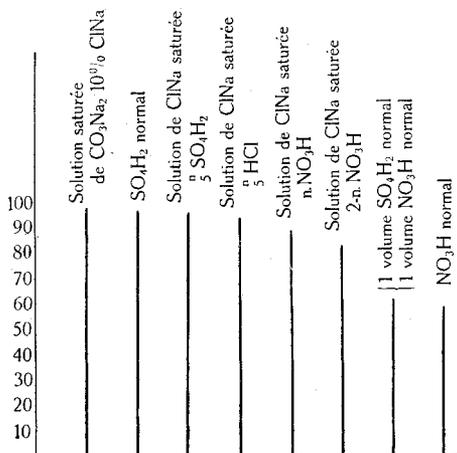


Fig. 14.

% Rendement électrochimique cathodique.

*Rendement électrochimique du dépolarisant de la pile à anode diffusive.*

Le rendement électrochimique du dépolarisant est le rapport entre la quantité d'électricité fournie par une pile à diffusion, pendant la diffusion d'une certaine quantité de dépolarisant, et l'équivalent électrochimique de l'oxygène susceptible d'être réduit par le phénomène électrochimique dans les conditions que réalise la pile à diffusion.

La notion de rendement électrochimique du dépolarisant ne prend un sens que si l'on prend soin d'indiquer la vitesse de diffusion correspondante du dépolarisant pour chaque mesure.

Nous avons mesuré le dépolarisant employé au moyen d'une burette graduée.

Exemple I.

Dépolarisant: 1 vol.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  sol. sat.  
 2,6 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1)  
 Anode de 10 cm de longueur et de 12 mm de diamètre.  
 Pression: 2 cm Hg

Temps en minutes	Ampères	volts	$\text{cm}^3$ dép.	gr. $\text{ClO}_3\text{Na}$
120	1,8	0,8	10,5	3,465 gr.

3,465 gr.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  ont donné 3,6 Amp.-heures  
 3,465 gr.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  devraient donner 5,18 Amp.-heures.  
 Rendement: 70%.

Exemple II.

Dépolarisant: 1 vol.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  sol. sat.  
 2 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:2)  
 Pression:  $\frac{1}{2}$  atm.  
 Rendement: 12,9%.

Exemple III.

Dépolarisant: 1 vol.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  sol. sat.  
 2 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:2)  
 Pression: 2 cm Hg  
 Dépolarisant employé: 7,5  $\text{cm}^3$   
 Quantité d'électricité obtenue: 3,55 amp.-heures  
 2,42 gr.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  ont donné 3,55 amp.-heures  
 2,42 gr.  $\text{ClO}_3\text{Na}$  devraient donner 3,66 amp.-heures  
 Rendement: 97%.

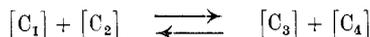
Remarque: le chlore qui se dégage dans le dépolarisant fausse les lectures du volume de dépolarisant employé.

Potentiel d'oxydation et vitesse de réaction du dépolarisant<sup>1)</sup>.

Il est aisé de concevoir, que le potentiel d'oxydation d'un dépolarisant dépend de la nature de ses composants et de leurs concentrations.

D'autre part le potentiel étant facteur d'action de l'énergie électrochimique, toutes choses restant égales dans la pile à anode diffusive la vitesse de réaction du dépolarisant est proportionnelle au potentiel d'oxydation de celui-ci.

Considérons une réaction chimique figurée par l'équation suivante:



Considérons d'autre part une électrode fonctionnant réversiblement selon l'équation précédente.

Admettons que cette électrode soit combinée avec une électrode de potentiel choisi arbitrairement égal à 0 et constant dans une pile fonctionnant réversiblement.

Soit  $\pi_0$  la différence de potentiel entre les deux électrodes.

La formule:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}_1] [\text{C}_2]}{[\text{C}_3] [\text{C}_4]}$$

<sup>1)</sup> Voir: Foerster, Elektrochemie der wässrigen Lösungen, 3. Auflage, S. 220.

exprime la variation du potentiel de l'électrode étudiée en fonction de la variation des concentrations des composants pendant la réaction.

Appliquons cette formule dans le cas de l'acide nitrique employé comme dépolarisant.

On a alors



il vient (NO s'échappant à l'état gazeux, [NO] indique la concentration de NO dissout dans le dépolarisant):

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{NO}_3] [\text{H}']^4}{[\text{NO}]}$$

La concentration de l'eau est supposée constante puisque la réaction se passe en solution diluée.

On constate que le potentiel d'oxydation de l'acide nitrique est directement proportionnel à la concentration de l'ion H', et inversement proportionnel à la concentration de NO dissout.

J'indique les résultats de quelques expériences qui montrent qualitativement qu'une petite augmentation de l'acidité du dépolarisant fait augmenter considérablement son potentiel d'oxydation et sa vitesse de réaction.

*Schéma de la chaîne étudiée:*

Aluminium amalgamé 18 cm de longueur 1 cm de largeur	Solution saturée de ClNa 10% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Pression: 38 cm Hg	Anode: 18 cm de longueur 12 mm de diam. Dépolarisant
--	--	--

La puissance de la chaîne indiquée ci-dessous correspond à la mesure effectuée en court circuit sur l'ampèremètre.

**Tableau 20.**

Dépolarisant	Amp.	Volts	Watts	f. e. m. M.
1 vol. NO <sub>3</sub> H conc.. } 3 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc. }	5,5	0,6	3,3	2,3 volts
NO <sub>3</sub> H conc. . . . .				
1 vol. NO <sub>3</sub> H conc.. } 3 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc. } 4 vol. eau . . . . . }	5,4	0,6	3,24	2,3 ..
1 vol. NO <sub>3</sub> H conc.. } 6 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc. } 6 vol. eau . . . . . }				
1 vol. NO <sub>3</sub> H conc. } 3 vol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> conc. } 12 vol. eau . . . . . }				

*Action des catalyseurs d'oxydation sur le dépolarisant.*

La puissance de la pile se montre insensible à l'action des catalyseurs d'oxydation tels que:



*Effet de la suppression du diaphragme.*

Les expériences ont été effectuées dans l'électrolyte suivant:

Solution saturée de  $\text{ClNa}$  + 10%  $\text{SO}_4\text{H}_2$

La cathode possède les dimensions suivantes:

Longueur: 18 cm

Largeur: 1 cm

Epaisseur: 1 mm

L'anode: Longueur 18 cm

Diamètre 12 mm

Quatre séries d'expériences ont été effectuées: Les deux premières sans diaphragme, les deux secondes avec diaphragme en terre poreuse.

Les résultats qui suivent indiquent les puissances obtenues exprimées en watts pour un même dépolarisant.

Dépolarisant: 1 vol.  $\text{NO}_3\text{H}$  + 3 vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1 : 1).

Tableau 21.

Numéro de l'expérience	Nombre d'anodes	Puissance en watts en court circuit
N° 1 (sans diaphragme)	1 anode	1,9 watts [ Anode ]
N° 2 „ „	4 anodes	7,5 „ [ diffusive ]
N° 3 (avec diaphragme)	1 anode	1,86 „ [ sans anode ]
N° 4 „ „	4 anodes	4,32 „ [ diffusive ]

*Puissance de la pile à anode diffusive en fonction de la composition de l'électrolyte.*

Un certain nombre d'électrolytes ont été comparés dans des conditions identiques conformément au schéma suivant:

Aluminium amalgamé Surface totale: 4 cm <sup>2</sup>	Electrolyte	4 anodes diffusives 8 cm de longueur 12 mm de diamètre Dépolarisant: 1 vol. $\text{ClO}_3\text{Na}$ sol. sat. 2,6 vol. $\text{SO}_4\text{H}_2$ (1:1) Pression: 1 cm Hg
---	-------------	--

Distance de la cathode à l'anode: 3½ cm.

**Tableau 22.**  
*Electrolytes basiques.*

Electrolyte	Puissance en watts
NaOH normal . . . . .	0,25
NaOH 50% . . . . .	0,27
NaOH 2-normal . . . . .	0,35
Solution de $\text{CO}_3\text{Na}_2$ sol. sat. + 10% ClNa . . . . .	0,5
NaOH 20% . . . . .	0,56

*Electrolytes acides.*

$\text{SO}_4\text{H}_2$ normal . . . . .	0,66
ClH „ . . . . .	0,92
$\text{NO}_3\text{H}$ „ . . . . .	1,14

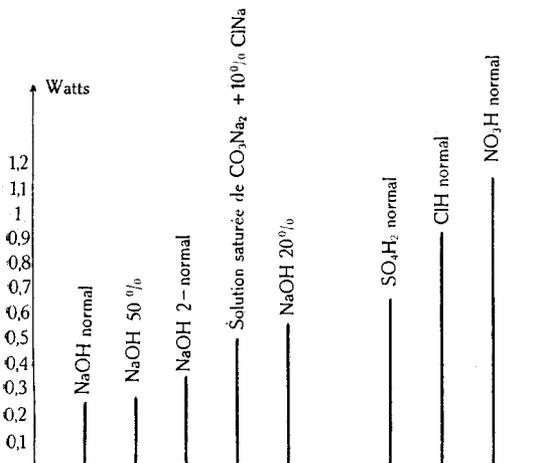


Fig. 15.  
Puissances maxima dans différents électrolytes.  
(Dépolarisant pression: 1 cm Hg)

**INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.**

Nous rappelons tout d'abord que cette étude a été effectuée dans le dessein de fixer les idées sur les possibilités techniques de réalisation d'une pile de petit volume, de grande puissance, et de débit constant.

Les résultats obtenus seront interprétés dans ce sens.

L'examen des tableaux de puissances des chaînes étudiées au moyen de l'anode diffuse montre que la puissance maxima de la pile correspond à une différence de potentiel aux bornes qui varie selon la chaîne étudiée.

Or, l'étude de la fonction

$y = f(eJ)$  (1) où  $e$  = Différence de potentiel aux bornes et  $J$  = Intensité du courant montre que si  $E$  désigne la f. e. m. de la pile, le maximum de la fonction  $y = f(eJ)$  correspond à une valeur de  $e$  égale à  $\frac{E}{2}$ .

En effet:

Soit  $R_i$  la résistance intérieure de la pile,  $R_e$  la résistance extérieure de la pile, on sait que:

$$E = J (R_i + R_e) \tag{2}$$

D'autre part l'équation (1) nous donne

$$\frac{d(eJ)}{de} = 0 \text{ condition du maximum}$$

On tire de cette dernière équation:

$$\frac{e dJ}{de} + \frac{J de}{de} = 0 \text{ ou: } J = -e \frac{dJ}{de} \tag{3}$$

D'autre part l'équation (2) nous donne:

$$E - e = J R_i$$

Sous la forme différentielle:

$$-de = R_i dJ, \text{ car } R_i \text{ est supposée constante, d'où } R_i = -\frac{de}{dJ}$$

On en tire:

$$J = \frac{E - e}{R_i} = \frac{E - e}{-\frac{de}{dJ}} \tag{4}$$

En substituant dans (4)  $J$  par sa valeur tirée de (3), on obtient:

$$e = \frac{E}{2}$$

On voit par là que pour déterminer la puissance maxima d'une pile, il suffit de mesurer la puissance de la chaîne pour une différence de potentiel aux bornes égale à la moitié de la force électromotrice de cette pile.

On pourra donc se contenter dans la pratique d'étudier la variation de la puissance de la pile pour des valeurs de  $e$  voisines de  $\frac{E}{2}$ .

D'autre part la comparaison des graphiques fig. 4 à 7 et fig. 8 à 10 montre que la détermination de la puissance maxima d'une pile donne des résultats différents, si l'on détermine cette grandeur en partant d'une résistance extérieure faible que l'on augmente graduellement, ou si l'on procède des grandes résistances extérieures aux petites. Ce dernier procédé donne une puissance maxima supérieure à celle que l'on obtient dans le premier cas, car la polarisation est plus faible.

En outre le maximum observé dans ce cas correspond bien à

$$e = \frac{E}{2}$$

(Voir tableaux 9 à 12 bis.)

Le graphique fig. 14 montre que la puissance maxima d'une pile à diffusion, toutes choses restant égales, dépend de la composition de l'électrolyte.

Le maximum observé dans les chaînes basiques correspond à une solution de soude caustique de 20%.

Le maximum observé dans les chaînes acides correspond à l'acide nitrique normal.

L'examen des tableaux 1 à 13 et du tableau 20 montre que pour une même pression exercée sur différents dépolarisants, l'acide nitrique concentré présente la plus grande vitesse de réaction.

D'autre part l'acidité du dépolarisant joue un rôle considérable sur la puissance de la pile correspondante.

L'action semble être tout à fait normale, car le potentiel d'oxydation augmente plus rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'ion  $H^+$ , qu'avec l'augmentation de celle de l'ion oxydant. En outre il n'y a pas d'effet des catalyseurs d'oxydation.

L'examen des tableaux No. 13, 14 et 18 montre que le dégagement d'hydrogène cathodique dépend du débit de la pile à diffusion et de la nature de l'électrolyte.

Ce dégagement est le plus faible pour une pile à diffusion débitant en court-circuit dans l'électrolyte: NaOH 2-normal (0,12%).

Il est le plus fort dans l'acide nitrique normal pour une densité de courant à la cathode de 0,025 amp. par  $cm^2$  et s'élève alors à 80%.

Les tableaux 15, 16 et 17 montrent que ce dégagement d'hydrogène augmente à mesure que l'électrolyte augmente sa concentration en ions oxydants.

D'autre part l'examen du tableau 18 montre que ce dégagement dans les chaînes acides est le plus faible pour l'acide nitrique normal, mais comme une mesure directe du rendement électrochimique cathodique donne (tableau 19) le rendement le plus faible pour cet électrolyte, nous devons admettre que les pertes par réactions chimiques proprement dites sont les plus grandes dans cet électrolyte.

Les rendements électrochimiques de l'aluminium qui figurent dans le tableau 19 montrent que le maximum pour une chaîne basique correspond à une solution saturée de soude + 10% de chlorure de sodium, et pour une chaîne acide à l'acide sulfurique normal. Il est dans ces deux cas pratiquement quantitatif.

Le rendement électrochimique du dépolarisant (voir page 510) n'est que de 12% environ dans une chaîne fonctionnant à sa puissance maxima. Il s'élève à environ 70% lorsque cette chaîne fonctionne à la pression de 1 cm Hg sur le dépolarisant ce qui correspond à une faible puissance et une grande polarisation. La pile ne fournit pas dans ce cas un débit constant.

Nous faisons remarquer à ce propos que les mesures de rendement électrochimique du dépolarisant à la pression de 1 cm Hg donnent des valeurs équivoques, car le dégagement de gaz à l'intérieur de l'anode augmente considérablement le volume du dépolarisant et fausse les mesures.

Quoi qu'il en soit, le rendement électrochimique du dépolarisant est très faible.

Le tableau No. 21 montre que par l'emploi de l'anode diffuseuse on obtient une pile à grande puissance dont la puissance est (pourvu que la cathode soit suffisamment grande) pratiquement la somme des puissances que fournissent séparément les éléments employés pour la construction de l'anode, ce qui n'est pas réalisé dans la pile à anode munie de diaphragme. Grâce à l'emploi de l'anode diffuseuse on peut régler au moyen de la pression exercée sur le dépolarisant l'arrivée de celui-ci à la surface de l'anode selon les besoins.

#### CONCLUSION.

Les résultats du présent travail peuvent se résumer dans les considérations suivantes :

- 1<sup>o</sup> Nous avons réalisé un dispositif pratiquement utilisable pour l'étude de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides au moyen de l'électrode diffuseuse.
- 2<sup>o</sup> Nous avons déterminé les courbes de puissance de différents systèmes au moyen de l'anode diffuseuse pour différents dépolarisants.
- 3<sup>o</sup> Nous avons mesuré le dégagement d'hydrogène sur une cathode d'aluminium amalgamé en fonction de la densité de courant dans la pile à anode diffuseuse.
- 4<sup>o</sup> Nous avons étudié la variation de ce dégagement d'hydrogène sous l'action de l'addition d'un dépolarisant dans l'électrolyte.
- 5<sup>o</sup> Nous avons mesuré le rendement électrochimique du métal dissout pendant le fonctionnement d'une pile à anode diffuseuse.
- 6<sup>o</sup> Nous avons montré les difficultés auxquelles on s'expose dans les essais de mesure du rendement électrochimique d'un dépolarisant.
- 7<sup>o</sup> Nous avons montré qualitativement que la vitesse de réaction d'un dépolarisant et son potentiel d'oxydation sont insensibles à l'action des catalyseurs d'oxydation et que la variation de l'acidité entraîne des variations de ces grandeurs, qui paraissent normales.
- 8<sup>o</sup> Nous avons indiqué l'effet de la suppression du diaphragme dans une pile à anode diffuseuse.
- 9<sup>o</sup> Nous avons comparé les puissances maxima d'un système à anode diffuseuse pour différents électrolytes.

10<sup>o</sup> Nous avons interprété les résultats de nos essais. Nous avons démontré mathématiquement et expérimentalement que la puissance maxima d'une pile à anode diffuse correspond à une valeur de la différence de potentiel aux bornes égale à la moitié de la force électromotrice.

Nous faisons remarquer que les essais figurant dans cette conclusion dans les paragraphes 3 à 9 ne sont qu'une introduction à des travaux ultérieurs.

J'exprime ici mes remerciements sincères à M. *A. L. Bernoulli*, professeur, pour ses conseils bienveillants. En outre je remercie sincèrement M. *A. Schmid*, privatdocent, sous l'impulsion duquel j'ai effectué ce travail.

Bâle, Laboratoire de chimie physique de l'Université.

---

## Etude de quelques méthodes de dosage de l'arsenic trivalent

par Louis A. Deshusses et Jean Deshusses.

(3. VI. 27.)

### INTRODUCTION.

L'extension de l'usage des composés de l'arsenic dans la lutte contre les parasites des cultures oblige maintenant les laboratoires de contrôle à effectuer journellement des dosages en série de l'arsenic tri- et pentavalent, dans des sels caractérisés ou dans des spécialités commerciales.

Devant l'obligation d'un contrôle exact, les laboratoires appliquent le plus souvent la méthode gravimétrique à l'arséniate ammoniacomagnésien, faute de pouvoir reconnaître dans la bibliographie d'autres méthodes plus expéditives et aussi exactes, dûment vérifiées dans les divers cas qui se présentent couramment.

Ce fait nous a engagés à soumettre d'abord à l'examen quelques-unes des méthodes de détermination de l'arsenic trivalent avec l'objectif de proposer une méthode expéditive et précise convenable pour les analyses en série.

### LES MÉTHODES.

On peut grouper les principales méthodes proposées sous les rubriques suivantes.

#### *A. Titrage de As<sup>III</sup>. Méthode Avery-Beans.*

Si le dosage de l'arsenic trivalent dans l'anhydride arsénieux technique ou un arsénite n'offre aucune difficulté, il n'en est plus de même pour certains arsénites tel que l'acéto-arsénite de cuivre ou vert

de Schweinfurth par exemple, dont la solution colorée influence la précision du titrage direct par l'iode. *Avery* et *Beans*<sup>1) 2) 3)</sup> ont cependant proposé une méthode simple et rapide de dosage des verts de Schweinfurth. Ils dissolvent le produit dans l'acide chlorhydrique, neutralisent avec du carbonate de sodium, ajoutent du tartrate de potassium et titrent la solution bleue par l'iode.

Dans une note complémentaire<sup>2)</sup> les auteurs font observer que si le vert est mélangé d'anhydride arsénieux, il est nécessaire de solubiliser cet anhydride par un traitement à l'acétate de sodium.

La modification apportée par *Haywood*<sup>4)</sup> permet de doser séparément l'arsenic de l'acéto-arsénite et l'anhydride arsénieux libre. Cette méthode est celle que nous avons adoptée, à quelques détails près, et nous la décrivons plus loin.

Citons encore l'ingénieuse technique de *Kolthoff* et *Kreemer*<sup>5)</sup> par laquelle on dose volumétriquement l'arsenic et le cuivre dans la même solution. L'importance du tour de main est ici si considérable que la méthode ne peut intéresser les laboratoires de contrôle.

Nous renvoyons à la bibliographie le lecteur qui désirerait connaître les autres méthodes qui ne nous ont pas paru présenter les avantages indiscutables de la méthode *Avery-Beans*<sup>6) 7) 8)</sup>.

## B. Méthodes par distillation.

La volatilisation de  $\text{As}^{\text{III}}$  peut avoir lieu soit en solution chlorhydrique soit en présence d'alcool méthylique, par distillation simple ou dans un courant d'air.

### 1. Distillation simple en solution chlorhydrique.

La méthode est classique, trop connue et trop appréciée pour qu'il soit utile d'insister ici sur la technique ou l'appareillage<sup>9) 10) 11)</sup>. Elle est même officielle aux Etats-Unis.

On a proposé des dispositifs nombreux adaptés à des buts particuliers: diverses séparations de l'arsenic ou suppression de l'action des vapeurs acides sur les bouchons<sup>12)</sup>.

1) *Avery* et *Beans*, Am. Soc. **23**, 485 (1901).

2) *Avery* et *Beans*, Am. Soc. **25**, 1096 (1903).

3) *Avery*, C. **1906**, II, 1159.

4) *Haywood*, Am. Soc. **25**, 963 (1903).

5) *Kolthoff* et *Kreemer*, Bl. [4] **32**, 1162 (1922).

6) *Jamieson*, J. Ind. Eng., Chem., **10**, 290 (1918).

7) *Mahin*, Am. Soc. **28**, 1598 (1906).

8) *Smith*, Am. Soc. **21**, 769 (1899); **22**, 568 (1900).

9) *Böttger*, Ch. Z. **47**, 783 (1923).

10) *Jannasch* et *Seidel*, B. **43**, 1218 (1910); J. pr. [2] **91**, 133 (1915).

11) *Ramadier*, thèse Genève 1924.

12) *Kleine*, Ch. Z. **30**, 585 (1906).

L'appareil de *Heiduschka*<sup>1)</sup> se distingue par sa simplicité. Nous l'avons fait construire en verre avec ajustages rodés et nous avons pu constater qu'il ne peut être recommandé. En effet le tube à boules servant de réfrigérant, identique à celui de *Kjeldhal*, plonge dans une solution de soude caustique concentrée et les retours violents ne peuvent être évités que grâce à une rigoureuse et fatigante surveillance.

D'ailleurs, l'inconvénient de toutes ces méthodes, sensible surtout dans les analyses en série, réside dans l'emploi d'une quantité considérable d'acide chlorhydrique concentré que l'on est obligé de distiller presque complètement.

### 2. Distillation en solution chlorhydrique, dans un courant d'air.

L'emploi du courant d'air, préconisé par *Moser* et *Ehrlich*<sup>2)</sup> pour la séparation quantitative de l'arsenic d'avec tous les métaux, améliore sensiblement la technique en ce sens que l'on utilise moins d'acide et que la distillation est parfaitement régulière.

### 3. Distillation de $As^{III}$ sous forme d'éther méthyl-arsénieux.

C'est en 1895 que *Friedheim* et *Michaelis*<sup>3)</sup> ont publié leur méthode de séparation de l'arsenic du molybdène, tungstène et vanadium dans laquelle l'alcool méthylique ne sert que de réducteur.

C'est bien à *Duparc* (1905)<sup>4)</sup> que revient le mérite d'avoir eu l'idée de distiller l'arsenic sous forme d'éther méthyl-arsénieux. C'est à son instigation que *Cantoni* et *Chautems*<sup>5)</sup> ont appliqué à la volatilisation de l'arsenic, la méthode de *Rosenblatt* et *Gooch* relative à l'acide borique. L'expérience a fait justice de l'affirmation de ces deux auteurs selon laquelle l'entraînement de  $As^{III}$  est quantitatif à la température ordinaire. (*Collins* 1912<sup>6)</sup>, *Moser* et *Perjatel* 1912<sup>7)</sup>, *Duparc* et *Ramadier* 1925).

*Moser* et *Perjatel*<sup>7)</sup> ont à leur tour préconisé cette méthode en la modifiant sur un point essentiel, la température de distillation, pour le dosage de  $As^{III}$  et sa séparation d'avec le cuivre, l'antimoine et l'étain.

*Moser* et *Ehrlich* (1922)<sup>8)</sup> l'ont appliquée à la séparation de l'arsenic d'avec le tungstène, le vanadium et le molybdène et presque en même temps *Duparc* et *Ramadier* (1922)<sup>9)</sup> effectuent divers essais d'entraînement dans des conditions déterminées.

<sup>1)</sup> *Heiduschka* et *Reuss*, Z. anal. Ch. **50**, 269 (1911).

<sup>2)</sup> *Moser* et *Ehrlich*, B. **55**, 430 (1922).

<sup>3)</sup> *Friedheim* et *Michaelis*, B. **23**, 1414 (1895).

<sup>4)</sup> *Duparc*, *Cantoni* et *Chautems*, Arch. Gen. [4] **19**, 506 (1905).

<sup>5)</sup> *Cantoni* et *Chautems*, Ann. chim. anal. **10**, 213 (1905).

<sup>6)</sup> *Collins*, ref. Ann. chim. anal. **17**, 385 (1912).

<sup>7)</sup> *Moser* et *Perjatel*, M. **33**, 797 (1912); Z. angew. Ch. [2] **26**, 4 (1913).

<sup>8)</sup> *Moser* et *Ehrlich*, B. **55**, 430 (1922).

<sup>9)</sup> *Duparc* et *Ramadier*, Helv. **5**, 552 (1922).

Parmi les expériences de ces derniers auteurs, celles qui sont effectuées avec l'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique nous ont paru des plus intéressantes, et nous nous sommes efforcés d'adapter cette technique au cas de certains dosages de  $\text{As}^{\text{III}}$  que les laboratoires de contrôle ont l'obligation d'effectuer.

Divers imprévus que réserve la lecture de la thèse de *Ramadier* nous ont engagés à étudier la question de plus près.

### C. Dosage gravimétrique.

Cette méthode de référence a fait l'objet de recherches complètes<sup>1) 2) 3)</sup> Nous nous sommes arrêtés à la méthode *Levol*, améliorée par *Gooch* et *Phelps* pour ce qui concerne la séparation de l'arsenic et du cuivre<sup>4)</sup>.

L'oxydation de  $\text{As}^{\text{III}}$  a été assurée par l'acide nitrique concentré à l'exclusion du procédé défectueux au chlorate<sup>5)</sup>.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous décrirons d'abord les résultats obtenus avec la méthode *Avery-Beans*, ensuite ceux qui sont relatifs aux méthodes par distillation en présence d'alcool méthylique; nous confronterons finalement ces diverses données.

#### *Méthode Avery-Beans-Haywood.*

Nous avons adopté finalement la technique modifiée suivante:

On pèse 1 gr. de substance que l'on dissout à froid dans l'acide chlorhydrique N; 15 à 20 cm<sup>3</sup> suffisent. On neutralise avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à formation d'un précipité que l'on redissout par addition d'une solution de tartrate de potassium en quantité telle que l'on introduise 1 à 2 gr. de ce sel. On complète à 250 cm<sup>3</sup>.

Si, lors de la dissolution du vert, il reste un résidu, on filtre sur un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, lave à l'eau le résidu qui servira à la détermination de l'anhydride arsénieux libre ainsi que des impuretés insolubles éventuelles (sable,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ...).

Le filtrat est traité comme précédemment. On prélève 50 cm<sup>3</sup> de la solution, ajoute 250 cm<sup>3</sup> d'eau et l'on titre avec l'iode en présence d'empois d'amidon. Le filtre avec le résidu est porté dans un bécber où on le traite par une solution de carbonate de sodium, ou mieux, de soude caustique. Le dosage de l'arsenic s'effectue dans cette solution selon la technique courante.

N.B. — Cette façon d'opérer en séparant l'acéto-arsénite de cuivre de l'anhydride arsénieux libre permet d'éviter la réduction du cuivre

<sup>1)</sup> *Austin*, Z. anorg. Ch. **23**, 147 (1900).

<sup>2)</sup> *Virgili*, Z. anal. Ch. **44**, 492 (1905).

<sup>3)</sup> *Winkler*, Z. angew. Ch. **32**, 122 (1919).

<sup>4)</sup> *Gooch* et *Phelps*, Z. anorg. Ch. **52**, 293 (1907).

<sup>5)</sup> *Moser* et *Perjatel*, M. **33**, 797 (1912).

par ébullition avec le carbonate de sodium ou la soude et une oxydation consécutive de As<sup>III</sup>.

*Résultats.* Les analyses des échantillons de verts de Schweinfurth que nous avons effectuées au cours de notre travail ordinaire de contrôle ont été vérifiées par gravimétrie (tableau 1).

**Tableau 1** (Chiffres non corrigés).

Échantillon	Anhydride arsénieux pour cent			Finesse %	Remarques
	combiné	libre	total		
1	56.83	0	56.83	86.9	Cristallin
2	55.54	0	55.54	99.1	Amorphe
3	40.66	0	40.66	98.6	BaSO <sub>4</sub> :26,1%
4	56.48	0	56.48	95.7	Cristallin
5	52.88	0	52.88	94.3	Amorphe bcp. Sable
6	55.99	0.91	56.90	78.2	„ —
7	52.93	5.71	58.64	92.7	„ —
8	49.30	6.62	55.92	96.8	CuO:5%
9	55.65	0.20	55.85	98.0	Amorphe
10	56.40	0	56.40	90.3	Amorphe
11	56.42	0.12	56.54	94.7	Amorphe

Les observations que nous avons faites sont de grande importance. Elles montrent que *le marché de cet insecticide est encombré de produits mal définis ou falsifiés dont l'agriculture n'a que faire*, et qui circulent à la faveur de l'insouciance où l'on est encore d'unifier les méthodes analytiques et les bases d'appréciations des insecticides.

*Nous avons observé que la méthode Avery-Beans comporte une erreur systématique par excès* que l'on peut rapporter à l'influence de la coloration bleue de la solution à titrer sur le virage au bleu de l'empois d'amidon. Les chiffres suivants accusent les écarts entre les titrages et les dosages de référence.

**Tableau 2.**

N°	Gravimétrie	Avery-Beans	Alcool et HCl	Alcool saturé
1	56.75	56.83	56.77	56.73
2	55.47	55.54	55.51	55.50
7	58.59	58.64	58.60	58.56
10	56.36	56.40	56.23	56.25
11	56.50	56.54	56.42	56.42

La moyenne arithmétique des écarts entre les dosages selon la méthode *Avery-Beans* et la gravimétrie est de 0,098% de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre les chiffres moyens obtenus avec les méthodes par distillation en présence d'alcool et celle d'*Avery-Beans* on observe un écart analogue

de 0,13%. La moyenne des écarts entre un titrage d'une solution de  $As_2O_3$  exempte de cuivre et un titrage de la même quantité d'arsenic en présence de cuivre, en quantité calculée sur la base d'un vert à 50%  $As_2O_3$  et 30%  $CuO$ , est de 0,09%, toutes opérations étant conduites comme s'il s'agissait d'un vert de Schweinfurth.

Ces observations concordant, on peut admettre que la *méthode Avery-Beans* est entachée d'une erreur par excès de 0,1% de  $As_2O_3$ . Cette erreur, d'ailleurs faible, peut être aisément corrigée.

*Remarque.* Du point de vue de l'utilisation des verts de Schweinfurth, la seule détermination du titre en arsenic est insuffisante. D'autres propriétés interviennent qui influencent l'efficacité de l'insecticide. La finesse joue un rôle considérable et le cuivre doit être également dosé. Il serait temps que les laboratoires s'entendissent sur les bases qu'il convient d'adopter pour l'appréciation de la valeur des insecticides de grosse consommation. La finesse a été déterminée au moyen du tamis de soie à 6400 mailles par  $cm^2$ . Il apparaît qu'une finesse minimum de 90% peut être requise.

Le dosage du cuivre a été fait par électrolyse prudente de la solution nitrique sous 0,5 A. et 1,9 V. Dans ces conditions la séparation du cuivre est complète après 8 heures.

Le traitement de la solution d'acéto-arsénite par la soude et la précipitation consécutive du cuivre sous forme d'oxydure ne peuvent être opérés que dans le cas d'un vert de Schweinfurth pur, non additionné de composés cupriques.

*Distillation du chlorure d'arsenic en présence d'alcool méthylique, dans un courant d'air.*

*1. Appareillage.*

Bien que très simple, il donne toute satisfaction; nous avons réduit le dispositif de condensation au strict nécessaire et supprimé le réfrigérant à eau.

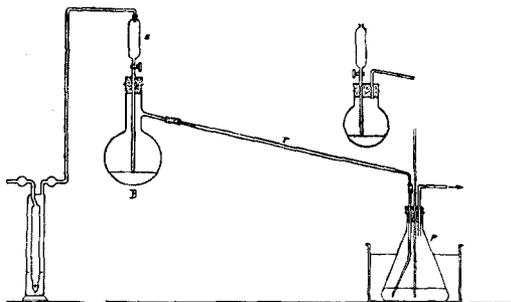


Fig. 1.

La fig. 1 nous dispense d'une description complète.

Le ballon à distiller *B* a une contenance de 300 cm<sup>3</sup> et l'erlenmeyer *F* de 500 cm<sup>3</sup>, le diamètre du réfrigérant *T* est de 1 cm. Comme précaution supplémentaire, nous avons intercalé, entre le dispositif d'aspiration (trompe à eau et flacon régulateur) et l'erlenmeyer, un absorbeur à boules. La vitesse du courant d'air est mesurée avec un anémomètre et maintenue à 30 litres-heure.

## 2. Technique d'une mesure.

On pèse 0,2 gr. de substance (Vert de Schweinfurth, arsénite de chaux...) que l'on introduit dans l'entonnoir cylindrique au moyen d'alcool méthylique anhydre. On rince l'entonnoir avec de l'alcool de telle façon que la quantité totale d'alcool atteigne 30 cm<sup>3</sup>. On ferme le tube de sûreté et l'air circule alors dans l'appareil.

On introduit 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique saturé de gaz chlorhydrique (46% de HCl) dans l'entonnoir. On fixe sur l'entonnoir le tube adducteur d'air relié aux barboteurs à acide sulfurique (et, dans nos essais, à l'anémomètre). On plonge le ballon dans l'eau bouillante et l'on distille. Après la première demi-heure on ajoute, sans interrompre le courant d'air, 20 cm<sup>3</sup> d'alcool et après 1 heure, 10 cm<sup>3</sup> d'alcool et 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique. La distillation dure 2 heures au moins.

On titre le distillat avec l'iode n/15 d'après le procédé ordinaire ou, afin de profiter de la forte acidité du distillat, selon la méthode de Györy<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> au bromate de potassium 0,1-n.

### *Emploi de l'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique.*

L'inconvénient de la méthode que nous venons de décrire réside dans la durée de la distillation. Nous avons pensé l'abaisser en utilisant l'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique et nous avons adopté une concentration de 20%. L'appareillage reste identique mais la technique de la mesure subit la petite modification suivante:

La substance contenant 0,2 gr. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au maximum est introduite dans l'appareil au moyen d'une petite quantité d'alcool méthylique anhydre.

Le courant d'air étant établi, on verse dans l'entonnoir 50 cm<sup>3</sup> d'alcool saturé. On plonge le ballon dans l'eau bouillante et, après 10 minutes, on rajoute 15 cm<sup>3</sup> d'alcool saturé. On renouvelle cette addition dès qu'il ne reste plus que quelques cm<sup>3</sup> de liquide dans le ballon.

<sup>1)</sup> Gooch et Phelps, Z. anal. Ch. **7**, 123 (1894); **47**, 64 (1908); **65**, 464 (1924).

<sup>2)</sup> Györy, Z. anal. Ch. **32**, 415 (1893).

<sup>3)</sup> Manchot et Aberhauser, Z. anorg. Ch. **138**, 357 (1924).

La durée de la distillation oscille entre 25 et 30 minutes. *Par addition de 2 gr. de bromure de potassium, on peut même la réduire de moitié.*

Les courbes de la figure 2 (voir plus loin) montrent d'une façon fort suggestive cet accélération considérable du passage de l'arsenic.

### 3. Résultats.

Les deux méthodes de distillation, avec acide et alcool et avec alcool saturé, fournissent des chiffres concordants (voir tableau 3).

Notons que ces méthodes présentent un avantage sur celle d'*Avery-Beans* quand il s'agit de doser l'anhydride arsénieux en présence d'une grande quantité de cuivre ou de matières colorantes ainsi que l'exigent certains produits modernes, insecticides en même temps qu'anticryptogamiques.

Tableau 3.

Échant.	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en %	
	Distillation avec:	
	Alcool et acide	Alcool saturé
1	56.77	56.73
2	55.51	55.50
4	56.46	56.50
7	58.60	58.56
10	56.23	56.25
11	56.42	56.42

### Étude des modes de distillation.

Ces sortes d'études ont été fort bien entreprises par *Moser* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>. Quelques détails méritaient cependant un examen et d'autres un supplément de vérification: ainsi pour ce qui concerne l'influence de la vitesse du courant d'air et l'addition de bromure de potassium.

Toutes les méthodes de distillation vouent un soin particulier à éviter l'hydrolyse du trichlorure d'arsenic ou la saponification de l'éther méthyl-arsénieux. Elles sont avantageuses dans la mesure où elles assurent une distillation intégrale de As<sup>III</sup> dans un court laps de temps.

Dans le cas où l'on distille en présence d'acide chlorhydrique seulement, les trois phases acide chlorhydrique, trichlorure d'arsenic et eau sont en équilibre avec les mêmes constituants gazeux. Le tri-

<sup>1)</sup> *Moser et Ehrlich*, B. 55, 437 (1922).

chlorure d'arsenic non dissocié de la phase liquide passe dans la phase gazeuse et peut être entraîné par le courant d'air.

D'autre part, l'hydrolyse du trichlorure d'arsenic augmente avec les progrès de la distillation puisque la concentration de l'acide chlorhydrique diminue.

Le problème est donc là :

- 1<sup>o</sup> diminuer le degré de dissociation du trichlorure d'arsenic en s'arrangeant pour augmenter la concentration des ions chlore présents (addition de chlorures).
- 2<sup>o</sup> S'opposer à l'hydrolyse progressive du trichlorure d'arsenic. Ici les moyens ne manquent pas : utiliser dès le début une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré, effectuer des additions d'acide chlorhydrique au cours de la distillation ou distiller en présence de certains adjuvants. Moser et Ehrlich<sup>1)</sup> observent que les substances insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré mais solubles dans cet acide dilué assurent une notable rétrogradation de l'hydrolyse (bromure de potassium, chlorure et acétate de baryum, diborate, benzoate et nitroprussiate de sodium, lactose). D'un point de vue différent, Röhre<sup>2)</sup> constate que les substances susceptibles d'une forte hydratation augmentent la tension de vapeurs du trichlorure d'arsenic. L'acide phosphorique et surtout l'acide sulfurique, les chlorures de calcium et d'aluminium sont très efficaces. Les chlorures de baryum, de cuivre, de cadmium, le bromure de potassium restent sans effet.

Notre étude a porté sur les points suivants :

- a) Comparaison des courbes de distillation du trichlorure d'arsenic en présence des divers réactifs proposés ; avec ou sans addition de bromure de potassium.
- b) Recherche de l'influence de la vitesse du courant d'air sur le passage du trichlorure d'arsenic.
- c) Choix de l'appareillage.

#### a) Les courbes de distillation.

La marche de la distillation a été observée en remplaçant toutes les 10 minutes l'erenmeyer par un autre garni d'eau. Aucune addition n'étant effectuée dans le ballon à distiller, on peut ainsi noter plus aisément le moment où le ralentissement du passage du trichlorure d'arsenic décele l'hydrolyse.

Nous ne transcrivons à titre d'exemple que les chiffres obtenus pour deux des distillations et qui ont servi à construire deux des courbes de la figure 2.

<sup>1)</sup> Moser et Ehrlich, B. 55, 437 (1922).

<sup>2)</sup> Röhre, Z. anal. Ch. 65, 109 (1924).

Tableau 4.

Temps en minutes	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> trouvé	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> distillé en %	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> restant
I. HCl, alcool.			
10	0.0822	41.10	0.1178
20	0.0550	68.62	0.0627
30	0.0296	83.43	0.0331
40	0.0149	90.89	0.0182
50	0.0075	94.64	0.0107
60	0.0039	96.61	0.0068
70	0.0025	97.85	0.0043
80	0.0016	98.66	0.0027
90	0.0012	99.28	0.0014
100	0.0010	99.77	0.0005
	0.1994		
II. HCl, alcool, KBr.			
10	0.1121	56.04	0.0879
20	0.0538	82.95	0.0341
30	0.0192	92.58	0.0148
40	0.0074	95.28	0.0094
50	0.0038	98.20	0.0036
60	0.0025	99.43	0.0011
70	0.0015	100.17	—
	0.20035		

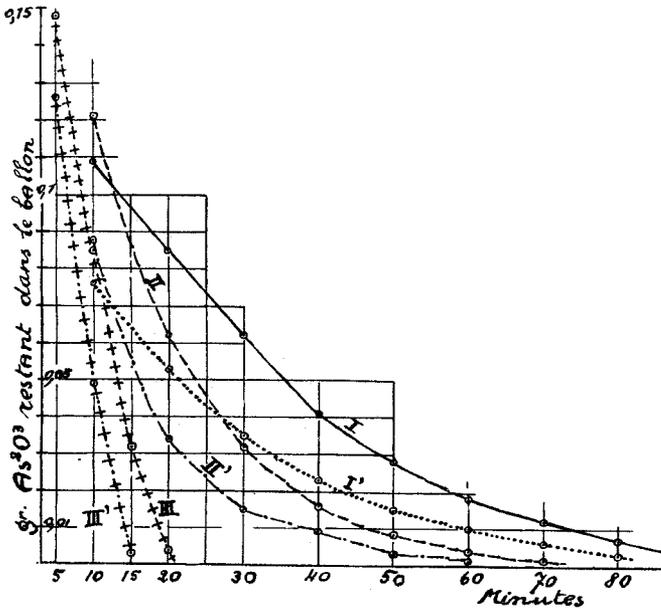


Fig. 2.

I.	Courbe de distillation en présence de HCl.
I'.	„ „ „ de HCl et KBr.
II.	„ „ „ de HCl et alcool.
II'.	„ „ „ de HCl, alcool et KBr.
III.	„ „ „ d'alcool saturé.
III'.	„ „ „ d'alcool saturé et KBr.

On observe donc que la vitesse du passage de l'arsenic croît dans l'ordre suivant: Acide chlorhydrique, acide et alcool, enfin alcool saturé. Dans les trois cas, l'addition du bromure de potassium augmente très sensiblement la vitesse de passage de l'arsenic.

Dans les conditions où s'effectue la distillation, la vitesse de passage est maximum pour l'alcool saturé de gaz chlorhydrique et additionné de bromure de potassium. La totalité de l'arsenic peut passer en 15 minutes si l'on prend la précaution d'ajouter 15 cm<sup>3</sup> de réactif après 10 minutes de distillation.

#### *Rôle du bromure de potassium.*

Les quantités d'arsenic qui restent dans le ballon après chaque 10 minutes doivent former une progression géométrique décroissante dont on peut calculer la raison.

On peut construire à l'aide de cette donnée une courbe calculée qui, lorsque la distillation du trichlorure d'arsenic est normale, doit coïncider avec la courbe expérimentale. L'apparition de l'hydrolyse serait signalée par la discordance de ces deux courbes.

On observe effectivement la discordance lorsque la distillation est faite en présence d'acide chlorhydrique seul, mais il faut noter que celle-ci se manifeste dans nos essais dès le début de la courbe. Les raisons varient d'ailleurs beaucoup. En présence de bromure de potassium, les raisons sont sensiblement constantes pendant 40 minutes et la courbe calculée coïncide d'une façon satisfaisante avec la courbe expérimentale pendant ce laps de temps.

Or, nous notons que la dissolution complète du bromure dans le contenu du ballon a lieu après 40 minutes de distillation environ et nous rapportons à ce fait la divergence qui se manifeste dès ce moment entre les deux courbes.

D'autre part, c'est dès le début de la distillation que l'efficacité du bromure se révèle, à un moment où l'on ne peut supposer que le trichlorure d'arsenic a déjà subi une hydrolyse notable.

Le bromure accélére également une distillation dans laquelle l'hydrolyse du trichlorure d'arsenic ne peut être envisagée, comme dans le cas où l'on utilise l'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique (voir fig. 2). *Röhre* observe de plus que le bromure n'augmente pas la tension de vapeur du trichlorure d'arsenic. On est donc amené à chercher la raison de l'influence du bromure dans une action toute physique de ce sel sur le cours de la distillation.

Nous avons tenu à vérifier cette déduction qui paraît audacieuse en distillant l'arsenic en présence d'une matière inerte telle que le quartz pilé.

Les essais ont été conduits de la façon déjà décrite, dans les conditions suivantes:

- I. 0,2 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 50  $\text{cm}^3$  HCl saturé.
- II. 0,2 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 50  $\text{cm}^3$  HCl saturé, 2 gr. KBr.
- III. 0,2 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 50  $\text{cm}^3$  HCl saturé, 2 gr. quartz.

L'arsenic et l'acide chlorhydrique distillés ont été déterminés sur chaque prise pendant 90 minutes.

Tableau 5.

	Temps minutes	$\text{As}_2\text{O}_3$ distillé	gr. HCl distillé	Rapport HCl: $\text{As}_2\text{O}_3$
I.	10	0.09114	8.60	94.4
	20	0.02349	2.40	102.3
	30	0.02314	2.13	91.9
	40	0.02065	1.57	75.7
	50	0.01353	1.30	96.2
	60	0.00997	1.11	111.3
II.	10	0.12353	9.71	78.6
	20	0.02314	2.09	90.4
	30	0.01780	1.59	89.7
	40	0.01246	1.25	100.0
	50	0.00748	0.95	127.6
	60	0.00570	0.84	148.2
III.	10	0.12567	9.14	72.7
	20	0.02065	1.98	95.9
	30	0.01816	1.72	94.8
	40	0.01246	1.19	95.5
	50	0.00925	1.10	118.8
	60	0.00569	0.79	138.7

La lecture des chiffres permet donc de constater l'identité d'action entre le bromure et le quartz pilé. Les deux matières favorisent le passage du trichlorure d'arsenic dans la même mesure. On observe de même que la régularisation de la distillation se produit pendant 40 minutes environ. Le quartz permet même d'obtenir des rapports HCl: $\text{As}_2\text{O}_3$  relativement plus constants qu'avec le bromure.

Dans les conditions où nous nous sommes placés, l'entraînement de 1 gr. de  $\text{As}_2\text{O}_3$  exige 90 à 95 gr. (expérience II et III) soit 55 à 58 litres de gaz chlorhydrique<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Treadwell, Helv. 5, 818 (1922).

L'effet physique du bromure ne peut donc être mis en doute. Nous reviendrons d'ailleurs sur la question.

b) *Influence de la vitesse du courant d'air sur le passage du trichlorure d'arsenic en présence d'alcool méthylique.*

Les essais ont été effectués de la façon suivante: 0,2 gr. d'anhydride arsénieux sont distillés en présence de 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique saturé et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique anhydre. La distillation est interrompue toutes les 10 minutes. L'arsenic et l'acide chlorhydrique sont dosés.

Les débits d'air étudiés sont: 15, 25 et 35 litres-heure.

Voici quelques-uns des résultats obtenus pour l'arsenic distillé.

Tableau 6.

Temps	15 L. H.	25 L. H.	35 L. H.
10	0,05388 gr.	0.07993 gr.	0.07706 gr.
20	0.11418	0.13458	0.13171
30	0.14983	0.16007	0.16276
40	0.16900	0.17714	0.17886
50	0.17906	0.18690	0.18796
60	0.18620	0.19265	0.19409

Il ressort de ce tableau, comme de la lecture des courbes qui peuvent en être déduites, que l'on *augmente la vitesse du passage de l'arsenic en portant le débit d'air de 15 à 25 litres-heures. Une élévation plus considérable du débit n'apporte aucun avantage sensible.*

c) *Les appareillages.*

La plupart des essais qui ont été décrits précédemment ont été répétés avec un appareillage inspiré de celui de Moser. Un ballon à col large de 200 à 300 cm<sup>3</sup> est fermé par un bouchon de caoutchouc que traversent le tube de l'entonnoir adducteur d'air et un tube coudé que l'on relie au tube réfrigérant. (Fig. 1 à droite en haut).

Cette modification dans l'appareillage ne se répercute pas sur l'allure des courbes de distillation.

Le premier appareil est plus simple et plus commode que le second et présente l'avantage de réduire la surface de contact des vapeurs acides avec le caoutchouc.

CONCLUSIONS.

1<sup>o</sup> La méthode d'*Avery-Beans* pour le dosage de l'arsenic dans les verts de Schweinfurth donne des chiffres trop élevés. La correction à apporter est de 0,1% de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 2<sup>o</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des arsénites et en particulier de l'acéto-arsénite de cuivre et de l'arsénite de chaux peut être dosé rapidement et exactement par la nouvelle méthode basée sur l'emploi de l'alcool méthylique à 20% de gaz chlorhydrique.
- 3<sup>o</sup> Nous avons montré que dans l'explication du rôle de certains adjuvants tel que le bromure de potassium, on a négligé jusqu'ici d'envisager l'action physique de ces matières sur le cours de la distillation.

Châtelaine-Genève, Laboratoire de Chimie agricole.

---

**Über Kautschuk und Guttapercha (I. Mitt.).**  
**Die Kondensation von Kautschuk- und Guttapercha-dibromid**  
**mit Phenolen und Phenoläthern**

von Ernst Geiger.

(30. V. 27.)

Im Jahre 1900 übertrug *C. O. Weber*<sup>1)</sup> die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion auf das Kautschuk-dibromid, indem er dasselbe mit Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Temperaturen von 80—150<sup>o</sup> erhitzte. Dabei konnte er einen alkalilöslichen Körper isolieren, der bei der Elementaranalyse auf die Formel  $[C_5H_8(OC_6H_5)_2]_x$  gut stimmende Werte gab. Da jedoch unter den gleichen Bedingungen die Phenoläther nicht reagierten, zog er den Schluss, dass nicht das zur Hydroxylgruppe paraständige Wasserstoffatom in Reaktion tritt, sondern das Wasserstoffatom des Hydroxyls, und er formulierte deshalb diesen Körper trotz seiner Alkalilöslichkeit als Kautschuk-diphenyläther. Kürzlich wurden dann die Versuche von *Fisher, Gray* und *McColm*<sup>2)</sup> wiederholt und bestätigt und es gelang ihnen ferner, diesen Körper mittels Dimethylsulfat in einen alkaliunlöslichen Dimethyläther überzuführen. Damit haben sie nun bewiesen, dass zwei methylierbare Hydroxylgruppen vorhanden sind, die die Alkalilöslichkeit des Körpers bedingen und auf Grund dessen formulierten sie ihn als p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk.

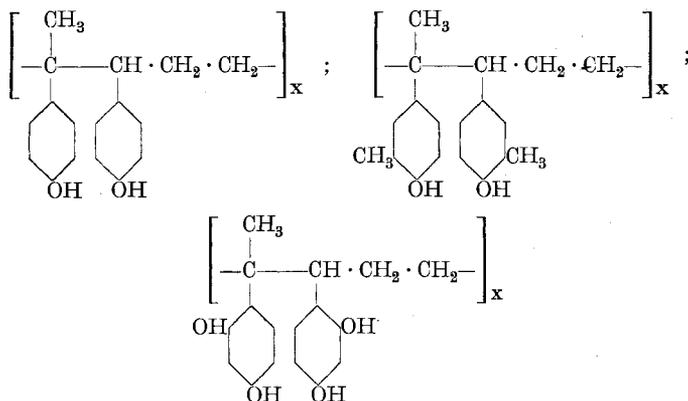
Diese Versuche wurden nun in der Folge wieder aufgenommen, einerseits um zu prüfen, ob sich die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion auch ganz allgemein auf Bromide hochmolekularer Substanzen übertragen lässt und andererseits um die Reaktionsfähigkeit von Oxyphenylresten, die an eine Paraffinkette gebunden und gleichzeitig Glieder einer Kolloidmolekel sind, gegenüber Salpetersäure, Schwefelsäure, Di-

<sup>1)</sup> B. **33**, 791 (1900).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **48**, 1309 (1926).

azoniumsalzen<sup>1)</sup> usw. zu studieren. Die Phenole eignen sich besonders gut zur Untersuchung, da bereits die Alkalilöslichkeit des Reaktionsproduktes für eine vollständige Umsetzung zeugt.

Frisch hergestelltes, äusserst feinpulveriges Kautschuk-dibromid setzt sich mit ein- und mehrwertigen Phenolen (Phenol, o-, m-, p-Kresol, Resorcin, Pyrogallol) bei Gegenwart von 20—50% seines Gewichtes an Ferrichlorid bei Temperaturen von 90—120° sehr stürmisch zu den entsprechenden Oxyphenylderivaten des Hydrokautschuks um. Als Lösungsmittel wurde stets ein zwei- bis vierfacher Überschuss des Phenols verwendet. Die erhaltenen Derivate sind gut löslich in Alkalien und lassen sich nach der *Schotten-Baumann*'schen Reaktion sehr leicht verestern, wodurch ihre Alkalilöslichkeit vollständig verloren geht. Die Tatsache nun, dass das Reaktionsprodukt freie Hydroxylgruppen enthält, zeigt, dass die Kondensation nicht am Hydroxyl des Phenols, sondern an einer CH-Gruppe erfolgt ist. Da nun bei einfachen niedermolekularen Körpern die Kondensation vorzugsweise in p-Stellung zum Hydroxyl eintritt und bei deren Besetzung wie z. B. beim p-Bromtoluol<sup>2)</sup> ausbleibt, so kann man aus Analogie annehmen, dass sie auch hier in p-Stellung erfolgt und deshalb kommen den erhaltenen Körpern die folgenden Strukturformeln zu.



Ganz gleich verhält sich Guttapercha-dibromid. Seine Derivate besitzen die nämlichen Eigenschaften und nur die Schmelzpunktintervalle liegen etwas tiefer, entsprechend dem etwas tiefer liegenden Schmelzpunktintervall der Guttapercha gegenüber dem des Kautschuks.

Anisol<sup>3)</sup>, Phenetol und  $\alpha$ -Naptol-methyläther liessen sich ebenfalls entgegen den Angaben von *C. O. Weber*<sup>4)</sup> mit Kautschukdibromid

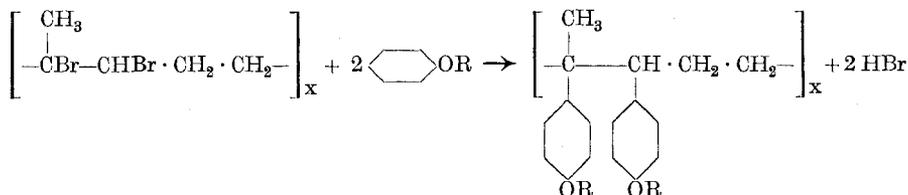
<sup>1)</sup> Man vergl. die folgende Mitteilung.

<sup>2)</sup> *Schöpf*, B. **24**, 3769 (1891).

<sup>3)</sup> *Staudinger* und *Widmer*, Helv. **7**, 844 (1924), *Widmer*, Diss. Zürich 1925, S. 63, versuchten Kautschuk-hydrochlorid mit Anisol zu kondensieren, aber ohne Erfolg. — Bei den Kautschuk-hydrohalogeniden tritt ausschliesslich Isokautschukbildung ein.

<sup>4)</sup> loc. cit.

kondensieren. Die Reaktion verläuft aber hier bedeutend träger und die Umsetzung ist innerhalb 5 Stunden bei einer Temperatur von 120—140° noch nicht quantitativ. Durch ihre Aceton- und Essigesterlöslichkeit unterscheiden sich diese Produkte vom Isokautschuk und dem Kautschuk-dibromid. Dadurch nun, dass sich auch die Phenoläther kondensieren liessen, ist die allgemeine Anwendbarkeit der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion bestätigt und die Tatsache, dass auch hier bei veresterter Hydroxylgruppe eine Kondensation eintritt, spricht für eine *para*-Kondensation. Die Bildung dieser Derivate erfolgt nach der folgenden Gleichung:



Es wurde dann noch weiter versucht, die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion auch auf das Kautschuk-hydrobromid auszudehnen. Unter gleicher Versuchsbedingung, bei Verwendung von Phenol, sowie *p*-Kresol erfolgt auch hier eine stürmische Bromwasserstoffabspaltung. Die Reaktionsprodukte sind jedoch nicht löslich in Alkalien, so dass wahrscheinlich intermolekulare Bromwasserstoffabspaltung unter Isokautschukbildung<sup>1)</sup> eintritt. Da eben das Bromatom im Kautschuk-hydrobromid an einem tertiären Kohlenstoffatom sitzt, so ist die halogenwasserstoffabspaltende Tendenz unter Isokautschukbildung sehr gross und deshalb ist es bis jetzt nur gelungen, mittels Zinkalkylen<sup>2)</sup>, sowie mit Triphenylphosphin<sup>3)</sup> Derivate vom Kautschuk-hydrobromid darzustellen.

Der Kautschuk, sowie sein Dibromid<sup>4)</sup> sind hochmolekular. Beim Methyläther des Dioxy-diphenyl-hydrokautschuks erhielten *Fisher, Gray* und *McColm*<sup>5)</sup> bei kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung keine Gefrierpunktsdepression, so dass diesem Äther ebenfalls eine Kolloidmolekel zugrunde liegt. Zu gleichen Resultaten führten kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen der Benzoesäure-ester der Phenol-, Kresol- und Resorcinderivate des Hydrokautschuks sowie des Benzoesäure-esters der *p*-Dioxy-diphenyl-hydroguttapercha. Für eine Kolloidmolekel sprechen ebenfalls die röntgenographischen Aufnahmen von *p*-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk und *p*-Dioxy-diphenyl-hydro-guttapercha, sowie deren Benzoesäure-ester, die jeweils

<sup>1)</sup> *Harries* und *Lichtenberg*, A. **406**, 236 (1914).

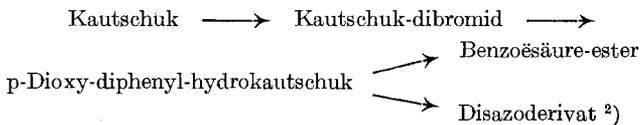
<sup>2)</sup> *Staudinger* und *Widmer*, Helv. **7**, 842 (1924).

<sup>3)</sup> *E. Geiger*, Diss. Zürich 1925, S. 63.

<sup>4)</sup> *Gottlob*, Technologie der Kautschukwaren. Braunschweig 1915, S. 5.

<sup>5)</sup> loc. cit.

nur einen „amorphen“ Ring ergaben, der für kolloide charakteristisch ist<sup>1)</sup>. Die Tatsache nun, dass bei der Überführung von



in allen Stufen, trotz verschiedener Löslichkeit, keine Änderung des Molekulargewichtes festgestellt werden konnte, spricht erneut dafür, dass die kolloide Kautschukmolekel nicht durch Assoziation eines Grundkörpers, sondern durch normale valenzchemische Verknüpfung desselben entstanden ist, welche Ansicht *H. Staudinger* bereits seit längerer Zeit vertritt<sup>3)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### *p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk* <sup>4)</sup>.

25 gr Kautschuk-dibromid, 5 gr Ferrichlorid und 40 gr Phenol (100% Überschuss) werden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben in einem Ölbad langsam auf 90° erhitzt. Die Bromwasserstoffabspaltung ist sehr stürmisch. Im Verlauf von 2 Stunden steigert man die Temperatur bis auf 120° und wartet, bis alles Kautschuk-dibromid in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird nun mit Alkohol verdünnt, filtriert und in feinem Strahl in viel leicht erwärmte verdünnte Salzsäure eingegossen, worauf sich das Reaktionsprodukt in braunen Flocken abscheidet. Ausbeute 22 gr. Zur weiteren Reinigung löst man in verd. Alkalien, fällt durch verd. Salzsäure, löst nochmals in Aceton und scheidet den Körper wieder mit verd. Salzsäure ab. Analyse und Eigenschaften dieser Verbindung sind in den zitierten Arbeiten angegeben. Eine Röntgenaufnahme gab das Bild eines amorphen Körpers.

Dibenzolat. 1 gr Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk wird in 50 cm<sup>3</sup> 20-proz. Kalilauge gelöst, 2 gr Benzoylchlorid zugegeben und unter stetigem Schütteln auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt, worauf sich alsbald der Benzoësäure-ester abscheidet. Er wird abfiltriert, in Aceton aufgenommen und aus der filtrierten Lösung durch Eingießen in verd. Kalilauge wieder abgeschieden. Ausbeute 1,5 gr. Er stellt ein braunes Pulver dar, das bei 195—200° schmilzt, in Aceton, Essigester, Pyridin, Benzol, Bromoform leicht löslich und in Petroläther, Äther und Alkohol unlöslich ist.

<sup>1)</sup> Über die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an Kautschuk und Guttapercha, sowie ihren Derivaten, wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

<sup>2)</sup> Vgl. nachfolgende Mitteilung.

<sup>3)</sup> B. **53**, 1073 (1920); **57**, 1206 (1924).

<sup>4)</sup> *C. O. Weber*, B. **33**, 791 (1900); *Fisher, Gray, McCollm*, Am. Soc. **48**, 1309 (1926). Die Darstellungsweise ist hier nochmals wiederholt, da diese Methode einfacher ist als die, welche in den zitierten Arbeiten angegeben ist.

4,744 mgr Subst. gaben 13,970 mgr CO<sub>2</sub> und 2,421 mgr H<sub>2</sub>O  
 $C_{31}H_{26}O_4 = [C_5H_8(C_6H_4 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5)_2]_x$  Ber. C 80,48 H 5,67%  
 Gef. „ 80,31 „ 5,71%  
 Molekulargewichtsbestimmung: 0,1425 gr Subst., 14,2 gr Benzol.  
 Gefrierpunktserniedrigung 0,003°.

Eine Röntgenaufnahme gab nur einen „amorphen“ Ring.

*Dioxy-dimethyl-diphenyl-hydrokautschuk.*

2 gr Kautschuk-dibromid, 1 gr Ferrichlorid und 10 gr o-Kresol werden in einem Ölbad auf 110—120° erhitzt. Sofort tritt eine lebhaft Bromwasserstoffabspaltung ein, die nach zwei Stunden vollständig nachlässt. Die klare Lösung wird in 400 cm<sup>3</sup> 1-proz. Natronlauge<sup>1)</sup> gegossen, worauf Reaktionsprodukt samt Eisenoxyd ausfallen. Der Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung der Eisenverbindungen mit verdünnter Salzsäure bei 50° digeriert. Dann nimmt man ihn in Aceton auf und scheidet ihn durch Eingiessen in sehr verdünnte Salzsäure wieder ab. Ausbeute 2,3 gr. Er stellt ein braunes Pulver dar, das zwischen 165—178° unscharf schmilzt; er ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Pyridin und Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Petroläther.

5,970 mgr Subst. gaben 17,713 mgr CO<sub>2</sub> und 4,150 mgr H<sub>2</sub>O  
 4,464 mgr Subst. gaben 13,270 mgr CO<sub>2</sub> und 3,150 mgr H<sub>2</sub>O  
 $[C_5H_8(C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3)_2]_x$  Ber. C 80,80 H 7,86%  
 Gef. „ 80,92; 81,07 „ 7,78; 7,90%

Dibenzoat. Die beiden freien Hydroxyle lassen sich nach *Schotten-Baumann* leicht verestern. Zu diesem Zwecke werden 0,5 gr Substanz in 15 cm<sup>3</sup> 20-proz. Kalilauge gelöst, 1 gr Benzoylchlorid zugegeben, und auf dem Wasserbad auf 50° erhitzt. In einigen Minuten fällt der unlösliche Ester aus. Er wird abfiltriert, in Aceton aufgenommen und durch Eingiessen in verd. Kalilauge wieder abgeschieden. Ausbeute 0,75 gr. Er stellt ein gelbbraunes Pulver dar, das bei 190—195° schmilzt, in Aceton, Essigester, Benzol, Pyridin, Bromoform leicht löslich und in Petroläther und Alkohol unlöslich ist.

4,520 mgr Subst. gaben 13,325 mgr CO<sub>2</sub> und 2,626 mgr H<sub>2</sub>O  
 $C_5H_8(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2]_x$  Ber. C 80,81 H 6,17%  
 Gef. „ 80,40 „ 6,50%

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1250 gr Subst., 13,85 gr Benzol.  
 Gefrierpunktserniedrigung 0,003°.

Auf die gleiche Art und Weise werden die entsprechenden Derivate des m- und p-Kresols hergestellt. Sie unterscheiden sich bezüglich Löslichkeit und chem. Verhalten nicht von dem des o-Kresols.

*Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuk.*

5 gr Kautschuk-dibromid werden mit 2,5 gr Ferrichlorid und 15 gr Resorcin in einem Ölbad auf 120—130° erhitzt. Durch die Bildung des

<sup>1)</sup> Dieser kleine Alkalizusatz wird gemacht, um das o-Kresol vollständig in Lösung zu halten.

Ferrisalzes des Resorcins färbt sich die Masse tief braunrot. Die anfänglich sehr stürmische Bromwasserstoffentwicklung kommt nach 2—3 Stunden zum Stillstand, worauf das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Eingiessen in verd. Salzsäure wieder abgetrennt wird. Durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton mit verd. Salzsäure wird von einem rotbraun gefärbten Kondensationsprodukt von Resorcinmolekeln getrennt. Der Körper ist braun gefärbt, schmilzt noch nicht unterhalb 300°, löst sich in Alkalien, Alkohol, Aceton, Essigester, und ist unlöslich in Äther, Petroläther und verd. Säuren.

4,210 mgr Subst. gaben 11,130 mgr CO<sub>2</sub> und 2,483 mgr H<sub>2</sub>O

$[C_5H_8(C_6H_3(OH)_2)_2]_x$	Ber. C 71,30	H 6,34%
	Gef. „ 72,10	„ 6,60%

Tetrabenzoat. Dasselbe wird in alkalischer Lösung mittels Benzoylchlorid nach *Schotten-Baumann* erhalten. Es stellt ein gelbbraunes Pulver dar, das in Benzol, Chloroform, Pyridin löslich und in Alkohol, Petroläther und Alkalien unlöslich ist. Smp. 240—250°.

6,210 mgr Subst. gaben 17,419 mgr CO<sub>2</sub> und 2,830 mgr H<sub>2</sub>O

$[C_5H_8[C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2]_2]_x$	Ber. C 76,89	H 4,88%
	Gef. „ 76,50	„ 5,10%

#### *Hexaoxy-diphenyl-hydrokautschuk.*

5 gr Kautschuk-dibromid, 2,5 gr Ferrichlorid und 15 gr Pyrogallol werden während 4—5 Stunden etwas über den Schmelzpunkt des Pyrogallols erhitzt. Unter Aufschäumen tritt stürmische Bromwasserstoffabspaltung ein. Das schwarze Reaktionsprodukt wird in Alkohol aufgenommen und der Hexaoxy-diphenyl-hydrokautschuk durch Eingiessen in auf 50° erwärmte verd. Salzsäure abgeschieden, wobei gleichzeitig die Eisenverbindungen in Lösung gehen. Die Ausbeute ist das 1½—2fache der theoretisch möglichen, so dass diesem Produkt noch ein weiteres Kondensationsprodukt von Pyrogallolmolekeln beigemischt ist. Da es jedoch nicht mit Sicherheit gelang, die beiden Körper voneinander zu trennen, so wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen. Weil indessen das Gemisch vollständig alkali-, aceton-, alkohol- und essigesterlöslich ist und sich ferner vermittelt Benzoylchlorid in ein alkaliunlösliches Benzoat verwandeln lässt, ist bewiesen, dass in ihm der Kautschuk als Hexaoxy-diphenyl-hydrokautschuk vorliegt, da nur einem solchen Produkt diese Eigenschaften zukommen können.

#### *p-Dimethoxy-diphenyl-hydrokautschuk<sup>1)</sup>.*

5 gr Kautschuk-dibromid werden mit 2,5 gr Ferrichlorid und 20 gr Anisol während 4—5 Stunden auf 110—120° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Bromwasserstoffentwicklung vollständig zum Stillstand

<sup>1)</sup> Dieser Körper wurde von *Fisher, Gray* und *McColm*, Am. Soc. **48**, 1309 (1926) durch Methylieren des Dioxy-diphenyl-hydrokautschuks mittels Dimethylsulfat erhalten.

gekommen. Die tief rotbraun gefärbte Lösung wird mit Benzol verdünnt, filtriert und das Reaktionsprodukt durch Eingiessen in etwas salzsäurehaltigen Alkohol abgeschieden und durch ein weiteres Umfällen aus Benzol-Alkohol gereinigt. Ausbeute 3,75 gr. Der Körper stellt ein braunes Pulver dar, das bei 150—160° schmilzt, in Aceton, Essigester, Benzol, Bromoform, Pyridin löslich und in Alkohol, Petroläther und Alkalien unlöslich ist.

5,720 mgr Subst. gaben	16,820 mgr CO <sub>2</sub> und	3,950 mgr H <sub>2</sub> O
9,745 mgr Subst. gaben	15,242 mgr AgJ.	
$[C_5H_8(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2]_x$	Ber. C 80,80	H 7,86 OCH <sub>3</sub> 21,97%
	Gef. „ 80,20	„ 7,74 „ 20,65%

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab keine Gefrierpunktserniedrigung.

*Diäthoxy-diphenyl-hydrokautschuk.*

5 gr Kautschuk-dibromid werden mit 2,5 gr Ferrichlorid und 20 gr Phenetol in einem Erlenmeyer auf 110—120° erhitzt, bis die Bromwasserstoffabspaltung vollständig aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird in Benzol aufgenommen, filtriert und der Diäthoxy-diphenylhydrokautschuk durch Eingiessen in etwas salzsäurehaltigen Alkohol abgeschieden; zur weiteren Reinigung wird er nochmals aus Benzol-Alkohol umgefällt. Ausbeute 3,5 gr. Er stellt ein graubraunes Pulver dar, das bei 210—215° schmilzt und in Aceton, Essigester, Benzol, Pyridin, Bromoform löslich und in Alkohol, Eisessig und Petroläther unlöslich ist.

5,250 mgr Subst. gaben	15,547 mgr CO <sub>2</sub> und	3,930 mgr H <sub>2</sub> O
$[C_5H_8(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2]_x$	Ber. C 81,26	H 8,42%
	Gef. „ 80,76	„ 8,38%

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab keine Gefrierpunktserniedrigung.

*Dimethoxy-dinaphtyl-hydrokautschuk.*

5 gr Kautschuk-dibromid werden mit 2,5 gr Ferrichlorid und 20 gr  $\alpha$ -Naphthol-methyläther in einem Ölbad auf 110—120° erhitzt, bis die Bromwasserstoffabspaltung vollständig nachgelassen hat. Das Reaktionsprodukt wird in Benzol aufgenommen, die Lösung im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in Aceton gelöst und aus dieser Lösung der Dimethoxy-dinaphtyl-hydrokautschuk mittels Alkohol oder Petroläther abgeschieden. Ausbeute 5 gr. Er stellt ein gelbbraunes Pulver dar, das bei 215—225° schmilzt und in Essigester, Aceton, Pyridin, Benzol und Äthyläther löslich und in Eisessig, Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol unlöslich ist.

5,017 mgr Subst. gaben	15,475 mgr CO <sub>2</sub> und	3,152 mgr H <sub>2</sub> O
4,508 mgr Subst. gaben	13,900 mgr CO <sub>2</sub> und	2,750 mgr H <sub>2</sub> O
$[C_5H_8(C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3)_2]_x$	Ber. C 84,79	H 6,83%
	Gef. „ 84,13; 84,10	„ 7,03; 6,83%

*p-Dioxy-diphenyl-hydroguttapercha.*

2,5 gr Guttapercha-dibromid, 0,5 gr Ferrichlorid und 10 gr Phenol werden während 4 Stunden auf 110—120° erhitzt. Die Lösung färbt sich tiefrot durch die Bildung des Ferrisalzes des Phenols. Am Anfang ist die Bromwasserstoffabspaltung sehr stürmisch und innerhalb 4 Stunden geht alles Dibromid in Lösung. Die Lösung wird mit Alkohol verdünnt, filtriert und in verdünnte Salzsäure eingegossen, worauf sich die p-Dioxy-diphenyl-hydroguttapercha in braunen Flocken abscheidet. Ausbeute 2,4 gr. Zur weiteren Reinigung wird in Aceton gelöst und mittels Petroläther wieder abgeschieden. Der Körper stellt ein braunes Pulver dar, das bei 170—175° unter leichter Zersetzung schmilzt, in Alkalien, Alkohol, Aceton, Essigester, Pyridin, Bromoform löslich und in Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser unlöslich ist.

6,230 mgr Subst. gaben 18,310 mgr CO<sub>2</sub> und 4,050 mgr H<sub>2</sub>O  
 4,750 mgr Subst. gaben 13,920 mgr CO<sub>2</sub> und 3,100 mgr H<sub>2</sub>O

$[C_5H_5(C_6H_5OH)_2]_x$  Ber. C 80,27 H 7,14%  
 Gef. „ 80,16; 79,93 „ 7,27; 7,30%

Eine Röntgenaufnahme dieser Verbindung gab das Bild eines amorphen Körpers.

Dibenzoat. Dasselbe wird nach der *Schotten-Baumann*'schen Reaktion hergestellt. Gelbbraunes Pulver, das bei 190—195° schmilzt, in Benzol, Essigester, Pyridin löslich und unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Alkalien ist.

3,620 mgr Subst. gaben 10,650 mgr CO<sub>2</sub> und 1,850 H<sub>2</sub>O

$[C_5H_5(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2]_x$  Ber. C 80,48 H 5,67%  
 Gef. „ 80,24 „ 5,72%

Eine Gefrierpunktsbestimmung in Benzol ergab keine Gefrierpunktserniedrigung.

*Dioxy-dimethyl-diphenyl-hydroguttapercha.*

2,5 gr Guttapercha-dibromid werden mit 0,5 gr Ferrichlorid und 10 gr m-Kresol in einem Ölbad auf 110—120° erhitzt. Die Lösung färbt sich blutrot und nach 4 Stunden ist das Dibromid vollständig in Lösung gegangen. Die Lösung wird mit Alkohol verdünnt und in viel auf 50° erwärmte verdünnte Salzsäure eingegossen, worauf sich das Reaktionsprodukt in schwarzbraunen Flocken abscheidet. Ausbeute 2,4 gr. Der Rückstand wird noch zweimal in Aceton gelöst und durch verdünnte Salzsäure abgeschieden. Er stellt ein schwarzgraues Pulver dar, das bei 150—160° schmilzt und in Alkalien, Alkohol, Aceton, Essigester und Pyridin löslich, dagegen in Petroläther, Äther und verd. Säuren unlöslich ist.

5,303 mgr Subst. gaben 15,690 mgr CO<sub>2</sub> und 3,764 mgr H<sub>2</sub>O

$[C_5H_5(C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3)_2]_x$  Ber. C 80,80 H 7,86%  
 Gef. „ 80,69 „ 7,94%

Auf die gleiche Art und Weise lassen sich die entsprechenden Derivate des o- und p-Kresols herstellen. Dieselben weisen die nämlichen Eigenschaften auf.

Dibenzoat. Dasselbe wird in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid nach *Schotten-Baumann* hergestellt. Gelbbraunes Pulver, das bei 175—185° schmilzt, in Essigester, Benzol, Pyridin löslich und in Petroläther, Äther, Alkohol und Alkalien unlöslich ist.

*Tetraoxy-diphenyl-hydroguttapercha.*

2,5 gr Guttapercha-dibromid, 0,5 gr Ferrichlorid und 11 gr Resorcin werden in einem Ölbad auf 120—130° erhitzt. Die Bromwasserstoffabspaltung ist zu Beginn des Versuches sehr stürmisch. Nach vier Stunden wird der Versuch abgebrochen, das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst, filtriert und durch Eingiessen in eine wässrige Lösung von 5 gr Natriumhydroxyd wieder abgeschieden. Gleichzeitig bildet sich noch ein braunes Kondensationsprodukt von Resorcinresten, welches löslicher ist als die Tetraoxy-diphenyl-hydroguttapercha und welches durch mehrmaliges Umfällen entfernt wird. Der Körper stellt ein braunschwarzes Pulver dar, das unterhalb 300° noch nicht schmilzt und leicht löslich ist in Alkalien, Alkohol, Aceton, Essigester, Pyridin, dagegen unlöslich in Petroläther, Äther und Säuren.

4,531 mgr Subst. gaben 11,978 mgr CO<sub>2</sub> und 2,632 mgr H<sub>2</sub>O  
 5,421 mgr Subst. gaben 14,371 mgr CO<sub>2</sub> und 3,222 mgr H<sub>2</sub>O

$[C_5H_8(C_6H_3(OH)_2)_2]_x$	Ber. C 71,30	H 6,34%
	Gef. „ 72,25; 72,30	„ 6,50; 6,65%

Mittels Benzoylchlorid lässt sich auch dieser Körper nach der *Schotten-Baumann*'schen Reaktion in ein alkaliunlösliches, gelbgefärbtes Benzoat überführen, das bei 195—200° unter Zersetzung schmilzt; es ist löslich in Benzol, Essigester und Pyridin, dagegen unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Alkalien.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle für die mir am Polytechnikum in Mailand gewährte Gastfreundschaft meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenfalls bin ich Herrn Prof. Dr. *Bruni* für sein reges Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, sowie der Firma *Pirelli* für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterialien zu vielem Dank verpflichtet.

Mailand, Laboratorio di chimica generale della R. Scuola d'Ingegneria.

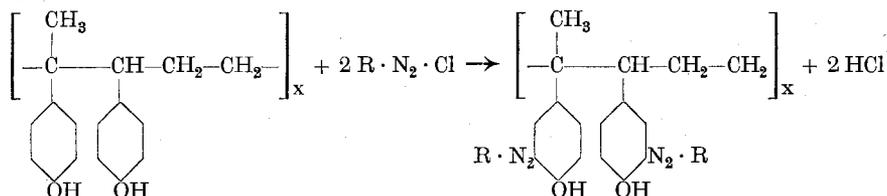
## Über Kautschuk und Guttapercha (II. Mitt.).

### Disazoderivate des Dioxy- und Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuks

von Ernst Geiger.

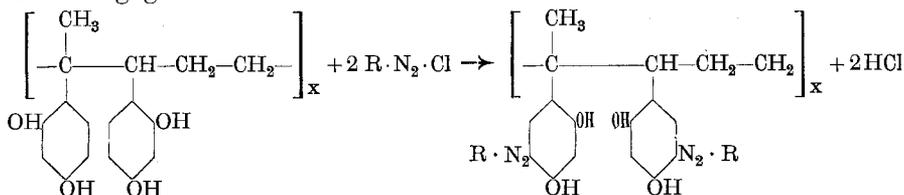
(30. V. 27.)

Dioxy- und Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuk können als Substitutionsprodukte des Hydrokautschuks aufgefasst werden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch den Oxy- resp. den Dioxyphenylrest ersetzt sind und ferner als Derivate vom p-Kresol resp. eines Methylresorcins. Die gesättigte Kohlenstoffkette des Hydrokautschuks ist vollständig reaktionsträg, während dem Phenylrest durch die Gegenwart der Hydroxyle erhöhte Reaktionsfähigkeit zukommt. Gleich wie bei einfach gebauten Oxybenzolderivaten, so setzt sich auch hier das zum Hydroxyl in ortho-Stellung befindliche Wasserstoffatom leicht mit Diazohydraten unter Wasseraustritt zu Azokörpern um. Die Kuppelung erfolgt sehr rasch unterhalb 10°, in sodaalkalischer Lösung, und führt auch im Überschuss der Diazokomponente zu einem Disazokörper, der pro Isoprenrest zwei, d. h. auf jeden Phenylrest eine Azogruppe enthält.



Als reines p-Kresolderivat müsste der p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk auch ein Tetrazoderivat liefern, da sich ja bekanntlich beim p-Kresol in beiden ortho-Stellungen zum Hydroxyl Azogruppen einführen lassen. Da dies hier nicht gelingt, liegt offenbar sterische Hinderung vor, die dadurch bedingt ist, dass die beiden Phenylreste an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen. Da die para-Stellung zum Hydroxyl besetzt ist, tritt eine ortho-Kuppelung ein und die entstehenden ortho-Oxyazokörper sind gleich den bekannten einfach gebauten Derivaten nunmehr schwer löslich in Alkalien.

Auf die gleiche Art und Weise reagiert der Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuk, wo ebenfalls ein Disazoderivat nach der folgenden Gleichung gebildet wird.



Trotz dem Mehr von zwei in para-Stellung zur Azogruppe befindlichen Hydroxyle ist der Körper nur schwer löslich in Alkalien. Durch Verwendung farbstoffbildender Diazokomponenten lassen sich über den Dioxy- und den Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuk auch Azofarbstoffe des Hydrokautschuks aufbauen, die infolge der hochmolekularen Natur des Kautschuks bzw. des p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuks selbst wieder hochmolekular sind, wie röntgenographische Aufnahmen und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen am p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk  $\rightarrow$  Diazobenzolchlorid-, sowie dem p-Nitro-diazobenzolchloridprodukt zeigten. Die Röntgenbilder dieser Verbindungen zeigen einen „amorphen“ Ring, wie er für alle kolloiden Substanzen charakteristisch ist und wie ihn selbst umgefällter Kautschuk zeigt. Die beobachteten kleinen Siedepunktserhöhungen, die ein Molekulargewicht von rund 4000 ergeben, rühren von unvermeidlichen geringen Verunreinigungen her. Die erhaltenen Azoderivate bzw. Azofarbstoffe sind demzufolge Eukolloide<sup>1)</sup> im Gegensatz zum Kongorot und dem Benzopurpurin, die als Topokolloide angesprochen werden müssen, da bei ihnen der Verteilungszustand durch das Lösungsmittel bedingt ist. Diese Körper stellen weiter eine neue Gruppe von Polyazokörpern bzw. Polyazofarbstoffen dar, die durch ihren hochmolekularen Bau eine grosse Zahl Azogruppen pro Molekel enthalten. Bei einem Molekulargewicht von 4000 würden es bereits 20 sein, während es bei der Synthese von Polyazofarbstoffen nur gelang, 5 Azogruppen in die Molekel einzuführen.

Durch die Hydroxyle ist die gute Alkalilöslichkeit des Dioxy-, sowie des Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuks bedingt. Diese geht nun durch die Einführung von Azogruppen nahezu vollständig verloren, da infolge der besetzten para-Stellung ortho-Oxyazoderivate entstehen, die bekanntermassen keine Alkalilöslichkeit mehr besitzen. Werden nun gleichzeitig mit der Azogruppe noch Sulfogruppen (Sulfanilsäure, Naphtionsäure) eingeführt, so entstehen Verbindungen, die in Wasser leicht lösliche Alkalisalze geben.

Die Kuppelungsfähigkeit dieser beiden Verbindungen ist eine sehr grosse und dürfte nahezu an die des p-Kresols heranreichen. Diazotiertes Anilin, p-Nitranilin, Sulfanilsäure, Naphtionsäure und Benzidin kuppeln sehr leicht.

Dass der p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk sogar im Diamingrün B von *Cassella* an Stelle des Phenols verwendet werden kann, zeigt, dass seine Kuppelungsfähigkeit der der Salicylsäure überlegen ist, da diese, als zweite Benzidinkomponente verwendet, bereits nur noch schwer kuppelt. Durch den Eintritt des p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschukrestes an Stelle des p-Oxyphenylrestes im Diamingrün B von *Cassella* findet eine

<sup>1)</sup> Diese Einteilung der Kolloide stammt von *H. Staudinger*; *Kautschuk*, 1925, Aug.; C. 1925, II, 2298.

weitgehende Herabsetzung der Löslichkeit und eine Verschiebung der Farbe nach Blau hin statt. Für die Löslichkeitsveränderung ist hauptsächlich die Überführung des niedermolekularen Farbstoffteilchens in ein Kolloidteilchen verantwortlich und erst in zweiter Linie die o-Kuppelung.

Durch Veresterung der Hydroxyle mit beliebigen Komponenten oder durch Herstellung einer Disazoverbindung ist es nun möglich, die Isoprenkette des Kautschuks an jeden beliebigen Atomkomplex anzuhängen bezw. kolloide Farbstoffe und Arzneimittel zu gewinnen, die ihre kolloiden Eigenschaften ihrem Bau und nicht dem durch das Lösungsmittel bedingten Verteilungszustand zu verdanken haben.

### Experimenteller Teil.

*p*-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk  $\longrightarrow$  Diazobenzolchlorid.

2,54 gr = 0,01 Mol. *p*-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk werden in 50 cm<sup>3</sup> 2-proz. Natronlauge gelöst, 5 gr Soda zugegeben und die Lösung auf 0° abgekühlt. In diese giesst man nun in feinem Strahl und unter stetigem Rühren die 1,86 gr Anilin entsprechende Menge Diazobenzolchloridlösung. Der Disazokörper fällt sofort aus. Nach 24 Stunden erwärmt man auf 50°, säuert mit Salzsäure an, filtriert und wäscht auf der Nutsche mit heissem Wasser. Ausbeute 4,2 gr. Zur weiteren Reinigung wird der Körper in Toluol gelöst und durch Petroläther wieder abgeschieden. Braunes Pulver, das zwischen 205—210° unter Schwarzfärbung schmilzt. Es ist ziemlich löslich in Toluol, Benzol, Pyridin, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Alkalien und unlöslich in Petroläther und verdünnten Säuren.

4,543 mgr Subst. gaben 12,414 mgr CO<sub>2</sub> und 2,414 mgr H<sub>2</sub>O

3,612 mgr Subst. gaben 9,893 mgr CO<sub>2</sub> und 1,872 mgr H<sub>2</sub>O

5,714 mgr Subst. gaben 0,552 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 750 mm)

0,1250 gr Subst., 20,80 gr Benzol, Siedepunktserhöhung 0,004°.

C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 75,28	H 5,67	N 12,12%	Mol.-Gew. 462
	Gef. „ 74,53; 74,70	„ 5,95; 5,80	„ 11,22%	„ 3980

Eine Röntgenaufnahme, die nach der *Debye-Scherrer*'schen Pulvermethode mit Kupfer-Strahlung ausgeführt wurde, ergab nur einen „amorphen“ Ring, wie ihn alle kolloiden Substanzen zeigen. Durch Abkühlen in flüssiger Luft, sowie durch langsames Abscheiden aus einer gesättigten Benzollösung konnte kein verändertes Bild erhalten werden.

*p*-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk  $\longrightarrow$  *p*-Nitrodiazobenzol-chlorid.

2,54 gr = 0,01 Mol. Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk werden in 50 cm<sup>3</sup> 2-proz. Natronlauge gelöst, 5 gr Soda zugegeben und die Lösung auf 0° abgekühlt. Zu derselben gibt man die aus 2,76 gr = 0,02 Mol. *p*-Nitranilin hergestellte Menge *p*-Nitro-diazobenzol-chloridlösung langsam zu, worauf der Disazokörper sofort ausfällt. Nach einer Stunde

erwärmt man auf 50°, säuert an, filtriert und wäscht auf der Nutsche mit heissem Wasser. Ausbeute 4,5 gr. Zur weiteren Reinigung löst man den Körper in Essigester und fällt ihn mit Petroläther oder Eisessig. Braunrotes Pulver, das bei 260—270° schmilzt, in Essigester, Toluol, Pyridin löslich, in Alkalien schwer löslich und in Petroläther unlöslich ist.

5,372 mgr Subst. gaben 12,602 mgr CO<sub>2</sub> und 2,130 mgr H<sub>2</sub>O  
 6,870 mgr Subst. gaben 16,068 mgr CO<sub>2</sub> und 2,800 mgr H<sub>2</sub>O  
 3,974 mgr Subst. gaben 0,474 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 763 mm)  
 0,1720 gr Subst., 20,2 gr Essigester, Siedepunktserhöhung 0,006°

C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 63,01	H 4,38	N 15,22%	Mol.-Gew. 552
	Gef. „ 63,98; 63,79	„ 4,44; 4,56	„ 14,25%	„ 3960

Eine Röntgenaufnahme gab ebenfalls nur einen „amorphen“ Ring. Wird bei gleicher Darstellungsweise die doppelte Menge p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid verwendet und die Lösung während eines Tages in einem Kühlschranks stehen gelassen, so tritt beim nachfolgenden Erwärmen starkes Aufschäumen ein. Der aus der Lösung ausgefallene rotbraune Körper erwies sich durch seine Löslichkeit, seinen Stickstoffgehalt von 14,50%, sowie durch seinen Smp. von 250—260° als mit dem vorhin erhaltenen identisch. Es kann demzufolge nur eine Diazogruppe pro Phenylrest eingeführt werden.

p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuk → Diazo-naphtionsäure.

Die Diazotierung wird gleich ausgeführt wie für Anilin und p-Nitranilin. Die erhaltene Lösung wird nach einem Tag auf 40° erwärmt und die freie Säure durch Zugabe von konz. Salzsäure abgeschieden. Man löst nochmals in Alkalien und fällt durch Salzsäure. Schwarzgraues Pulver, das leicht löslich in Alkalien, löslich in Alkohol und unlöslich in organischen Lösungsmitteln und konz. Säuren ist.

Auf die gleiche Weise gelingt es, diazotierte Sulfanilsäure in die Molekel hineinzukuppeln. Aus der erhaltenen rotbraunen Lösung liess sich jedoch die Säure nur durch sehr viel konz. Salzsäure abscheiden, wobei gleichzeitig noch Kochsalz ausfiel.

Giesst man diazotiertes Benzidin in eine sodaalkalische Lösung des p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuks ein, so fällt sofort das ihm entsprechende Kuppelungsprodukt als brauner Niederschlag aus.

Wird nun in die Lösung des Kuppelungsproduktes aus p-Nitranilin → H-Säure ← Benzidin, in welchem die zweite Benzidindiazoniumchloridgruppe noch ungekuppelt ist, eine sodaalkalische Lösung des p-Dioxy-diphenyl-hydrokautschuks im Verhältnis 2 Mol. Diazokomponente auf 1 Mol. Kautschuk eingegossen, so färbt sich die Lösung blaugrün und gleichzeitig fällt ein blaugrüner Niederschlag aus, der beim Erwärmen teilweise in Lösung geht und beim Erkalten wieder ausfällt.

*Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuk* → *p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid*.

2,88 gr = 0,01 Mol. Tetraoxy-diphenyl-hydrokautschuk werden in 50 cm<sup>3</sup> 4-proz. Natronlauge gelöst, 5 gr Soda zugegeben, die Lösung auf 0° abgekühlt und 0,02 Mol. = 2,76 gr diazotiertes p-Nitranilin unter stetem Rühren einfließen gelassen. Das Kuppelungsprodukt fällt sofort aus. Nach 1 Stunde wird auf 50° erwärmt, die Lösung angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und auf der Nutsche mit heissem Wasser gewaschen. Ausbeute 4,9 gr. Zur weiteren Reinigung wird derselbe in Toluol gelöst und durch Petroläther wieder abgeschieden. Er stellt ein braunes Pulver dar, das bei 210—215° unter Zersetzung schmilzt, in Toluol, Benzol, Pyridin, Essigester ziemlich löslich, in Alkalien schwer löslich und in Petroläther unlöslich ist.

4,840 mgr Subst. gaben 10,425 mgr CO<sub>2</sub> und 1,995 mgr H<sub>2</sub>O  
 5,759 mgr Subst. gaben 12,453 mgr CO<sub>2</sub> und 2,350 mgr H<sub>2</sub>O  
 6,456 mgr Subst. gaben 0,745 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 750 mm)

C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 59,56	H 4,14	N 14,39%
	Gef. „ 58,74; 58,97	„ 4,63; 4,56	„ 13,22%

Mailand, Laboratorio di chimica generale della R.Scuola d'Ingegneria.

## Étude critique des méthodes d'analyse de l'antipyrine et du pyramidon

par A. Borloz.

(4. VI. 27.)

### INTRODUCTION.

Nous avons entrepris l'étude critique des méthodes de dosage de l'antipyrine et du pyramidon dans le but suivant:

De nombreux auteurs ont proposé des méthodes d'analyse de ces produits, mais, jusqu'à ce jour aucune étude critique portant sur l'ensemble de ces méthodes n'avait été faite.

Le présent travail nous a donc permis de mettre en évidence les meilleures méthodes.

D'autre part comme l'antipyrine est un fébrifuge moins coûteux que le pyramidon, elle est souvent mélangée frauduleusement à ce dernier.

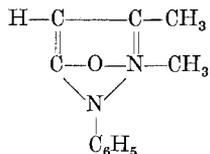
Il s'agissait donc d'étudier aussi la séparation et le dosage de ces deux pharmaceutiques en présence l'un de l'autre.

### ANTIPYRINE<sup>1)</sup>.

L'antipyrine découverte par *Knorr* en 1885 est un fébrifuge énergique.

<sup>1)</sup> L'antipyrine et le pyramidon ont été mis à notre disposition par Mr. *Gault*, directeur scientifique de la Soc. Ch. des Usines du Rhône.

Sa formule est:



Elle cristallise en feuillets incolores. Ses essais «Codex» sont: le point de fusion 111—111,2°, le tournesol, la détermination des métaux en plomb, la réaction au nitrate d'argent nitrique et au nitrate d'argent aqueux.

### Dosages.

#### I. Dosages par iodométrie.

*Kippenberger*<sup>1)</sup>, puis *Emmery*<sup>2)</sup> ont étudié les combinaisons de l'antipyrine avec l'iode. Suivant la concentration de l'acide, et la quantité d'iode, on peut former six composés différents.

Le plus important de ces composés est l'iodo-antipyrine préparé par *Dittmar*<sup>3)</sup>: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>I, point de fusion: 160—161°.

Le principe de ce dosage consiste à former une iodo-antipyrine.

On dose l'iode en excès ou l'on pèse le précipité obtenu.

#### a) Méthode de Bougault<sup>4)</sup>.

A 10 cm<sup>3</sup> d'une solution à 1% d'antipyrine on ajoute 1 gr. de bicarbonate de sodium et l'iode 0,1-n. en excès, laisse 1 heure et titre l'excès d'iode en ajoutant 1 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme.

$$2 \text{ I} = 1 \text{ antipyrine.}$$

1<sup>er</sup> dosage. La méthode est exactement suivie.

$$\text{Antipyrine \%} = \frac{188 \times vf \times 100}{2 \times 10 \times 1000 \times 0,1} = 99,88\%$$

2<sup>ème</sup> dosage. Temps de réaction: ½ heure.

$$\text{Antipyrine \%} = 96,7.$$

3<sup>ème</sup> dosage. Dosage sans NaHCO<sub>3</sub>

$$\text{Antipyrine \%} = 71,5.$$

*Conclusions.* La méthode volumétrique de *Bougault* donne d'excellents résultats à condition de suivre exactement les indications du mode opératoire.

*Note.* *Bougault* propose aussi le dosage gravimétrique. Il opère comme suit: 0,5 gr. d'antipyrine sont dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 2 gr. de bicarbonate de potassium et goutte à goutte une solution d'iodure de potassium qui contient 1 gr. d'iode dans 5 cm<sup>3</sup> jusqu'à coloration noire de la solution. Après 1 heure, on élimine l'iode en excès par le thiosulfate, filtre avec trompe, lave avec un peu d'eau et pèse. Le filtrat contenant encore des traces d'antipyrine, on extrait avec 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme, évapore et pèse.

<sup>1)</sup> *Kippenberger*, C. 1897, I. 484.

<sup>2)</sup> *Emmery*, C. 1917, I. 213.

<sup>3)</sup> *Dittmar*, C. 1917, I. 213.

<sup>4)</sup> *Bougault*, J. pharm. chim. [7] 15, 337 (1914).

0,5 gr. antipyrine donnent théoriquement 0,835 gr. d'iode-antipyrine. Résultats trop faibles et variables (voisins de 0,820).

D'autre part, cette seconde méthode tout en étant moins précise est plus longue que la précédente.

b) *Méthode de Kolthoff*<sup>1)</sup>.

10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'antipyrine à 1%. On ajoute 2 gr. d'acétate de sodium et 20 cm<sup>3</sup> d'une solution d'iode 0,1-n.

On abandonne vingt minutes, le récipient bien bouché, ajoute 25 cm<sup>3</sup> d'éther et agite jusqu'à dissolution des cristaux et jusqu'à ce qu'on ne voie plus de points noirs. On titre l'excès d'iode par le thiosulfate.

L'auteur ajoute: „La solution doit être claire avant la titration au thiosulfate. Ce procédé permet de doser l'antipyrine en présence de salipyrine, de migrainine, d'acétanilide, de phénacétine et d'aspirine.

Trouvé: 99,8% (moyenne de plusieurs dosages) écart maximum: 0,2%.

Les résultats fournis par cette méthode sont donc comparables à ceux fournis par le procédé *Bougault*.

c) *Méthode d'Emmery et Palkin*<sup>2)</sup>.

0,25 gr. d'antipyrine sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau et versés dans un entonnoir à décantation. On ajoute 5 cm<sup>3</sup> de chloroforme (exempt d'alcool) et 0,5 gr. de bicarbonate de sodium et de l'iode 0,1-n. jusqu'à ce que la coloration ne disparaisse plus. On agite fréquemment. Après cinq minutes, on détruit l'excès d'iode en ajoutant goutte à goutte du thiosulfate, agite trois fois avec 25 cm<sup>3</sup> de chloroforme, lave chaque extraction avec 5 cm<sup>3</sup> d'eau, réunit les extractions, évapore et pèse. Le résidu est séché ½ heure à 110°.

Résultats: 98,9% d'antipyrine.

Donc 1% trop faible.

d) *Méthode d'Astre*<sup>3)</sup>.

*Astre* donne une modification au procédé de dosage de l'antipyrine qui se trouvait dans le Codex de 1908.

Nous avons fait de multiples essais selon la nouvelle technique proposée par *Astre*, mais tous nous ont donné des résultats négatifs.

II. *Dosage par l'acide picrique. — Méthode de Lemaire*<sup>4)</sup>.

On prépare une solution d'acide picrique 0,05-n. (11,4 gr. par litre). A 5 cm<sup>3</sup> d'une solution d'antipyrine à 5% on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'acide picrique. L'antipyrine forme un picrate insoluble. On filtre, pipète 25 cm<sup>3</sup> du filtrat et titre l'excès d'acide par la soude caustique 0,1-n. (phénolphthaléine).

*Calcul*: 1 antipyrine = 1 acide picrique.

Plusieurs dosages nous ont donné un résultat moyen de 101%.  
Donc résultats trop élevés.

<sup>1)</sup> *Kolthoff*, C. 1923, II. 886.

<sup>2)</sup> *Emery et Palkin*, J. Ind. Eng. Chem. 7, 517 (1915).

<sup>3)</sup> *Astre*, J. pharm. chim. [7] 6, 211 (1912).

<sup>4)</sup> *Lemaire*, Ann. ch. anal. 9, 433 (1904).

III. Dosage par le formol. — Méthode de Patein<sup>1)</sup>.

Cette méthode permet de doser des traces d'antipyrine en présence de pyramidon.

Technique.

On prend 2 tubes à essais : dans l'un, on place 1 gr. de pyramidon et, dans le second 0,8 gr. pyramidon et 0,2 gr. antipyrine. On ajoute dans chaque tube 5 cm<sup>3</sup> d'eau, 5 cm<sup>3</sup> HCl et 2 cm<sup>3</sup> formol à 40%. On met au bain-marie à 100° pendant 4 heures, ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'eau, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. Le premier tube reste limpide, le second tube a un dépôt cristallin qu'on filtre, lave à l'eau distillée, sèche à l'étuve et pèse. Point de fusion: 177—179°. L'auteur a trouvé 0,18 gr. (le poids théorique étant 0,214 gr. de combinaison).

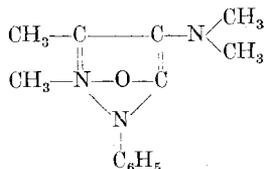
Nous avons trouvé: 0,15 gr. et 0,14 gr.

Cette méthode permet de doser de petites quantités d'antipyrine en présence de pyramidon avec une approximation des  $\frac{2}{3}$  environ. L'erreur est due au fait qu'une partie du précipité est soluble.

IV. Dosage au xanthidrol. — Méthode de Fosse<sup>2)</sup>.

Nous ne ferons que mentionner cette méthode, car de l'avis même de son auteur, ce dosage est peu précis.

PYRAMIDON.



Le pyramidon, succédané de l'antipyrine, est la diméthylamino-antipyrine. Il agit à dose moins forte. Il cristallise en petites tables, est soluble dans 10 parties d'eau. Ses essais «Codex» comportent le point de fusion 117—117,2°, le tournesol, la détermination des métaux en plomb et la recherche de l'antipyrine.

Dosage.

1° Dosage par titrimétrie. — Méthode de Péguier<sup>3)</sup>.

Ce dosage permet de doser le pyramidon en présence de l'antipyrine. En présence de méthylorange, le pyramidon se comporte comme une base monoacide.

On pèse 0,5 gr. dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Ajoute 1 goutte d'indicateur et titre avec l'acide sulfurique 0,1-n. Le virage consiste en un passage du jaune au rouge.

$$\text{Pyramidon \%} = \frac{231 \times vf \times 100}{10 \times 1000 \times p} = 98,9 - 99,3\%$$

1 pyramidon correspond à 1 équivalent d'acide.

Résultats: 98,9—99,3%. C'est l'écart maximum trouvé pour six dosages. Les résultats sont un peu faibles. Le virage n'est pas très net. D'autre part, il faut ajouter de l'acide 0,1-n. jusqu'à *rose net*.

<sup>1)</sup> Patein, J. pharm. chim. [6] **22**, 5 (1905); Bl. [3] **33**, 845 (1905)

<sup>2)</sup> Fabre, J. pharm. chim. [7] **26**, 372 (1922).

<sup>3)</sup> Péguier, Ann. ch. anal. **10**, 393 (1905).

2<sup>o</sup> *Dosage de l'amine formée par saponification. — Méthode d'Oliveri*<sup>1</sup>).

1 gr. de substance est introduit dans un ballon avec 50 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 50%. On ferme avec un bouchon percé de deux trous par l'un desquels passe un lent courant d'hydrogène. Par l'autre trou passe un tube coudé suivi d'un réfrigérant. On fait bouillir et recueille 25 cm<sup>3</sup> du filtrat dans de l'acide sulfurique 0,1-n. On titre l'excès d'acide au méthylorange.

1 mol. d'amine =  $\frac{1}{2}$  mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 mol. pyramidon.

Résultats: 120%.

Cette méthode est mauvaise, car, ou la soude est entraînée si l'on distille à fond, ou l'amine resté en partie avec la soude si l'on ne distille pas assez loin.

Nous avons fait un essai en saponifiant d'abord le pyramidon selon *Oliveri*, puis en ajoutant de l'eau (200 cm<sup>3</sup>) et distillé.

Trouvé: 65,7%.

3<sup>o</sup> *Dosage par l'acide picrique. — Méthode de Lemaire*<sup>2</sup>).

0,2 gr. de pyramidon sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 20 cm<sup>3</sup> acide picrique 0,05-n., agite pendant quelques minutes, filtre, recueille 25 cm<sup>3</sup> du filtrat, les place dans un becher avec 4 à 5 gouttes d'une solution alcoolique de phénolphthaléine. Titre l'excès d'acide par une solution de soude caustique 0,1-n. jusqu'au virage rose-rouge.

Résultats: 98,7—99,1%.

Le précipité est fin, cristallin. Résultats un peu faibles, provenant d'une faible solubilité du picrate de pyramidon.

4<sup>o</sup> *Dosage selon la méthode d'Hanson*<sup>3</sup>).

*Hanson* opère comme suit: On extrait au chloroforme la solution alcaline (correspondant à 0,2 gr. de pyramidon dans 10 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 1%, chasse le chloroforme et transforme le résidu en chlorure par plusieurs évaporations avec de l'acide chlorhydrique, reprend par l'eau, ajoute du nitrate d'argent en solution et en excès, quelques gouttes d'acide nitrique et titre l'excès du nitrate d'argent au sulfocyanure.

Cette méthode ne nous a pas donné de bons résultats, car il se forme une coloration violette quand on ajoute au chlorhydrate de pyramidon de l'alun ferrique, coloration qui masque le virage rouge.

D'autre part en utilisant le chromate de potassium comme indicateur, le virage n'est pas net.

5<sup>o</sup> *Dosage selon Wunder et Lascar*<sup>4</sup>).

Les auteurs ont dosé de nombreux composés azotés organiques en utilisant la méthode de *Kjeldahl* modifiée. Nous l'avons appliquée au dosage du pyramidon, mais l'attaque n'est pas complète et les résultats sont beaucoup trop faibles.

Résultats: 73,8%.

<sup>1</sup>) *Oliveri*, G. **51**, I, 324 (1921).

<sup>2</sup>) *Astruc et Pegurier*, Ann. ch. anal. **10**, 302 (1905).

<sup>3</sup>) *Hanson*, C. **1924**, II. 2415.

<sup>4</sup>) *Wunder et Lascar*, Ann. ch. anal. **19**, 329 (1914).

DOSAGE DE L'ANTIPYRINE ET DU PYRAMIDON DANS UN MÉLANGE  
CONTENANT CES DEUX CORPS.

Il peut se présenter deux cas:

*1er cas:* Le mélange contient de très petites quantités d'antipyrine. On dose cette dernière par la méthode de *Patein*. Dans le liquide filtré, on extrait le pyramidon au chloroforme et on le dose par une des méthodes décrites.

*2ème cas:* Le mélange renferme une quantité notable d'antipyrine. Il faut alors opérer selon les méthodes de *Pégurier* et *Lemaire*<sup>1)</sup>. Pour avoir de bons résultats nous avons dû modifier la technique en opérant comme suit: Sur une première prise, on dose le pyramidon par titrimétrie.

Sur une deuxième prise, on traite par l'acide picrique en excès et titre cet excès.

Les auteurs neutralisent soigneusement le pyramidon par l'acide chlorhydrique 0.1-n. avant d'ajouter l'acide picrique. Or le chlorhydrate de pyramidon est acide à la phénolphthaléine et en titrant l'excès d'acide picrique on titre aussi l'acide chlorhydrique ajouté pour neutraliser le pyramidon.

Nous avons fait un mélange en parties égales des deux corps.

Résultats: } Pyramidon: 49,7 — 49,5  
                  } Antipyrine: 49,85 — 49,4

CONCLUSIONS.

Il résulte de ce travail que l'on peut doser l'antipyrine avec précision par iodométrie (méthode de *Bougault* ou de *Kolthoff*).

Par contre, il n'existe aucune bonne méthode de dosage du pyramidon (à part bien entendu, la méthode des combustions).

Quant au dosage du mélange des deux corps, la méthode de *Pégurier* et de *Lemaire* que j'ai modifiée, donne des résultats intéressants, mais elle exige une certaine pratique (virage au rose pour la titrimétrie du pyramidon).

Nous avons cherché une bonne méthode de dosage pour le pyramidon. On a procédé par oxydation à l'eau oxygénée, bichromate etc. mais sans obtenir de résultats intéressants.

Il reste à trouver une méthode quantitative rapide et exacte pour le dosage de ce dernier produit.

Laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Genève  
ce 26 mai 1927.

<sup>1)</sup> *Pégurier*, Ann. ch. anal. **10**, 392 (1905).

### Oxydationen mit Fluor VII<sup>1)</sup>.

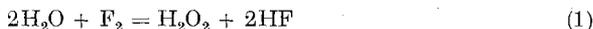
#### Einwirkung von Fluor auf Wasser und auf Alkalihydroxydlösungen

von Fr. Fichter und Willem Bladergroen<sup>2)</sup>.

(30. IV. 27.)

*H. Moissan* erhielt bei der Einwirkung eines grossen Überschusses von Fluor auf wenig Wasser bei 0° ausser Flussäure eine reichliche Ozonbildung; dem Geruche nach zu schliessen entstand noch eine andere labile Substanz vorher<sup>3)</sup>.

*Fr. Fichter* und *K. Humpert* haben aus Wasser (50 cm<sup>3</sup>) und Fluor zunächst nur Hydroperoxyd erhalten; der Ozongeruch trat erst nach etwa einer halben Stunde auf. Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass es sich um zwei verschiedene Reaktionen zwischen Fluor und Wasser handelt, je nachdem eines oder beide Wasserstoffatome beteiligt sind:



Der nach (2) entstehende atomare Sauerstoff verwandelt sich mehr oder weniger reichlich, je nach den Abkühlungsverhältnissen, in Ozon. *Moissan* erzwang hauptsächlich Reaktion (2), durch den grossen Fluorüberschuss, und durch Kühlung.

Unsere neue Untersuchung bezog sich auf die Frage, wie die beiden Reaktionen von der Einwirkungsdauer abhängen.

Zur Erzeugung des Fluors diente der amerikanische Apparat mit den Verbesserungen von *K. Humpert*<sup>4)</sup>. Um ein angenähertes Mass für die Fluormenge zu gewinnen, wurde jeweils am Anfang einer Versuchsreihe das Gas während zwei Minuten in 10-proz. mit Salzsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung geleitet und letztere jodometrisch titriert. Bei der für unseren Apparat besten Elektrolysierstromstärke von 6 Amp. (höhere Stromstärken veranlassen rasche Verarmung des Bifluoridbades an Flussäure, Zählerwerden der Schmelze und stärkeren Angriff der Graphitanode) wurden rund 18 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfat verbraucht, entsprechend 612 cm<sup>3</sup> Fluorgas per Stunde, oder einer Stromausbeute von rund 25%<sup>5)</sup>; neben dem Fluorgas entweicht reichlich Flussäure, bei den angegebenen Verhältnissen etwa das dreifache Volumen von dem des Fluors.

50 cm<sup>3</sup> Wasser befanden sich in einer mit Eis gekühlten Platinschale mit mechanisch bewegtem Platinrührer. Es wurden fortlaufend Proben von 2 cm<sup>3</sup> der Lösung jodometrisch titriert. Die Werte der Tabelle 1 sind auf das Gesamtvolumen von 50 cm<sup>3</sup> umgerechnet.

<sup>1)</sup> VI, *Helv.* **9**, 1093 (1926); dort ist die frühere Literatur zitiert.

<sup>2)</sup> Vgl. *Willem Bladergroen*, handschriftliche Diss., Basel 1926.

<sup>3)</sup> *H. Moissan*, *Le fluor*, Paris 1900, p. 122, 129; er vermutete in dem riechenden Stoff eine Fluor-Sauerstoffverbindung.

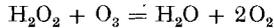
<sup>4)</sup> *Helv.* **9**, 468 (1926).

<sup>5)</sup> Die schlechte Stromausbeute erklärt sich teilweise durch Mischung der Gase (leichte Verpuffungen im Elektrolysierapparat), teilweise durch Verluste an Fluor infolge Angriffs der Leitungen.

Tabelle 1. Wasser.

Dauer der Fluorierung in Min.	10	20	40	60	80	120	150
cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	30,4	58,4	56,0	42,4	23,4	6,1	3,9

Nach 20 Minuten ist bereits das Maximum der Bildung von Wasserstoffperoxyd erreicht; es entspricht 0,0993 gr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 50 cm<sup>3</sup> oder einer Konzentration von rund 0,2%. Von dort ab vermindert sich die Menge des Hydroperoxyds, dafür aber tritt Ozon auf. Schon Schönbein<sup>1)</sup> hat festgestellt, dass Hydroperoxyd Ozon reduziert, nach



und Schöne<sup>2)</sup> hat gefunden, dass eine 0,2-proz. Lösung von Hydroperoxyd in etwa einer Stunde den Ozongehalt eines 5,2-Vol.-proz. Ozon-Sauerstoffgemisches zerstört<sup>3)</sup>.

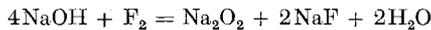
Die Tatsache, dass das Maximum der Ausbeute an Hydroperoxyd nicht durch eine möglichst lange fortgesetzte Fluorierung, sondern am Anfang der Behandlung erreicht wird, ist wichtig, weil ähnliche Beobachtungen an komplizierteren Reaktionen mit Fluor durch diesen einfachen Fall verständlich werden. Die Schwierigkeiten der Erzeugung guter Ausbeuten an Peroxyden durch Fluor liegen also gelegentlich darin, dass gleichzeitig mehrere hochoxydierte Stoffe entstehen, die sich nach Erreichung einer geeigneten Konzentration wieder gegenseitig zerstören.

*Fluor und Alkalihydroxydlösungen.*

H. Moissan stellte fest, dass Fluor in wässriger Kalilauge kein Hypofluorit bildet; er vermutet dagegen „un composé d'oxyde de potassium et d'eau oxygénée mélangé de fluorure de potassium“<sup>4)</sup>. Man könnte an eine Dehydrogenierung der Alkalihydroxyde etwa nach



oder richtiger



denken; doch nimmt die Reaktion einen andern Verlauf. Die Oxydationskraft der mit Fluor behandelten Alkalihydroxydlösungen bleibt nämlich weit hinter den Erwartungen, die man an eine Alkaliperoxydbildung knüpfen müsste, zurück.

Ein Platintiegel enthielt 20 cm<sup>3</sup> der Hydroxydlösung, und war äusserlich mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, so dass die Temperatur der Lösung -2° bis 0° betrug. Die Fluorierung dauerte eine Stunde.

<sup>1)</sup> J. pr. **77**, 130 (1858).

<sup>2)</sup> A. **196**, 239 (1879).

<sup>3)</sup> Wir konnten die Konzentration des Hydroperoxyds auch nur auf den Wert von 0,2% treiben; Humpert ist bis zu 0,36% gekommen, weil er nur mit Wasser kühlte und dadurch die Bedingungen der Ozonbildung verschlechterte.

<sup>4)</sup> Le fluor, p. 228.

Zur Titration wurden jeweils 10 cm<sup>3</sup> verwendet; in den Tabellen 2 und 3 sind die Werte auf das Gesamtvolum von 20 cm<sup>3</sup> umgerechnet.

Tabelle 2. Natriumhydroxyd.

Konzentration auf 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O kommen	3,19 gr NaOH	1,11 gr NaOH	0,31 gr NaOH
Normalität . . . . .	7,9-n.	2,8-n.	0,8-n.
cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	2,4	2,0	2,2

Tabelle 3. Kaliumhydroxyd.

Konzentration auf 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O kommen	7,57 gr KOH	5,60 gr KOH	3,87 gr KOH	2,38 gr KOH
Normalität . . . . .	13,5-n.	10-n.	6,9-n.	4,2-n.
cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18,9	8,5	2,0	1,6

Also nur mit konzentrierter Kalilauge wurde ein gewisser Oxydationseffekt erreicht; bei jenen Versuchen mit 10- und 13,5-n. Kalilauge trat ausserdem eine Gelbfärbung auf. Geleitet durch diese Beobachtung führten wir nun Fluorgas in eine 10-n. Kalilauge ein, die durch Kohlendioxydschnee und Alkohol auf -20° abgekühlt war. An der Mündung des Platinröhrchens bildeten sich braunschwarze Schlieren; auf einmal trat eine heftige Explosion ein, wodurch ein Teil der Lösung herausgeschleudert wurde, und die dunkeln Schlieren waren verschwunden. Sie traten aber bei weiterem Fluoreinleiten wieder auf, um in einer zweiten Explosion von neuem zu verpuffen.

Die gelbe bis dunkelbraune Farbe der erhaltenen zersetzlichen Verbindung lässt kaum einen Zweifel darüber, dass wir es mit dem sogenannten Kaliumozonat von *Baeyer* und *Villiger*<sup>1)</sup> zu tun haben; es entsteht am besten unter Ausschluss von Wasser, doch haben es schon jene Forscher auch durch Einleiten von Ozon in 40-proz. Kalilauge vorübergehend in Lösung erhalten. Weiterhin wurde der Körper mehrfach bei der Elektrolyse von Kaliumhydroxyd an Platinanoden beobachtet: *E. H. Riesenfeld* und *B. Reinhold*<sup>2)</sup> erhielten ihn bei -40°, *M. Le Blanc* und *R. Zellmann*<sup>3)</sup> bei -25° und *A. Riis y Miró*<sup>4)</sup> zeigte, dass aus mit Kaliumfluorid versetzter Kalilauge das Ozonat (und Hydroperoxyd) sogar bei +2° bis +4° entsteht. *Wilhelm Traube*<sup>5)</sup> hat den Stoff näher untersucht und ihm die Formel (KOH)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erteilt. Das Ozonat — der Name steht freilich im Widerspruch zu der *Traube*'schen Formel — gibt mit Wasser den aufgenommenen Sauerstoff als inaktiven, molekularen Sauerstoff wieder ab, der sich

1) B. **35**, 3038 (1902).

3) Z. El. Ch. **29**, 192 (1923).

2) B. **42**, 2980 (1909).

4) Helv. **3**, 357 (1920).

5) B. **45**, 2201 (1912); **49**, 1670 (1918).

der jodometrischen Bestimmung entzieht. Wenn das Ozonat sich selbst überlassen wird, lagert es sich teilweise in Kaliumtetroxyd,  $K_2O_4$ , um, und dieses liefert dann mit Wasser nach



Hydroperoxyd, in welchem sich aber nur ein kleiner Teil des aufgenommenen Sauerstoffs wiederfindet. Mit diesen Eigenschaften des Kaliumozonats stehen unsere Beobachtungen in bester Übereinstimmung; ebenso passt in diesen Rahmen die Tatsache, dass Natronlauge von Fluor nicht recht angepackt wird, denn Natriumhydroxyd eignet sich viel weniger zur Darstellung eines Ozonats.

Einzelne der eben zitierten Autoren haben die Hypothese aufgestellt, dass das bei der Elektrolyse tiefgekühlter Kalilauge ausserdem auftretende Hydroperoxyd durch die Entladung von Hydroxylionen entstanden sei. Man kann sich auch vorstellen, das erste Produkt der anodischen Oxydation des Kaliumhydroxyds sei Kaliumozonat, und dieses liefere erst auf dem Umweg über Kaliumtetroxyd die ziemlich niedere Ausbeute an Hydroperoxyd.

Die bisher übliche Darstellung des Kaliumozonats, durch Einwirkung von Ozon auf gepulvertes Kaliumhydroxyd, erzeugt den Stoff nur in Form einer dünnen Haut; man bekommt denselben gelben Überzug auf einem Stückchen Kaliumhydroxyd, wenn man es in den Fluorstrom hält. Mit Fluorgas in tiefgekühlter Kalilauge entsteht das Ozonat offenbar in viel höherer Konzentration, wie die dunklere Färbung erkennen lässt; darum blieb es auch dieser Darstellungsmethode vorbehalten, die explosive Selbstzersetzung des Kaliumozonats zum ersten Male in Erscheinung zu rufen.

Wenn wir nun endlich, an Hand der Formel von *Wilhelm Traube*, die Bildung des Ozonats aus Kaliumhydroxyd und Fluor erklären wollen, so ist wohl die Reaktion (2) des Fluors mit dem Wasser heranzuziehen, oder eine ihr analoge (3) von Fluor mit Kaliumhydroxyd



Der atomare Sauerstoff vereinigt sich bei genügender Konzentration und genügender Kühlung der Lösung mit dem Kaliumhydroxyd zum äusserst labilen Primäroxid  $KOH \cdot O$  oder  $(KOH)_2O_2$ .

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1927.

## Oxydationen mit Fluor VIII <sup>1)</sup>. Das labile Peroxyd aus Schwefelsäure

von Fr. Fichter und Willem Bladergroen.

(30. IV. 27.)

In einer früheren Mitteilung von *Fr. Fichter* und *K. Humpert*<sup>2)</sup> wurden einzelne qualitative Reaktionen eines labilen, unter Ozonentwicklung zerfallenden sehr wirksamen Oxydationsmittels geschildert, das aus Bisulfat- und Sulfatlösungen durch die Einwirkung des Fluorgases namentlich bei guter Kühlung entstand. Seine wichtigste Reaktion ist die Umwandlung einer verdünnten Manganosulfatlösung in Permangansäure. Da es sich weder mit Perschwefelsäure noch mit Sulfo-*monopersäure* identifizieren liess, wurde es vorläufig als „V. O.“ bezeichnet.

### 1. Die Darstellung von „V. O.“

Bei Wiederaufnahme jener Versuche fanden wir nun, dass das labile Peroxyd auch beim Fluorieren freier Schwefelsäure entsteht, und dass bei Verfolgung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgeprägtes Maximum auftritt. Geht man von Schwefelsäure aus, so entsteht nur das „V. O.“, welches Kaliumjodidlösung augenblicklich oxydiert (wie Sulfomonopersäure); eine nachträgliche Jodabscheidung bleibt aus.

Je 20 cm<sup>3</sup> Lösung wurden in einem Platintiegel unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung fluoriert, und gleichzeitig mit einem Platinrührer gerührt. Die Fluorierung dauerte eine Stunde; die Fluormenge betrug rund 600 cm<sup>3</sup>. Zur Titration wurden jeweils 5 cm<sup>3</sup> der Lösung verwendet; die in der Tabelle 1 angegebenen Werte sind auf das Gesamtvolumen von 20 cm<sup>3</sup> umgerechnet. Wir bestimmten ausser der Oxydationskraft auch den Zuwachs an Säure, ausgedrückt in cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge vor und nach der Fluorierung; diese Reihe zeigt keine direkte Beziehung zur Oxydationskraft, vielleicht weil bei verdünnter Säure auch Reaktion mit dem Lösungswasser eintritt, oder weil die verdünnte Schwefelsäure den mit dem Fluorgas eingeschleppten Fluorwasserstoff reichlicher löst.

Das Maximum der Ausbeute liegt bei 2,35-molarer Schwefelsäure oder rund zwischen 2-molarer und 3-molarer Schwefelsäure. Bei 9,6-molarer Schwefelsäure und aufwärts sinkt die Ausbeute auf ganz unbedeutende Werte; das Fluor wirkt vielleicht nicht mehr ein wegen Verminderung der Löslichkeit.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung Helv. **10**, 549 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 602 (1926).

Tabelle 1.

No.	Konzentration	0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Zunahme im Säuregrad	
		$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$		
1.	0,240 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,5\text{-mol.}$ . .	16,3	200	392	96%
2.	0,480 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 1,0\text{-mol.}$ . .	16,7	400	512	28%
3.	0,504 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 1,05\text{-mol.}$ . .	18,7	423	552	28%
4.	1,128 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 2,35\text{-mol.}$ . .	41,4	932	1092	17,2%
5.	1,632 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 3,40\text{-mol.}$ . .	39,0	1360	1460	7,4%
6.	2,280 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 4,75\text{-mol.}$ . .	31,9	1820	1948	7,0%
7.	4,608 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 9,60\text{-mol.}$ . .	3,7	3832	3940	2,9%
8.	8,904 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 18,55\text{-mol.}$ . .	0,2	7420	7580	2,1%

Wir hatten früher das V. O. bei der Fluorierung von Sulfaten und Bisulfaten erhalten; je tiefer die Temperatur, desto grösser ist die Möglichkeit zur Bildung von V. O., während in nicht gekühlten Lösungen Persulfat das Hauptprodukt bildet. Eine erneute Untersuchung zeigte, dass auch bei diesen Salzlösungen jeweilen eine bestimmte, nicht sehr hohe Konzentration an Sulfation<sup>1)</sup> die grösste Ausbeute an V. O. liefert. Dass neutrale Sulfate und Bisulfate ebenso gut wie freie Schwefelsäure V. O. geben, ist durch die im Verlauf des Versuchs eintretende Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration verständlich. In Tabelle 2 sind einige Ergebnisse mit Kaliumbisulfat, Kaliumsulfat, Natriumbisulfat und Natriumsulfat zusammengestellt. Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie in Tabelle 1, die Fluorierungszeit aber nur 30 Minuten.

Tabelle 2.

No.	Lösung	Konzentration	0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Zunahme im Säuregrad $\text{cm}^3$ 0,1-n. $\text{NaOH}$
			$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	
9.	$\text{KHSO}_4$	0,265 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,55\text{-mol.}$ . .	13,4	—	—
10.	„	0,529 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 1,10\text{-mol.}$ . .	25,6	—	220
11.	„	0,794 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 1,65\text{-mol.}$ . .	38,6	—	—
12.	„	1,058 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 2,20\text{-mol.}$ . .	26,4	—	—
13.	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,110 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,23\text{-mol.}$ . .	13,4	—	—
14.	„	0,220 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,46\text{-mol.}$ . .	27,2	—	52
15.	$\text{NaHSO}_4$ <sup>2)</sup>	0,160 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,75\text{-mol.}$ . .	23,6	—	24
16.	„	0,321 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 1,50\text{-mol.}$ . .	27,6	—	28
17.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,159 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,33\text{-mol.}$ . .	16,7	—	80
18.	„	0,317 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,66\text{-mol.}$ . .	18,3	—	180
19.	„	0,476 gr $\text{SO}_4''/5 \text{ cm}^3 = 0,99\text{-mol.}$ . .	44,6	—	200

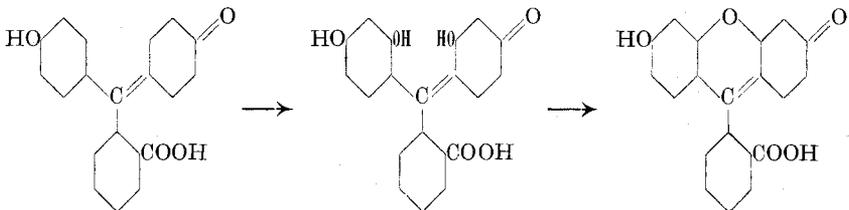
<sup>1)</sup> Dagegen entsteht Persulfat am reichlichsten aus den konzentriertesten Salzlösungen.

<sup>2)</sup> Hergestellt aus Glaubersalz mit der ber. Menge Schwefelsäure.

Bei Versuch 19 war ausser dem V. O. etwas Persulfat entstanden, erkennbar an einer schwachen nachträglichen Jodabscheidung. Dieser Versuch mit einer rund 1-mol. Natriumsulfatlösung hat neben der 2- bis 3-molaren Schwefelsäure die beste Ausbeute an V. O. ergeben. Alle Lösungen von sämtlichen Versuchen zeigten die qualitativen Reaktionen des V. O.; alle Lösungen riechen nach Ozon, am ausgesprochensten die Bisulfatlösungen. Wäre das Fluor frei von Flussäure und würde es restlos zur Oxydation ausgenützt, so müsste der Säurezuwachs gleichviel  $\text{cm}^3$  0,1-n. Natronlauge erfordern wie die jodometrische Titration. Dieser Idealfall ist nur in den Versuchen 15 und 16 verwirklicht.

### 2. Neue qualitative Reaktion des „V. O.“

Im Verlauf der acidimetrischen Titration der fluorierten Lösungen machten wir zufällig die Beobachtung, dass das als Indikator verwendete Phenolphthalein, wenn der Neutralpunkt ein wenig überschritten und die schwach alkalische Lösung erwärmt wurde, die intensive Fluorescenz des Fluoresceins annahm; ein Vergleich mit reinem Fluorescein ergab eine völlige Übereinstimmung, so dass der Schluss berechtigt ist, Phenolphthalein werde durch V. O. hydroxyliert und in Fluorescein übergeführt nach



Der Versuch, eine isolierbare Menge Fluorescein auf diesem Wege zu bereiten, zeigte indes, dass ein Gemisch verschiedener hydroxylierter Abkömmlinge des Phenolphthaleins entstanden war, von denen eben nur das Fluorescein sich auf Grund seiner spezifischen und starken Fluorescenz zu erkennen gab. Die Bildung von Fluorescein ist kaum die am meisten begünstigte Reaktion, weil die neuen Hydroxyle in meta-Stellung zu den vorhandenen eingeführt werden.

Die Oxydation von Phenolphthalein zu Fluorescein ist sehr charakteristisch für V. O.; weder Persulfat, noch Persulfat und Flussäure, noch Sulfomonopersäure (auch nicht in einer konzentrierten, nach *Reece H. Vallance*<sup>1)</sup> darstellbaren Lösung), noch Ozon sind imstande, diese Umwandlung zu bewerkstelligen. Ebenso charakteristisch für V. O. ist die schnell und in der Kälte eintretende<sup>2)</sup> Oxydation ver-

<sup>1)</sup> J. Soc. chem. Ind. **45**, T. 66 (1926).

<sup>2)</sup> Im Gegensatz zu der allmählichen, durch Mischungen von Persulfat und Flussäure erzielbaren; vgl. *A. Travers*, Bl. [4] **37**, 456—471 (1925).

dünnter Manganosulfatlösungen zu Permangansäure und die augenblickliche Fällung von Silberperoxyd aus Silbernitratlösung, während die überstürzte Abscheidung von Jod aus Kaliumjodid auch durch Sulfomonopersäure veranlasst wird.

### 3. Vergleiche von „V. O.“ mit Schwefeltetroxyd.

*Marcelin Berthelot*<sup>1)</sup> erhielt im Ozonisorator aus Schwefeldioxyd und überschüssigem Sauerstoff ein höheres Oxyd des Schwefels, dem er die Formel  $S_2O_7$  zuschrieb, und das er als „acide persulfurique“, richtiger als Anhydrid der Perschwefelsäure ansah. Nach langer Pause ist dieser Stoff wieder dargestellt worden von *F. Meyer*, *G. Bailleul* und *G. Henkel*<sup>2)</sup>; sie fanden, dass das eine verfilzte Masse bildende Produkt sauerstoffreicher ist, als *Berthelot* annahm, und im günstigsten Fall der Formel  $S_3O_{11} = SO_3 + 2SO_4$  entsprach; sie halten es für ein Gemisch oder eine Verbindung von Schwefeltetroxyd mit Schwefeltrioxyd, und beobachteten, dass die Substanz bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Sauerstoff und Ozon zerfällt.

Stellt man nun die Hypothese auf, der mit Fluor aus Schwefelsäure darstellbare Körper sei Schwefeltetroxyd, so zeigt sich beim Versuch, diese Annahme nachzuprüfen, sofort eine experimentelle Schwierigkeit. Bei der Einwirkung von Fluor auf Schwefelsäure entstand im günstigsten Fall, im Versuch 4 der Tabelle 1, eine Stoffausbeute von 4,4%, berechnet auf  $SO_4$  und bezogen auf die vorhandene Schwefelsäuremenge. Es ist aussichtslos, aus einer derartigen, noch mit Flussäure und Fluorsulfonsäure vermischten Lösung einen so vergänglichen Körper wie Schwefeltetroxyd isolieren zu wollen.

Darum haben wir die Entscheidung auf einem anderen Wege gesucht; in einem nach den Angaben von *F. Meyer* konstruierten Entladungsrohr wurde unter guter Kühlung das Schwefeltetroxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff dargestellt und in Form einer federartigen, mit der Lupe wie Kryställchen aussehenden Schicht erhalten, die mit Eiswasser herausgespült wurde, wobei etwas Ozon in Gasbläschen entstand; in konz. Schwefelsäure löst sich das Schwefeltetroxyd ohne Gasentwicklung.

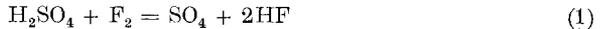
Das Schwefeltetroxyd lässt sich so jeweilen nur in kleiner Menge auf einmal (in fünfständigen Versuchen) gewinnen<sup>3)</sup>; die erhaltenen Lösungen waren darum verdünnter als die mit Fluor dargestellten. Trotzdem liessen sich alle typischen Reaktionen des V. O. reproduzieren, namentlich die Permanganatbildung und die Fluoresceinbildung.

<sup>1)</sup> C. r. **86**, 20 (1878); Ann. chim. et phys. [5] **12**, 463 (1878).

<sup>2)</sup> B. **55**, 2923 (1922).

<sup>3)</sup> Die Darstellung mit Fluor wäre viel vorteilhafter, wenn man nur das Schwefeltetroxyd aus den Lösungen isolieren könnte.

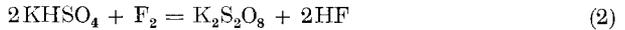
Wir nehmen darum an, das V. O. sei identisch mit Schwefeltetroxyd; seine Bildung aus Schwefelsäure und Fluor lässt sich einfach formulieren, nach (1)



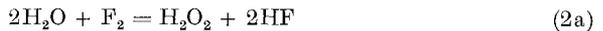
Sie entspricht der Bildung von atomarem resp. ozonisiertem Sauerstoff aus Wasser nach (1a)



während die Bildung von Persulfat aus Bisulfat nach (2)



nur die Hälfte des Wasserstoffs der Schwefelsäure beansprucht und darin der Bildung von Hydroperoxyd aus Wasser nach (2a) gleicht



Überraschend ist das Verhalten der Lösungen von im Ozonisorator dargestelltem Schwefeltetroxyd gegen Kaliumjodid; die Jodabscheidung erfolgt in zwei Stufen<sup>1)</sup>, sofort und nachträglich, genau wie bei einer Mischung von Sulfomonopersäure und Perschwefelsäure; es liegt also ein Gemisch von  $\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  resp.  $\text{S}_2\text{O}_7$  vor, das nach (3) und (4) reagiert



Die beiden Jodmengen müssten gleich gross sein, was in der nachfolgenden Tabelle 3 am Anfang angenähert zutrifft.

Diese Beobachtungen zeigen übrigens, dass wir aus dem Verhalten der mit Fluor behandelten Bisulfatlösungen gegen Kaliumjodid nicht herausfinden können, ob die direkt Jod abscheidende Substanz Schwefeltetroxyd oder Sulfomonopersäure ist, oder ob beide nebeneinander vorliegen.

Wir haben, ähnlich wie früher an fluorierten Lösungen<sup>2)</sup>, den zeitlichen Verlauf der Zersetzung der aus Schwefeltetroxyd erhaltenen Lösung geprüft und festgestellt, dass der sofort Jod abscheidende Stoff in wenigen Stunden verschwindet. Die Tabelle 3 enthält die für je 5 cm<sup>3</sup> der Lösung verbrauchten cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfat.

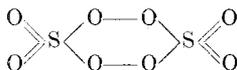
Tabelle 3.

Zeit in Stunden . . . . .	0	1	2	3	15
cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sofort. . . . .	3,9	3,3	3,1	2,9	0,0
„ nachträglich . . . . .	4,4	4,2	4,2	4,2	4,0

<sup>1)</sup> Frisch fluorierte Lösungen geben aber nur sofortige Jodabscheidung.

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 610 (1926).

Bezüglich der Formel des Schwefeltetroxyds sei noch daran erinnert, dass *A. von Bayer* und *V. Villiger*<sup>1)</sup> in ihrer berühmten Abhandlung über die *Caro'sche Säure* am Schluss sich folgendermassen aussprechen über eine Substanz, welche beim Stehen von *Caro'scher Säure* auftritt und nach Chlorkalk riecht (die fluorierten Lösungen zeigen diesen Geruch nicht: sie entwickeln Ozon): „dass dieselbe möglicherweise die Zusammensetzung  $S_2O_8$  besitzt“:



„Ein solcher Körper könnte in wässriger Lösung verhältnismässig beständig sein<sup>2)</sup>, da ja auch die Peroxydschwefelsäure von Wasser nur allmählich verändert wird, während Pyroschwefelsäure damit augenblicklich zerfällt.“

Wir können aus unseren Beobachtungen mit Fluor keinen Beitrag liefern zur Entscheidung zwischen  $SO_4$  und  $S_2O_8$ , der von uns angewandte einfachere Name Schwefeltetroxyd soll lediglich das Verhältnis von Schwefel und Sauerstoff, nicht die Molekulargrösse zum Ausdruck bringen.

#### 4. Vergleich der Fluorierung und der Elektrolyse von Schwefelsäure.

In Ergänzung und Vervollständigung der früher<sup>3)</sup> hervorgehobenen Parallelen zwischen der Darstellung der Persulfate durch anodische Oxydation und durch Einwirkung von Fluor auf Bisulfate möchten wir kurz auf eine Möglichkeit hinweisen, die Bildung von Ozon bei der Elektrolyse von Schwefelsäure chemisch zu erklären.

Abgesehen von 40-proz. Flussäure eignet sich Schwefelsäure von allen sauren Elektrolyten am besten zur anodischen Darstellung von ozonisiertem Sauerstoff. Durch die sorgfältigen Untersuchungen *Franz Fischer's* und seiner Mitarbeiter<sup>4)</sup> weiss man, dass höchste Stromdichte, wirksamste Kühlung der Anode, und eine bestimmte, von der Anodenstromdichte abhängige Konzentration der Schwefelsäure die beste Ausbeute an Ozon ergeben. Die Beobachtung eines ausgeprägten Ausbeutemaximums bei einer bestimmten mittleren Konzentration steht in auffallender Analogie mit den Beobachtungen bei der Fluorierung von Schwefelsäure. *Fr. Fischer* und *K. Massenez* fanden die höchste Wattstundenausbeute an Ozon bei einer Säuredichte um 1,1, entsprechend 158 gr  $H_2SO_4$  im Liter, oder 1,64-mol.; wir fanden den

<sup>1)</sup> B. **34**, 861 u. 862 (1901).

<sup>2)</sup> Das entspricht unseren Beobachtungen, denn wenn sofort nach  $S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_5$  *Caro'sche Säure* entstände, so könnte  $S_2O_8$  keine spezifischen Reaktionen geben.

<sup>3)</sup> Helv. **9**, 521 (1926).

<sup>4)</sup> *Franz Fischer* und *Karl Massenez*, Z. anorg. Ch. **52**, 202, 229 (1907).

höchsten Oxydationswert bei 2,35-mol. Schwefelsäure. Bedenkt man, dass infolge der Wanderung der Sulfationen sich bald eine höhere Konzentration der Säure um die Anode herum einstellen wird, so fällt die Differenz zwischen den günstigsten Konzentrationen bei den beiden Verfahren kaum mehr ins Gewicht.

Wir kommen so zu der Anschauung, das Ozon entstehe bei der Elektrolyse der Schwefelsäure infolge der primären Bildung von Schwefeltetroxyd an der Anode, das sich dann unmittelbar unter Ozonabgabe zersetzt. So würde es leicht verständlich, warum von allen Elektrolyten sich gerade Schwefelsäure am besten zur Ozondarstellung eignet.

Ob das Schwefeltetroxyd auch bei den interessanten Elektrolyseversuchen von *F. Haber*<sup>1)</sup> mit einer Elektrode im Gasraum als Zwischenprodukt eine Rolle spielt, wagen wir einstweilen nicht zu entscheiden.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, März 1927.

---

## Oxydationen mit Fluor IX<sup>2)</sup>. Einwirkung von Fluor auf Phosphorsäure, Phosphate und Pyrophosphate

von *Fr. Fichter* und *Willem Bladergroen*.

(4. VI. 27.)

### 1. Fluor und Phosphorsäurelösungen.

Bei der mehrfach hervorgehobenen Analogie zwischen der Oxydation mit Fluorgas und der Oxydation an Platinanoden lag es nahe, die Darstellung der seinerzeit auf elektrochemischem Weg<sup>3)</sup> bei Gegenwart von Kaliumfluorid erhaltenen Perphosphate auch mit gasförmigem Fluor zu unternehmen, und wir begannen unsere Versuche mit Phosphorsäurelösungen.

Das Fluor trat durch ein Platinröhrchen zu je 10 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure verschiedener Konzentration, die sich in einem von aussen mit Eis gekühlten Platintiegel befand und deren Temperatur dadurch stets unter + 10<sup>0</sup> gehalten wurde. Nach 45 oder 90 Minuten wurde unterbrochen und jodometrisch der Oxydationswert bestimmt; dabei zeigte es sich, dass nur in zwei Versuchen ausser der sofortigen Jodausschei-

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **20**, 485 (1914).

<sup>2)</sup> VIII. Mitteilung, Helv. **10**, 553 (1927).

<sup>3)</sup> *Fr. Fichter* und *Jakob Müller*, Helv. **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter* und *Antonio Rius y Mirò*, Helv. **2**, 3 (1919).

dung noch eine nachträgliche zu ermitteln war. In Tabelle 1 sind die Titrationsen zusammengestellt.

**Tabelle 1.** Orthophosphorsäure.

No.	Konzentration gr H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /10 cm <sup>3</sup>	Molarität	Dauer der Fluorierung	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
				sofort	nach 24 Stunden <sup>1)</sup>
1.	2,55	2,6	45 Min.	9,27	—
2.	„	„	90 „	15,24	1,10
3.	5,13	5,23	45 „	13,50	—
4.	„	„	90 „	23,60	1,84
5.	9,81	10,00	45 „	1,47	—
6.	„	„	90 „	1,74	—

Eine Phosphorsäurelösung mittlerer Konzentration, 5-mol., gibt demnach die beste Ausbeute; das Produkt besteht entsprechend der sofortigen Reaktion auf Kaliumjodid fast ausschliesslich aus Phosphor-monopersäure, H<sub>3</sub>PO<sub>5</sub>, der sich nur bei längerer Fluorierungsdauer ein wenig der mit Kaliumjodid langsam reagierenden Perphosphorsäure H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> beigesellt.

Die Phosphormonopersäure ist von *J. Schmidlin* und *P. Massini*<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Phosphorpentoxyd zuerst dargestellt worden. Die erhaltene Lösung wurde vom unverbrauchten Hydroperoxyd durch elektrolytische Oxydation an Platinanoden befreit, eine Operation, die nach unseren Erfahrungen auch bei sorgfältigster Ausführung eine Einbusse an Phosphormonopersäure bedingt. Nach Entfernung des Hydroperoxyds erzeugt die Phosphormonopersäure mit verdünnter Manganosulfatlösung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch eine schöne violette Färbung, die *Schmidlin* und *Massini* als Permangansäurebildung auffassten. Nach den hier gemachten Beobachtungen handelt es sich um das sehr beständige Manganiphosphat MnPO<sub>4</sub><sup>3)</sup>, denn es gelang uns nie, die für das Permanganation so charakteristischen fünf Absorptionsbanden im Spektrometer festzustellen; wir erhielten nur eine gleichmässige Verdunklung von Grün bis Violett<sup>4)</sup>.

Diese Reaktion mit Manganosulfatlösung zeigen die mit Fluor behandelten Phosphorsäurelösungen sehr schön beim Erwärmen oder beim längeren Stehen. Die fluorierten Lösungen weisen gewöhnlich

<sup>1)</sup> Die Lösungen blieben luftdicht abgeschlossen.

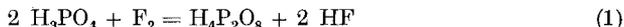
<sup>2)</sup> B. **43**, 1166 (1910).

<sup>3)</sup> Wir sehen bei dieser Formulierung vom Wassergehalt und allfälligem komplexem Bau ab. Dass saure Manganiphosphatlösungen wie Permanganatlösungen aussehen, ist schon von verschiedenen älteren Autoren angegeben worden, vgl. *Abegg*, Hdb. der anorg. Ch. **IV**, 2, 810.

<sup>4)</sup> Vgl. *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, Helv. **9**, 604 (1926).

einen geringen Gehalt an Hydroperoxyd auf, entstanden durch weitere Hydrolyse der Phosphormonopersäure; dieser ist natürlich der Bildung des Manganiphosphats abträglich. Auch erreicht der Gehalt der Lösung an Phosphormonopersäure selbst im günstigsten Fall, beim Versuch 4, nur 1,3%. Beide Umstände erklären die Langsamkeit des Eintretens der Farbreaktion.

Die Bildung von Phosphormonopersäure aus Phosphorsäure und Fluor lässt sich als das Ergebnis zweier aufeinanderfolgender Reaktionen auffassen; zuerst entsteht durch Wasserstoffentzug Perphosphorsäure:

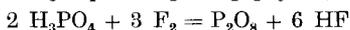
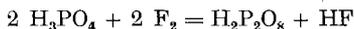


und darauf folgt sofort die Hydrolyse, die durch die hohe Wasserstoffionenkonzentration der Lösung (freie Phosphorsäure; dazu kommt die sich bildende und die mit dem Fluor eingeschleppte Flussäure) begünstigt wird:



Neben dieser Erklärung sind aber noch andere Möglichkeiten zu erörtern.

Bei der Einwirkung von Fluor auf Orthophosphorsäure könnte ein weitergehender Entzug von Wasserstoff eintreten, unter Bildung einer Säure  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  oder eines Peroxyds  $\text{P}_2\text{O}_8$ :



Es ist einstweilen gegenstandslos, die Reaktionen dieser Stoffe zu diskutieren; dass sie durch Hydrolyse Phosphormonopersäure oder ähnliche Säuren liefern könnten, liegt auf der Hand.

Es wäre aber auch denkbar, dass die wasserstoffärmeren Peroxyde der Phosphorsäure sehr leicht zerfallen und dabei inaktiven molekularen Sauerstoff abgeben; dann finden wir nachher in der Lösung keine Spur mehr von ihnen. Auch die gegenseitige Zerstörung mehrerer hochoxydierter Produkte kann die jodometrisch kontrollierbare Ausbeute auf geringer Höhe halten.

Früher<sup>1)</sup> wurde unter anderem auch die Möglichkeit einer direkten Oxydation von Phosphaten zu Salzen der Phosphormonopersäure nach



in Betracht gezogen; sie wäre bei der Fluorierung vorstellbar, wenn der aus dem Wasser gebildete atomare Sauerstoff eingreifen würde.

## 2. Fluor und Kaliumphosphate.

Während bei der Fluorierung freier Phosphorsäure fast ausschliesslich Phosphormonopersäure oder evtl. ihr nahestehende Persäuren von ähnlichem Verhalten angetroffen werden, lassen sich aus Lösungen von Alkaliphosphaten Salze der Perphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  darstellen, namentlich, wenn man für ständige Alkalinität der Lösung sorgt, und durch einen mechanisch angetriebenen Rührer eine fortwährende Durchmischung der an der Mündung des Platinröhrchens sauer werdenden Lösung erzielt.

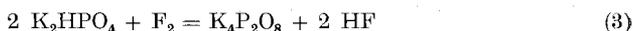
<sup>1)</sup> Helv. 2, 20 (1919).

50 gr Monokalium-orthophosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , und 21 gr Kaliumhydroxyd wurden zu  $200 \text{ cm}^3$  gelöst; in je  $10 \text{ cm}^3$  der Lösung sind somit 3,198 gr Dikaliumorthophosphat  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  oder 1,763 gr  $\text{HPO}_4''$  enthalten, oder sie ist in bezug auf  $\text{PO}_4'''$  1,83-molar. Für die Versuche 4-6 der folgenden Tabelle 2 wurde die Lösung auf das halbe Volum eingedampft; sie enthielt dann in je  $10 \text{ cm}^3$  6,396 gr  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  oder 3,526 gr  $\text{HPO}_4''$ , oder war 3,67-molar an  $\text{PO}_4'''$ . Zur Fluorierung kamen je  $30 \text{ cm}^3$  Lösung in einem Platintiegel, der mit Eis oder mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Das Platinrohr führte den Fluorstrom 5–10 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel ein. Zur Titration wurden jeweils  $10 \text{ cm}^3$  genommen; die verbrauchten  $\text{cm}^3$  0,1-n. Natriumthiosulfat sind in der Tabelle auf das Gesamtvolum von  $30 \text{ cm}^3$  umgerechnet. Die Stromstärke am Fluorapparat war meist 5–6 Amp., entspr. 500–600  $\text{cm}^3$  Fluor in der Stunde. Die Proben wurden durch gelegentlichen Zusatz von Kaliumhydroxyd stets alkalisch (Lackmus) gehalten.

Tabelle 2. Dikalium-orthophosphat.

No.	Konz.	Fluorierungszeit	$\text{cm}^3$ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
			sofort	nach 24 Stunden
1.	1,83-mol.	3 h	30,9	43,2
2.	„	4 h	48,9	55,8
3.	„	6 h	136,2	15,3
4.	3,67-mol.	2 h	40,1	51,9
5.	„	8 h	121,2	7,8
6.	„	1 h	85,2	6,9

Das auffallendste Ergebnis ist das unerwünschte, bei längeren Versuchen sogar überwiegende Auftreten von Phosphormonopersäure, trotz der alkalischen Reaktion; nur bei den Versuchen 1, 2 und 4 entstand mehr Perphosphat. Die erhoffte Reaktion nach der Gleichung (3)



ist zwar verwirklicht, aber bei vermehrter Fluorzufuhr wird sie überwuchert von der Bildung des Salzes der Phosphormonopersäure,  $\text{K}_2\text{HPO}_5$ , die sich qualitativ durch die *Schmidlin'sche* Reaktion zu erkennen gibt. Vermutlich entsteht die Phosphormonopersäure durch Hydrolyse nach (2), indem die lokale Ansäuerung an der Mündung des Fluorröhrchens durch den Laugezusatz nicht paralysiert wurde.

Wir wählten darum als Ausgangsmaterial in einer zweiten Serie das *Trikalium-orthophosphat*, in der Meinung, seine Lösung sei infolge der Hydrolyse reicher an den erwünschten  $\text{HPO}_4''$ -Ionen; bei der elektrochemischen Darstellung der Perphosphate hatten *Fichter* und *Rius* seinerzeit die besten Ausbeuten mit Gemischen von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{K}_3\text{PO}_4$  erzielt. Die Lösungen, hergestellt aus kryst. Monokalium-orthophosphat und Kaliumhydroxyd, wurden in verschiedenen Konzentrationen angewandt, und durch periodischen Laugenzusatz ihre Alkalinität aufrecht erhalten. Der Fluorapparat arbeitete mit rund 6 Amp.; die Lösungen wurden gekühlt und gerührt.

Tabelle 3. Trikalium-orthophosphat.

No.	Konz.	Fluorierungszeit	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			sofort	nach 24 h
7.	0,96-molar	2 h	70,6	7,3
8.	1,44-molar	3 h	56,3	18,0
9.	2,06-molar	2 h	101,0	32,6

Der erhoffte Erfolg blieb unvollkommen; wohl ist die Gesamtausbeute bei Versuch 9 (ebenfalls auf 30 cm<sup>3</sup> bezogen) gut, aber trotz allen Vorsichtsmassregeln überwiegt wieder das Salz der Phosphormonopersäure.

Schliesslich gelang es doch, die Unregelmässigkeiten und Launen dieser Fluorierungsversuche durch einen einfachen Kunstgriff zu meistern und festes Kaliumperphosphat zu gewinnen.

In einer Platinschale wurden 80 cm<sup>3</sup> 1,83-molarer Dikalium-orthophosphatlösung fluoriert, und dann die alkalische Lösung über Nacht der Ruhe überlassen. Das Salz der Phosphormonopersäure zerfällt unter Sauerstoffentwicklung und unter Rückbildung von Orthophosphat; das viel beständigere Perphosphat bleibt erhalten. Am folgenden Tage wird von neuem fluoriert usf., bis keine sofortige Jodausscheidung mehr eintritt. Dann wird (nach der fünften Fluorierung) vorsichtig zur Krystallisation eingedampft. Leider besitzt das Kaliumperphosphat eine ganz ähnliche Löslichkeit wie das Kaliumfluorid, so dass als Endprodukt ein Gemisch der beiden Salze herauskam.

0,3897 gr Subst. gaben 0,5304 gr K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0,3429 gr Subst. gaben 0,4662 gr K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0,3701 gr Subst. gaben 0,0672 gr Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
 0,2406 gr Subst. gaben 0,0436 gr Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
 0,3671 gr Subst. verbrauchten 5,98 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 0,3304 gr Subst. verbrauchten 5,38 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 0,3718 gr Subst. gaben 25,74 cm<sup>3</sup> SiF<sub>4</sub><sup>1)</sup> (0°, 760 mm)  
 0,4127 gr Subst. gaben 28,57 cm<sup>3</sup> SiF<sub>4</sub> (0°, 760 mm)  
 28,19% K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 71,81% KF

Ber. K 61,05      PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> 15,46      O 1,30      F 23,48%  
 Gef. „ 61,08; 61,01      „ 15,49; 15,47      „ 1,30; 1,30      „ 23,47; 23,47%

Anhangsweise sei bemerkt, dass auch Lösungen von Dinatriumphosphat durch Fluor zu Salzen der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure oxydiert werden; wegen der geringen Löslichkeit der Natriumsalze und vielleicht auch wegen der allgemein beobachteten geringeren Eignung des Natriumions zur Persalzerzeugung sind die Ausbeuten schlechter als bei den Kaliumphosphaten.

<sup>1)</sup> Vgl. E. Brunner, Helv. 3, 822 (1920).

### 3. Fluor und Pyrophosphate.

In Anlehnung an frühere Versuche zur elektrochemischen Darstellung von Kaliumperphosphat aus Kaliumpyrophosphat<sup>1)</sup> liessen wir Fluor auf Pyrophosphatlösungen einwirken. Die Versuchsanordnung war wie oben: 30 cm<sup>3</sup> Lösung, Eiskühlung, Aufrechterhaltung der Alkalinität, Rühren; die cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfat beziehen sich auf das Gesamtvolum von 30 cm<sup>3</sup>.

Tabelle 4. Pyrophosphate.

No.	Lösung	Konz. in gr auf 10 cm <sup>3</sup>	Fluorierungszeit	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Schmidlin'sche Reaktion
				sofort	nach 24 h	
1.	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,19 gr P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ''''	2 h	2,7	7,3	+
2.	„	„	2 h	3,7	8,5	+
3.	„	„	2 h	3,4	11,0	+
4.	„	„	3 h	6,1	15,2	+
5.	„	0,32 gr P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ''''	2 h	0,3	10,6	—
6.	„	„	2 h	0,9	6,1	—
7.	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,56 gr P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ''''	1,5 h	4,1	2,3	—
8.	„	„	3 h	1,1	9,9	—

Beide Pyrophosphate, das des Natriums sowohl als das des Kaliums, geben Perphosphate, und die Phosphormonopersäure tritt stark, wenn auch nicht völlig zurück. Nach der Fluorierung war stets Orthophosphation nachzuweisen, entweder entstanden durch Hydrolyse des Pyrophosphats unter dem Einfluss der lokalen Ansäuerung an der Mündung des Fluorröhrchens, oder durch Zerfall der ebenfalls dort sich bildenden Phosphormonopersäure.

Die auffallende Tatsache, dass Natriumpyrophosphat sich besser eignet als Kaliumpyrophosphat, obschon bei den Orthophosphaten das gegenteilige Verhältnis vorliegt, lässt an die Möglichkeit von „additionellen Perphosphaten“ denken, wie sie *Rudenko*<sup>2)</sup> durch Auflösen von Pyrophosphaten in Hydroperoxydlösung dargestellt hat. Aber in den fluorierten Lösungen ist nur gelegentlich und stets nur wenig Hydroperoxyd nachweisbar, offenbar entstanden durch Hydrolyse der Phosphormonopersäure, und in den meisten Fällen gelingt die *Schmidlin*'sche Reaktion; die Additionsprodukte von *Rudenko* können die Reaktion nicht geben, da beim Ansäuern sofort Hydroperoxyd frei wird. Jene Additionsprodukte machen auch das Jod aus Kaliumjodid nicht in zwei Stufen, sondern auf einmal frei, und Kaliumpyrophosphat ist zur Bildung derartiger Additionsprodukte nicht fähig.

Wenn nun auch die Natur der erhaltenen Perphosphate als echter Salze der Säure H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sichergestellt ist, so besteht doch noch die

<sup>1)</sup> Helv. 2, 19 (1919).

<sup>2)</sup> Ж. 44, 1209 (1912).

Schwierigkeit, die Bildung dieser Salze aus Pyrophosphaten mit Fluor zu verstehen. Als *Fichter* und *Rius* früher die elektrochemische Umwandlung von Pyrophosphaten in Perphosphate untersuchten, glaubten sie, dass der Perphosphatbildung stets die Anhydrierung des Orthophosphats zum Pyrophosphat vorausgehe. Soweit möchten wir heute nicht mehr gehen; nachdem wir erkannt haben<sup>1)</sup>, dass die anodische Oxydation der Acetate und die Einwirkung von Fluor auf Acetate im Herausreißen des Wasserstoffs aus der Carboxylgruppe beruht, scheint uns auch das Wegoxydieren von Wasserstoff aus Phosphorsäure oder aus einem Dialkali-orthophosphat  $\text{Me}_2\text{HPO}_4$  durch Fluor oder durch anodische Oxydation eine ausreichende Erklärung. Wollen wir sie aber auf den Fall der Pyrophosphate anwenden, so stossen wir auf die Schwierigkeit, dass die Formel eines Pyrophosphats wie  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  gar keinen oxydierbaren Wasserstoff darbietet.

Folgender Ausweg steht indes offen: wir ziehen den unmittelbaren Eintritt von Sauerstoff in Betracht, der an der Anode durch Sauerstoffzufuhr nach



bei der Fluorierung aber durch den aus dem Wasser entstehenden atomaren Sauerstoff zustande kommt. Die gelegentliche Beobachtung der Bildung von dunkelbraunen Schlieren beim Fluorieren einer Kaliumpyrophosphatlösung könnte so gedeutet werden, dass bei dieser Oxydation dem Kaliumozonat<sup>2)</sup> eine Vermittlerrolle zukommt.

Eine Andeutung darüber, dass die Oxydation von Pyrophosphat zu Perphosphat durch Sauerstoffeintritt möglich ist, liegt weiterhin in der Beobachtung, dass sowohl festes Natriumpyrophosphat als auch Lösungen von Natriumpyrophosphat und Kaliumpyrophosphat nach Behandlung mit ozonisiertem Sauerstoff stets eine gewisse Oxydationskraft aufweisen (bis zu  $1 \text{ cm}^3$  0,1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), unter Abscheidung des Jods in zwei Stufen. Ähnliches bemerkt man übrigens auch mit Dinatriumorthophosphat und Trikaliumorthophosphat.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, März 1927.

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 694 (1926).

<sup>2)</sup> Vgl. VII. Mitteilung, Helv. **10**, 551 (1927).

## Oxydationen mit Fluor X<sup>1)</sup>. Einwirkung von Fluor auf Carbonate und Borate

von Fr. Fichter und Willem Bladergroen.

(4. VI. 27.)

### 1. Fluor und Alkalicarbonate.

*E. J. Constam* und *A. v. Hansen*<sup>2)</sup> gewannen durch Elektrolyse tiefgekühlter gesättigter Kaliumcarbonatlösung mit Platinanoden unter Anwendung hoher Stromdichte das Kaliumpercarbonat  $K_2C_2O_6$ ; da dieses Salz durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entstehung von Hydroperoxyd oder unter Entwicklung von Sauerstoff und Bicarbonat zersetzt wird, so ist seine Darstellung nur möglich, wenn im Wettrennen zwischen den Geschwindigkeiten der Bildung des Percarbonats und seines Zerfalls die erste durch höchste Konzentration beschleunigt, die zweite durch tiefste Temperatur herabgesetzt wird. Es hat sich ferner gezeigt, dass Bicarbonatlösungen sich weniger zur Percarbonatdarstellung eignen als Carbonatlösungen<sup>3)</sup>; auf der andern Seite wirkt aber auch ein Überschuss an Kaliumhydroxyd schädlich.

Angesichts der engen Umgrenzung der für die Reaktion massgebenden Faktoren waren die Aussichten für eine Nachahmung mit Hilfe von Fluor trübe; denn während der Fluorierung reichert sich die Lösung an Flussäure bzw. an Bicarbonat immer mehr an, eine Nachneutralisation mit Kalilauge hat aber ihre grossen Gefahren, sobald der für Kaliumcarbonat berechnete Wert überschritten wird; die gewünschte tiefe Temperatur lässt sich gerade am Orte der Einwirkung des Fluors am schwersten aufrecht erhalten. Dementsprechend fanden wir das Maximum der Oxydationskraft nicht bei der höchsten, sondern bei einer mittleren Konzentration der Lösung, offenbar weil dann die Reaktionswärme noch nicht das erzielte Peroxyd ebenso schnell wieder vernichtete.

Wir arbeiteten mit den Carbonaten von Natrium, Kalium und Rubidium, bei denen die Ausbeute in der angegebenen Reihenfolge steigt. Je 20 cm<sup>3</sup> der Lösung befanden sich in einem durch Eis-Kochsalzmischung gekühlten Platintiegel; die Stromstärke am Fluorapparat ergab ca. 600 cm<sup>3</sup> Fluorgas in der Stunde. Die Einwirkungs-

<sup>1)</sup> IX. Mitteilung, *Helv.* **10**, 559 (1927).

<sup>2)</sup> *Z. El. Ch.* **3**, 137 (1896); *E. H. Riesenfeld* und *B. Reinhold*, *B.* **42**, 4377 (1909).

<sup>3)</sup> *Fr. Salzer*, *Z. El. Ch.* **8**, 900 (1902).

dauer betrug 30 Minuten. Am Schluss wurde mit angesäuerter Kaliumjodidlösung versetzt und mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Tabellen geben die für das Gesamtvolumen der fluorierten Lösung verbrauchten  $\text{cm}^3$ .

**Tabelle 1.** Natriumcarbonat.

No.	Konzentration	$\text{cm}^3$ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1.	0,5199 gr $\text{Na}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 0,49\text{-molar}$	4,3
2.	1,0399 gr $\text{Na}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 0,98\text{-molar}$	20,5
3.	1,1459 gr $\text{Na}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 1,08\text{-molar}$	19,9
4.	1,5989 gr $\text{Na}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 1,51\text{-molar}$	17,9

**Tabelle 2.** Kaliumcarbonat.

No.	Konzentration	$\text{cm}^3$ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1.	0,9792 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 0,708\text{-molar}$	7,1
2.	1,6043 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 1,16\text{-molar}$	18,7
3.	2,0883 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 1,51\text{-molar}$	24,3
4.	2,3649 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 1,71\text{-molar}$	24,6
5.	3,2915 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 2,38\text{-molar}$	23,5
6.	4,0799 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 2,95\text{-molar}$	9,5
7.	8,1459 gr $\text{K}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 5,89\text{-molar}$	5,5

**Tabelle 3.** Rubidiumcarbonat.

No.	Konzentration	$\text{cm}^3$ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1.	3,4712 gr $\text{Rb}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 1,50\text{-molar}$	31,0
2.	4,6204 gr $\text{Rb}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 2,00\text{-molar}$	33,3
3.	5,7752 gr $\text{Rb}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 2,50\text{-molar}$	18,3
4.	6,9305 gr $\text{Rb}_2\text{CO}_3/10 \text{ cm}^3 = 3,00\text{-molar}$	16,2

Den Einfluss der Fluorierungsdauer untersuchten wir mit einer 1,97-molaren Kaliumcarbonatlösung (zwischen den Konzentrationen der Versuche 4 und 5 der Tabelle 2 liegend), deren Temperatur durch ein Eis-Calciumchloridgemisch dauernd auf  $-13^\circ$  bis  $-16^\circ$  gehalten wurde; der Gefahr einer zu hohen Steigerung der Bicarbonatkonzentration wurde durch periodischen Zusatz von Kalilauge entgegengearbeitet.

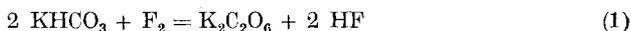
**Tabelle 4.** Einfluss der Fluorierungsdauer.

Fluorierungszeit	30 Min.	1 St.	2 St.	3 St.
$\text{cm}^3$ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	26,5	47,3	52,3	48,1

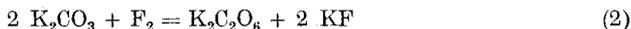
Nach einstündiger Einwirkung ist das Maximum der Ausbeute beinahe erreicht, und von dort ab halten sich Gewinn und Verlust die Wage.

Bis zur Abscheidung von festem Kaliumpercarbonat ist es bei keinem unserer Versuche gekommen.

Die Einwirkung von Fluor auf Kaliumcarbonatlösungen möchten wir in Anlehnung an die bisher geprüften Reaktionen so auffassen, dass das durch Hydrolyse des Kaliumcarbonats entstandene Bicarbonat (oder die Bicarbonatanionen) mit dem Fluor Percarbonat bildet, nach



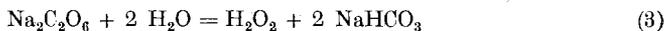
Da der entstandene Fluorwasserstoff unverzüglich neutralisiert wird, so lautet die Gesamtgleichung



## 2. Fluor, Alkalicarbonate und Alkalimetaborate.

Da die Darstellung von festem Percarbonat mit Hilfe von Fluor bis jetzt nicht geglückt ist, fehlt der handgreifliche Beleg für die Richtigkeit der Gleichungen (1) und (2). Doch gelang es auf einem Umwege, die Ausbeute an oxydierender Substanz beträchtlich zu steigern und die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Percarbonaten zur Gewissheit zu erheben.

Kurt Arndt<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass man aus Lösungen von Borax und viel Natriumcarbonat an einer Platinanode Natriumperborat,  $\text{Na}[\text{BO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2] + 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>, elektrochemisch darstellen kann. Dieser interessante, auch technisch brauchbare Prozess ist so zu verstehen, dass primär an der Anode Natriumpercarbonat,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , gebildet wird, das mit dem Lösungswasser unter Bildung von Hydroperoxyd reagiert:



Das vorhandene Natriummetaborat (entstanden aus Borax und überschüssigem Natriumcarbonat) bindet das Hydroperoxyd zum recht beständigen Natriumperborat, das bei genügender Konzentration infolge seiner geringen Löslichkeit ausfällt.

In völlig analoger Weise geben nun Lösungen von Alkaliboraten unter Zusatz von Alkalicarbonaten mit Fluorgas Perboratlösungen, in welchen die Oxydationskraft sich viel besser aufspeichern lässt als in den Carbonat- resp. Percarbonatlösungen. Borsäure allein, sowie Borax und Natronlauge geben auch gewisse, aber viel niedrigere Ausbeuten; wir führen sie in Tabelle 4 nicht an. Die Lösung, je 30 cm<sup>3</sup>, befand sich in einem mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Platintiegel, wurde gerührt, und durch periodischen Laugenzusatz alkalisch gehalten.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **22**, 63 (1916); **28**, 263 (1922).

<sup>2)</sup> Bez. der Formulierung, vgl. M. Le Blanc und R. Zellmann, Z. El. Ch. **29**, 179, 192 (1923).

Tabelle 5. Borate und Carbonate.

No.	in 10 cm <sup>3</sup> Lösung sind enthalten	Molarität an BO <sub>2</sub> '	Molarität an Carbonat	Fluorierungszeit	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
1.	1,0 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1,05	0,26	2 h	55,4
2.	0,5 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	0,53	0,98	½ h	63,3
3.	1,0 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1,05	0,98	½ h	69,6
4.	1,5 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1,58	0,98	½ h	35,0
5.	1,0 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1,05	0,98	2 h	99,2
6.	1,0 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1,05	0,98	4 h	71,2
			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
7.	4,0 gr Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	4,20	2,0	1 h	162,1
8.	1,5 gr K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	1,86	0,47	2 h	65,7
9.	1,0 gr K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	1,24	2,0	½ h	71,2
10.	1,5 gr K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	1,86	2,0	½ h	40,8
11.	8,0 gr K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	9,92	2,0	2 h	80,3
12.	8,0 gr K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	9,92	2,0	3 h	129,0
13.	8,0 gr K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	9,92	2,0	4 h	133,9

Ein Überschuss von Natriumcarbonat steigert die Ausbeute (Vers. 2 und 3), eine Steigerung der Boratkonzentration wirkt bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen schädlich (Vers. 3 und 4, 9 und 10). Bei lange fortgesetzter Fluorierung unter sonst günstigen Umständen erzielt man nie eine der Zeit proportionale Steigerung der Ausbeute, sondern nur ein Maximum<sup>1)</sup> (Vers. 3, 5, 6; 11, 12, 13). Eine gegebene Lösung von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat ergibt mit Borat eine viel höhere Oxydationskraft als ohne dieses (vergl. Vers. 2 und 3 der Tabelle 4 mit Vers. 2 der Tabelle 1); der dort angegebene Wert mit 20,5 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezieht sich nur auf 20 cm<sup>3</sup> fluoriierte Lösung, ist also um das Anderthalbfache zu erhöhen, um mit den Versuchen der Tabelle 4 vergleichbar zu werden. Die Ausbeute erreicht dann 30,75 cm<sup>3</sup> mit Natriumcarbonat allein, gegen den mehr als doppelt so hohen Wert von 69,3 cm<sup>3</sup> mit der Kombination Borax-Carbonat.

Warum nun gelingt es nicht, bei den Fluorierungsversuchen die Ausbeute an Perborat so weit zu steigern, dass festes Perborat auskristallisiert? Es scheint ein ähnliches Phänomen vorzuliegen wie bei der Fluorierung von Wasser<sup>2)</sup>, ein Antagonismus zwischen zwei Oxydationsprodukten.

<sup>1)</sup> Im Vers. 5 ist eine Umwandlung von 11% des Metaborats in Perborat erzielt worden.

<sup>2)</sup> VII. Mitteilung, Helv. **10**, 549 (1927).

Eine Lösung von käuflichem Natriumperborat, von der 5 cm<sup>3</sup> 14,3 cm<sup>3</sup> 0,1014-n. Natriumthiosulfatlösung verbrauchten, wurde mit einigen cm<sup>3</sup> 50-proz. Kalilauge versetzt. Die Oxydationswerte betrugen dann nach

1½ h	3 h	9 h
12,4	12,2	12,2 cm <sup>3</sup> 0,1014-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

Wurde aber die Kaliumhydroxydlösung nur 10 Minuten mit Fluor behandelt, und erst dann der Perboratlösung zugesetzt, so sank der Thiosulfatverbrauch nach 45 Min. auf 8,1 cm<sup>3</sup> und nach 16 Stunden auf 0. Es ist also in der fluorierten Kalilauge ein höher oxydierter Stoff (Kaliumozonat?) enthalten, der das Perborat — vermutlich unter Entwicklung von molekularem, inaktivem Sauerstoff — zerstört. Derselbe Stoff entsteht offenbar in den (mit Lauge nachneutralisierten) fluorierten Metaborat-Carbonatmischungen und verhindert die Steigerung der Ausbeute über ein gewisses Mass hinaus.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1927.

---

### Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

#### *Livres reçus par la Rédaction:*

Die Universalität der Gravitation in den grössten und kleinsten Systemen, von Dr. *H. Koller-Aeby*. Verlag von Benno Schwabe, Basel 1927. Fr. 8.—.

Transactions of the Faraday Society, Index. Vols. I—XX. Gurney and Jackson, London 1927. Cloth covers 13/6; paper covers 10/6.

Handbuch der Anorganischen Chemie, herausgegeben von *R. Abegg†*, *Fr. Auerbach†* und *I. Koppel*. Viertes Band, erste Abteilung, erste Hälfte. Leipzig, Verlag von F. Hirzel 1927, Geh. Mk. 60.—, geb. Mk. 64.—

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1926.**

---

**Décembre.**

324. *Abelin (I.)*. Über das Enteissen des Harns. Bern. Univ. — Münch. med. Wochenschr. **73**, 2066.
325. *Alexandrow (W.)*. Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik. Zürich. — Ann. der Phys. [4] **81**, 603.
326. *Baumgartner (E. H.)*. Über einige organische Verbindungen mit dreiwertigem Jod. Beitrag zur Acetylierung nitrierter Diphenylamine. Diss. Lausanne (Prof. Kehrmann).
327. *Borgeaud (Pierre)*. Synthèses de colorants oxaziniques. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
328. *Bourgeois (Pierre)*. Etude de quelques réactions produites par la lumière. Thèse. Univ. Zurich (Prof. Henri).
329. *Briner (E.)*. Remarques sur le rôle de l'humidité dans la réaction de peroxydation de l'oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 848.
330. *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. — J. chim. phys. **23**, 788.
331. *Briner (E.)*, *Ferrero (A.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique. Obtention des toluidines et de la phénylène-diamine. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **9**, 956.
332. *Briner (E.)*, *Heberlein (R.)* et *Rothen (A.)*. Sur la conductibilité de l'eau régale stabilisée. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **9**, 951.
333. *Burford (W. A.)* und *Baader (W.)*. Methode einer Bestimmung des Graphits und des gebundenen Kohlenstoffs in Gusseisen. Zürich. Chem. Lab. der Maschinenfabriken Escher, Wyss & Cie. — Z. anal. Ch. **69**, 456.
334. *Buser (Hans)*. Elektrochemische Oxydation von p-Toluidin, Monomethyl-p-toluidin, Dimethyl-p-toluidin und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd. Diss. Basel (Prof. Fichter).
335. *Christen (Alfred)*. Katalytische Reduktion von Oxymethylen-benzyl-äthyl-methylketon. Kondensation von Oxymethylen-acetophenon mit Phenylhydroxylamin. Diss. Basel (Prof. Rupe).
336. *Chuit (P.)*, *Boelsing (F.)*, *Hausser (J.)* et *Malet (G.)*. Recherches dans la série de l'acide undécylénique et de ses homologues. Genève. Lab. de la maison Chuit, Naef et Cie, M. Naef et Cie succ. — Helv. **9**, 1074.
337. *Deshusses (L.)*. Détermination de l'arsenic dans les produits arsenicaux utilisés par l'agriculture. Châtelaine-Genève. — Mitt. **17**, 333.
338. *Dutoit (William)*. Sur la détermination des tensions de dissociation par la méthode de l'entraînement. Thèse. Lausanne (Prof. Paul Dutoit).

339. *Ephraim (Fritz) und Bloch (Rudolf)*. Über die Kontraktion bei Verbindungsbildung (beobachtet an Ammoniakaten von Verbindungen seltener Erden). Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **59**, 2692.
340. *Favre (Jacques)*. Essais de synthèse de l'apomorphine. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
341. *Feilkecht (W.)*. Über das Verhalten von schwer löslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 1018.
342. *Fellenberg (Th. von)*. Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. Bern. — Ergebnisse der Physiologie, **25**, 175.
343. *Fichter (Fr.) und Rinderspacher (Max)*. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. p-Xylol. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 1097.
344. *Fichter (Fr.) und Wolfmann (Herbert)*. Oxydationen mit Fluor. Darstellung von Kobaltsulfat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 1093.
345. *Fierz-David (Hans Eduard)*. Künstliche organische Farbstoffe. (Berlin) Zürich.
346. *Giacomi (E. de)*. Die Beteiligung der einzelnen aktiven Digitaliskörper an der Gesamtwirkung der Droge. Zürich. Pharmak. Inst. — Arch. exp. Pathol. **117**, 69.
347. *Goldstein (Henri) et Radovanovitch (Hélène)*. Recherches sur les azoxines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 959.
348. *Grillet (Edouard)*. Nouvelles synthèses dans la série des matières colorantes oxaziniques. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
349. *Hartmann (Max)*. Zur Kenntnis des Ovarialhormons. Basel. — Klin. Wochenschr. **5**, 2152.
350. *Heckendorn (Alphonse)*. Beiträge zur katalytischen Hydrierung von Nitrilen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
351. *Herrmann (Erhard)*. Du pouvoir flocculant d'anions organiques. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
352. *Huber (Ernst)*. Über die Hydrierung und die pyrogene Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
353. *Hurter (Hans)*. Beitrag zur Elektrolyse des Glases. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **9**, 1069.
354. *Jakob (Johann)*. Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. Die Methoden der chemischen Analyse. Zürich. Mineralog. Inst. der Techn. Hochsch. — Z. Kryst. **64**, 430.
355. *Karrer (Paul)*. Flechten und Gerbstoffe. Zürich. — Tabulae biologicae **3**, 210.
356. *Karrer (P.) und Ehrenstein (Maximilian)*. Notiz über die alkalische Verseifung der d-Lysursäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 1063.
357. *Karrer (P.) und Salomon (Harry)*. Über zwei neue Alkaloide aus der Yohimberinde. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 1059.
358. *Karrer (P.) und Wehrli (W.)*. Über amidierte Baumwolle. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Z. angew. Ch. **39**, 1509.
359. *Klarer (Willi)*. Beiträge zur Kenntnis optisch aktiver Verbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
360. *Kleiber (M.)*. Gasanalyse bei Respirationsversuchen. Zürich. — Mitt. **17**, 327.
361. *Kohlschütter (Hans Wolfgang)*. Zur Chemie fester Körper. Beobachtungen an Formen des Quecksilberjodids und des Schwefels. Diss. Bern (Prof. V. Kohlschütter).
362. *Kuhn (R.)*. Über die Spannweite von Sauerstoffbrücken. Zürich. Techn. Hochschule. — Naturwissenschaften **14**, 1036.
363. *Kull (Hermann)*. Beitrag zur Kenntnis der Dibenzoylxylole und der Dinaphthanthracendichinone. Diss. Freiburg (Prof. von Diesbach).

364. *Laszlo (Henry G. de)*. Die Absorptionsspektren und Aktivierungsstufen von Naphthalin und einiger seiner Abkömmlinge. Diss. Univ. Zürich (Prof. Henri).
365. *Leu (Charles)*. Tensions de dissociation du nitrure de calcium. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
366. *Lohmann (D.)*. Über das Blümmer-Crackverfahren. Affoltern. — Petroleum **22**, 1247.
367. *Mac Aulay (John)*. Über die Theorie der Neutralsalzwirkung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Debye).
368. *Marx (Hans)*. Die anorganischen Bestandteile von Pankreas und Nebennieren. Basel. Physiol.-chem. und pathol.-anatom. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **179**, 414.
369. *Mayer (Hans)*. Analyse von Azofarbstoffen der Amidonaphtolsulfosäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
370. *Mermod (Camille)*. Essai de généralisation de la synthèse d'Hinsberg. Thèse. Lausanne. (Prof. Kehrman).
371. *Meyer (Fritz)*. Einwirkung einer weitgehenden Überhitzung auf Gefüge und Eigenschaften von Gusseisen. Winterthur. — Stahl und Eisen **47**, 294.
372. *Meyer (Jean)*. Beiträge zur Kenntnis der Saponine. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
373. *Müller (Wilhelm)*. Zur Bestimmung des wässrigen Extraktes im gerösteten Kaffee. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **17**, 306.
374. *Neergaard (von)*. Über potentiometrische Bestimmungen verschiedener Kat- und Anionen bei biologischen Untersuchungen. Basel. — Koll. Z. **40**, 339.
375. *Perrot (Bernard)*. Sur quelques matières colorantes aziniques dérivées de la 1-nitro-3-amino-4-anilino-naphtaline. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
376. *Peter (Josef)*. Über den Zusammenhang zwischen Pfeffergeschmack und chemischer Konstitution. Prom.-Arbeit T. H. Zürich. (Prof. Staudinger.)
377. *Petheu (Eftimie P.)*. Quantitative Versuche auf dem Gebiete der Passivität der Metalle. Diss. Univ. Zürich.
378. *Peyer (Eduard)*. Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
379. *Pfleiderer (Walter)*. Beitrag zur Kenntnis der anomalen optischen Rotationsdispersion und der magnetischen Rotationsdispersion solcher Körper, deren optische Dispersion der Drehung anomal ist. Diss. Basel und Z. für Physik **39**, 663.
380. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Neuer Destillationsaufsatz für die Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol. Basel. — Ch. Z. **50**, 962.
381. *Raurich (F. E.)*. Valoracion del extracto fluido de hidrastis canadensis. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Anales de la Soc. Espanola de Fisica y Quimica **24**, 647.
382. *Reichstein (Tadeus)*. Notiz über 5-Oxymethyl-furfurol. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 1066.
383. *Reuss (Eric W.)*. Synthetische Versuche auf dem Gebiet des dalmatinischen Insektenpulvers (Pyrethrum). Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
384. *Riso (Peter)*. Zur Konstitution und Konfiguration der Chinasäure. Versuche zur Darstellung kristallisierter synthetischer Gerbstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
385. *Rodel (Wilhelm)*. Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique. Synthèses dans la classe des carbazines. Thèse. Lausanne (Dr. Goldstein).
386. *Rosenthal (Gustav)*. Der Abbau des Korkes. Diss. Bern (Prof. Zetzsche).
387. *Rosenthaler (L.)*. Über den Blausäuregehalt der Kirschchlorbeerblätter und der Frangularinde. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 226.
388. *Ruggli (Paul) und Peyer (Eduard)*. Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 929.
389. *Rupe (H.) und Apotheker (K.)*. Über einige Derivate des Isatins und des 4-Nitroisatins. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 1049.

390. *Rupe (H.) und Heckendorn (Alfons)*. Die katalytische Hydrierung einiger Cyanverbindungen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 980.
391. *Rupe (H.) und Schütz (Fr.)*. Über die Synthese eines höheren Homologen des Curcumons und eines Dimethyl-keto-tetrahydronaphtalins. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **9**, 992.
392. *Rupe (H.) und Wieland (H.)*. Über die katalytische Reduktion des Oxymethylenhydrindons und seine Kondensation mit Phenylhydroxylamin. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **9**, 1001.
393. *Ruzicka (L.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Weitere Beiträge zur Konstitution des Muscons. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **9**, 1008.
394. *Ruzicka (L.), Steiger (R.) und Schinz (H.)*. Höhere Terpenverbindungen. Über den Manilakopal. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 962.
395. *Schidlof (A.)*. Sur l'impossibilité théorique du zéro absolu et sur une relation existant entre ce postulat et le théorème de Nernst. Genève. Lab. de phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 814.
396. *Schütz (Oskar)*. Beiträge zur Kenntnis der Volumenverhältnisse chemischer Verbindungen. Diss. Bern. (Prof. Ephraim.)
397. *Sterchi (Max)*. Beiträge zur Kenntnis der Oxime und Azine von Amino- und Oxychinonen der Benzolreihe. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
398. *Stoll (Paul)*. Raumgitter von Komplexsalzen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Scherrer).
399. *Sukiennik (Samuel)*. Beitrag zur Kenntnis substituierter Phenylpyridiniumverbindungen. Diss. Bern (Prof. Zetzsche).
400. *Urech (Paul)*. Studien in der Reihe des 9-Phenyl-Anthracens. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
401. *Wahl (Robert)*. Sur le dosage des acides aminés formés dans l'hydrolyse des protides. Thèse. Genève (Prof. Cherbuliez).
402. *Weber (Ernst)*. Synthese des 6,3',4'-Trioxylflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
403. *Wegmann (Max)*. Analyse von Azofarbstoffen aus den Naphtol —, Naphtylamin- und Dioxynaphtalinsulfosäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
404. *Wehrli (Walter)*. Über amidierte Baumwolle. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
405. *Wille (F.)*. Untersuchungen über die Reaktion einiger Böden aus dem Mittelwallis. — Landw. Jahrb. der Schweiz **40**, 772.
406. *Zäch (Clemens)*. Synthese des 6,4'-Dioxy-2',3'-benzoloflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
407. *Zetzsche (Fritz) und Nachmann (Marcel)*. Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen. Eine Eisenbestimmungsmethode. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 979.

1927.

**Janvier.**

1. *Apotheker (Carl)*. Über einige Derivate des Isatins und des 4-Nitroisatins. Diss. Basel (Prof. Rupe).
2. *Balavoine (P.)*. Détermination du degré alcoolique des vins et cidres au moyen de l'indice de réfraction. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **18**, 7.
3. *Cramer (Marc)*. Les sucres et leurs dérivés, (Paris) Genève.
4. *Egg (Clara)*. Zur Kenntnis der Methylalkohol-Wirkung. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Schweiz. med. Wochenschr. **1927**, 5.
5. *Girardet (A.)*. Quelques constantes de l'huile d'argan. Lausanne. Ecole de Pharm. de l'Univ. — Pharm. Acta Helv. **2**, 1.

6. *Kreis (H.) und Roth (E.)*. Nachweis der Arachinsäure. Basel. — Pharm. Acta Helv. **2**, 9.
7. *Lier (Heinrich)*. Zur Kenntnis der Saponine. Über das Sapogenin der weissen Seifenwurzel (*Gypsophila-Sapogenin*). Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
8. *Muhlethaler (Paul)*. La distillation de la brucine sous pression réduite. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
9. *Plumetz (Arthur)*. Etude critique sur le dosage du bismuth et sa séparation de l'arsenic. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
10. *Posternak (S.)*. Sur le noyau phosphoré de la caséine. Genève. — C. r. **184**, 306.
11. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Murrelfett. Basel. — Pharm. Acta Helv. **2**, 5.
12. *Rosenthaler (L.)*. Titrations mit Chlorkalklösungen. Bern. — Apotheker-Ztg. **1927**, 23.
13. *Rosenthaler (L.)*. Ein empfindliches Verfahren zum Nachweis von Sulfiten. Bern. — Mikrochemie **5**, 27.
14. *Spengler (Heinrich)*. Lösungen für die Gram'sche Färbung. Zürich. Lab. der Kantonsapothek. — Pharm. Acta Helv. **2**, 13.
15. *Stoll (A.) und Rothlin (E.)*. Über Mutterkornpräparate. — Schw. med. Wochenschr. **1927**, 106.
16. *Tschan (Max)*. Zur Kenntnis der Aldehyd- und Ketonverbindungen in der Zuckergruppe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

### Février.

17. *Bamberger (Eug.)*. Kondensationsprodukte aus o-Amino-benzaldehyd, nebst einem Anhang: Zur Darstellung dieses Aldehyds. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. **60**, 314.
18. *Bewegnin (L.)*. Appareil à sublimer. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **17**, 315 et Ann. ch. anal. **9**, 38.
19. *Bleyer (L.)*. Über einige Wirkungen der Alkyl-Resorcincarbonsäuren und ihre Abhängigkeit von der Konstitution der Alkyl-Seitenkette. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **181**, 350.
20. *Blom (A. V.)*. Neue Theorie des Trocknens fetter Öle. Bern. — Z. angew. Ch. **40**, 146.
21. *Bonifazi (G.)*. Dosage de la caféine dans les cafés dits décaféinés. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **17**, 307 et Ann. ch. anal. **9**, 33.
22. *Dutoit (William)*. Tensions de dissociation des carbonates de calcium, de strontium et de baryum. Lausanne. Lab. de ch. minérale de l'Univ. — J. chim. phys. **24**, 110.
23. *Fichter (Fr.) und Rinderspacher (Max)*. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. o-Xylol. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **10**, 40.
24. *Fichter (Fr.) und Rinderspacher (Max)*: Elektrochemische Oxydation der Phenole. Symm. m-Xylenol, Thymol und isoeugenol-schwefelsaures Kalium. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 102.
25. *Karrer (P.) und Benz (P.)*. Über die Glycerin-phosphorsäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 87.
26. *Karrer (P.) und Widmer (Rose)*. Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe. Über die Konstitution einiger Anthocyanidine. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 5.
27. *Karrer (P.) und Widmer (Rose)*. Über Pflanzenfarbstoffe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 67.
28. *Kehrmann (F.), Goldstein (Henri) und Salis (Anton von)*. Zur Frage nach der Konstitution der Triphenylmethan-farbstoffe. Lausanne. Organ. Univ.-Lab. — Helv. **10**, 33.

29. *Kehrmann (F.) et Mermod (Camille)*. Synthèse de la phénazine et de quelques-uns de ses dérivés. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 62.
  30. *Kehrmann (F.) et Perrot (Bernard)*. Sur quelques nouvelles matières colorantes aziniques dérivées de la naphthaline. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 53.
  31. *Kuhn (Richard) und Winterstein (Alfred)*. Synthese des Terphenyls. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **60**, 432.
  32. *Laar (J. J. van)*. Sur la valeur limite de la chaleur latente de vaporisation au zéro absolu. Tavel sur Clarens. — J. chim. phys. **24**, 115.
  33. *Menczel (S.)*. Absorptionsspektren von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Univ. — Z. physikal. Ch. **125**, 161.
  34. *Ono (Kashichi)*. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. Äthylbenzol. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 45.
  35. *Ott (E.) und Hinden (F.)*. Versuche über Innenkorrosion von Gasrohren. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 1, 33.
  36. *Reverdin (Frédéric)*. Sur la m-nitro-p-phénétidine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 3.
  37. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur angewandten Drogenkunde. Bern. — Pharm. Acta Helv. **2**, 29.
  38. *Thomann (J.)*. Über die Prüfung, Zusammensetzung und Haltbarkeit einiger neuerer chlorhaltiger Wundantiseptica. Bern. — Schw. Ap. Z. **65**, 73, 85.
  39. *Twiss (D.)*. A study of aliphatic polysulfides. Geneva. Chem. Lab. of the Univ. — Am. Soc. **49**, 491.
  40. *Zetzsche (Fritz) und Sukiennik (Samuel)*. Einige Umwandlungsprodukte des Tetra-brom-brenzcatechins. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **10**, 91. A. P.
-

## Untersuchungen zur Konstitutionsermittlung von Yohimbin

von E. Winterstein und M. Walter.

(15. VI. 27.)

Die ersten chemischen Untersuchungen über dieses, von *Spiegel* isolierte Alkaloid stammen aus dem Jahre 1896<sup>1)</sup> und wurden mit verschiedenen Mitarbeitern<sup>2)</sup> weitergeführt. Indessen sind auch über Yohimbin und einige verwandte, vielleicht isomere, Alkaloide vergleichende Untersuchungen bekannt geworden von *Fourneau*<sup>3)</sup>, *Barger*<sup>4)</sup> und ihren Mitarbeitern. Auch *Siedler*<sup>5)</sup>, *Winzheimer*<sup>6)</sup>, *Danckwortt*<sup>7)</sup> u. a. haben sich mit diesem Alkaloid beschäftigt. Es ist aber trotzdem bis heute nicht gelungen, einen Einblick in die Konstitution dieser Molekel zu erhalten. Erst in neuester Zeit ist von *Barger* und *Field*<sup>8)</sup>, *Hahn* und *Brandenberg*<sup>9)</sup> u. a. m. die Elementarzusammensetzung von Yohimbin mit  $C_{21}H_{26}N_2O_3$ , wie sie von *Winzheimer*<sup>6)</sup> und *Fourneau*<sup>3)</sup> gefunden wurde, festgelegt worden. Yohimbin ist der Methylester der Yohimboasäure; das dritte Sauerstoffatom ist hydroxylartig gebunden<sup>4)</sup>. Als einziges bisher bekanntes Spaltprodukt erhielt *Warnat*<sup>10)</sup> bei der Oxydation von Yohimboasäure o-Oxycarbanil,  $C_7H_5O_2N$ .

Weit bessere Resultate versprechen trockene Destillationen. *Barger* und *Field*<sup>4)</sup> isolierten aus dem sauren Ätherextrakt einer Natronkalkdestillation anscheinend ein Äthyl- oder Dimethyl-indol als Pikrat, während sie den basischen Anteil als ein Äthyl- oder Dimethyl-chinolin ansprechen. Leider wurden diese Versuche, wohl mit Rücksicht auf die ausserordentlich schlechten Ausbeuten, nicht weiter geführt. In neuester Zeit erhielt *Warnat*<sup>10)</sup> durch Erhitzen von Yohimboasäure über ihren Schmelzpunkt ein Indolderivat, das bei 55<sup>0</sup> schmilzt und dessen Pikrat bei 157<sup>0</sup> zusammenfließt. *Barger* und *Field*<sup>4)</sup> geben für das Pikrat ihrer Indolbase den Smp. 154-155<sup>0</sup> an. Aus dem Rückstand der Yohimboasäuredestillation gewinnt *Warnat*<sup>10)</sup> eine Base,  $C_{13}H_{12}N_2$ , vom Smp. 230

<sup>1)</sup> *Spiegel*, Ch. Z. **20**, 970 (1896).

<sup>2)</sup> *Spiegel*, Ch. Z. **21**, 833 (1897); **23**, 59, 81 (1899); B. **36**, 169 (1903); **37**, 1759 (1904); **38**, 2084 (1905); **48**, 2077, 2084 (1915); **49**, 1086 (1916).

<sup>3)</sup> *Fourneau*, C. r. **148**, 1770 (1909); **150**, 470 (1911); Bull. Soc. pharm. **17**, 190 (1910); **21**, 7 (1914); Bl. [4] **9**, 1037 (1911).

<sup>4)</sup> *Barger* und *Field*, Soc. **107**, 1025 (1915); **123**, 1038, 3003 (1923); B. **60**, 1009 (1927) (*Stedman*, geb. *Field*).

<sup>5)</sup> *Siedler*, Pharm. Ztg. **47**, 797 (1902).

<sup>6)</sup> *Winzheimer*, Ber. pharm. Ges. **12**, 391 (1902).

<sup>7)</sup> *Danckwortt* und *Luy*, Arch. Pharm. **262**, 81 (1924).

<sup>8)</sup> Vergl. <sup>4)</sup> *Stedman*.

<sup>9)</sup> *Hahn* und *Brandenberg*, B. **59**, 2189 (1926); **60**, 669, 707 (1927).

<sup>10)</sup> *Warnat*, B. **59**, 2833 (1926); **60**, 1118 (1927).

bis 232°. Deren Pikrat schmilzt bei 258—260°, während sich das Chlorhydrat oberhalb 270° zersetzt. Seine Analysenresultate stimmen allerdings nur für die freie Base gut; Pikrat und Chlorhydrat zeigen dagegen erhebliche Differenzen.

Wir haben uns nun seit 1924 mit Yohimbin und seinen Nebenalkaloiden beschäftigt, und werden in nächster Zeit die Einzelheiten unserer Untersuchungen veröffentlichen. Es ist uns aber nie gelungen, durch Einwirkung von Säuren oder Basen, ebensowenig durch oxydativen Abbau, ausser der Yohimboasäure noch ein anderes, wohldefiniertes Spaltprodukt zu isolieren. Wir beschränken uns daher in dieser vorläufigen Mitteilung auf die Ergebnisse der Destillationen mit Natronkalk und Zinkstaub, da uns einzig diese Spaltungen einen kleinen Einblick in die Konstitution der Yohimbinmolekel gewährten.

Das Auftreten von Indolderivaten in Nebenalkaloiden ist im hiesigen Laboratorium schon 1918 beobachtet worden. Das hiezu benötigte Material wurde uns damals in verdankenswerter Weise von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel zur Verfügung gestellt.

## Experimenteller Teil.

### 1. Natronkalkdestillationen.

20 gr Yohimbinbase wurden, mit 60 gr Natronkalk innig zusammengerieben, in einem Rundkolben mit einer ca. 2 cm dicken Schicht von feinkörnigem Natronkalk überdeckt. Ein Glasrohr führte Kipp-Wasserstoff bis auf den Boden des Rundkolbens. Zur Absorption verwenden wir ein luftgekühltes, ganz mit Glasringen gefülltes weites U-Rohr, dann ein Absorptionsgefäß in Äther-Kohlendioxidschnee, und schliesslich je eine Waschflasche mit Alkohol und ätherischer Pikrinsäure beschriftet. In einem Luftbad wurde der Kolben während einer Stunde auf 240—250° Innentemperatur gehalten. Es entweichen dicke, weisse Nebel, die recht schwer kondensierbar sind und daher noch zum Teil in den Alkohol übergehen. In der ätherischen Pikrinsäure fällt ein leicht wasserlösliches, gelbes Pikrat, das durch Erwärmen mit Natriumhydroxyd als Ammoniumpikrat erkannt wurde.

Als Destillat konnte insgesamt ca. 1 cm<sup>3</sup> eines gelben Öles gewonnen werden, dem ein sehr starker fäkalartiger Geruch anhaftete. Das Öl wurde nun in absolutem Äther aufgenommen. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von dieser Lösung gerötet. Beim Versetzen mit wenig ätherischer Pikrinsäure entsteht keine Fällung, dagegen wird die Lösung tief braunrot gefärbt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein ebenso gefärbtes Pikrat zurück, neben flüssiger Base, die in Petroläther aufgenommen wird. Nach Verdunsten dieses Lösungsmittels wird wiederum in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Dieser Prozess wird so oft wiederholt bis die ätherische Lösung mit Pikrinsäure eben keine Rötung mehr gibt. Es gelingt so, ein Pikrat

darzustellen, das kaum Spuren von freier Pikrinsäure enthält, während diese sich sonst nur mit grossen Schwierigkeiten wieder abtrennen lässt, da das Pikrat, mit Ausnahme von Wasser, mit dem es verschmiert, ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie Pikrinsäure. So wurde ein dunkel braunrotes Pulver gewonnen, das bei 105° zusammenfloss, dem aber noch ein starker fäkalartiger Geruch anhaftete. Durch sechsmaliges Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70—90°) wurde der Schmelzpunkt auf 138° gesteigert, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol, das aber infolge der sehr hohen Löslichkeit des Pikrates mit grossen Verlusten verbunden ist, der Smp. 157° gefunden, der sich nicht weiter erhöhen liess. Das Pikrat ist nach dem Umkrystallisieren viel heller, zinnoberrot, besitzt aber immer noch den Skatolgeruch.

Leider fehlt uns noch die vollständige Elementaranalyse; es konnte bisher erst eine Stickstoffbestimmung durchgeführt werden, die für das Pikrat 14,69% Stickstoff ergab. (Ber. auf Dimethylindol 14,98%).

Wir haben diese Indolbase (Smp. 55°, Sdp. 0,1 mm 85—95°), wie deren Pikrat (Smp. 157°), mit den Angaben über die bisher bekannten Indolderivate verglichen. Es kommen eventuell in Betracht:

2,3 Dimethyl-indol	Smp. 106°	Pikrat	Smp. 157°
2,4 „	Sdp. 275°	„	„ 158—159°
2,5 „	Smp. 114°	„	„ 155°

Da der Skatolgeruch unserer Base auf eine CH<sub>3</sub>-Gruppe in β-Stellung hindeutet, wurde 2,3-Dimethyl-indol hergestellt und dessen Pikrat verglichen. Vergleichspräparat Smp. 156°, Mischprobe Smp. 142°. Es handelt sich somit nicht um 2,3-Dimethyl-indol; die Krystallform ist auch deutlich verschieden.

Durch Extraktion des Natronkalkes mit Äther gewannen wir noch 3 gr feste Basen in Form gelber, mit Nadeln durchsetzter Harze. Wochenlange Bemühungen, diese Basen von den harzigen Anteilen auf Grund der Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Äther oder Petroläther zu befreien, waren vergeblich. Aus Aceton krystallisierten am Rand der Schale kleine Mengen der Base ziemlich rein aus, die wir zur Darstellung eines Pikrates verwenden konnten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton bilden sich kleine gelbe Prismen aus, die den Schmelzpunkt 214—215° erreichten. Eine weitere Behandlung erlaubte die geringe Menge nicht.

In einer weiteren Natronkalkdestillation wurde der gleiche Ansatz während zwei Stunden auf 300° erhitzt, um eventuell etwas mehr der flüssigen Basen zu gewinnen. Das hatte allerdings lediglich eine viel stärkere Verharzung zur Folge. Die Indolbase, im Hochvakuum fraktioniert (85—110° bei 0,5 mm), lieferte wiederum eine kleine Menge des früher genannten Dimethyl-indol-pikrates. Dabei fielen aber mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung ganz kleine Mengen eines gelben Pikrates.

Die durch Atherextraktion des Natronkalkes gewonnenen festen Basen sind dunkelbraun und verharzt. Wir versuchten sie durch Fraktionieren im Hochvakuum zu trennen. Ein flüssiger, bei 0,7 mm von 90—110° in kleinen Mengen destillierender Anteil lieferte ein schön gelbes Pikrat, das aber beim Abfiltrieren sofort braun wurde und verharzte.

Die zweite Fraktion von 175—210° (0,5 mm) ist fest, gelb, und konnte aus Alkohol, Aceton und Äther nicht krystallin erhalten werden. Das Pikrat aus Alkohol ist braun und lässt sich auch aus Aceton nur sehr schwer reinigen. Beim ganz langsamen Abdunsten der braunschwarzen Acetonlösung können kleine Mengen gelbes Pikrat gewonnen werden, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 240—245° zeigen.

Diese ersten Versuche gaben uns immerhin etwelche Richtlinien und zeigten, dass durch trockene Destillationen, sei es mit Natronkalk oder Zinkstaub, doch Abbauprodukte entstehen, wenn vielleicht auch in recht schlechter Ausbeute, die doch einiges Licht in die Konstitution bringen können. Wir führten deshalb noch verschiedene Destillationsversuche mit Zinkstaub durch.

## 2. Zinkstaubdestillationen.

Zur ersten Orientierung wurden einige Destillationen von Yohimbin-Nebenalkaloiden mit Zinkstaub durchgeführt, über die wir nächstens berichten werden. Bei diesem Vorversuche, wie auch bei einem Versuch mit Yohimbin, destillierten wir im Verbrennungsrohr. Dabei bildete sich aber infolge der hohen Temperatur und der sehr langen Versuchsdauer eine grössere Menge Harze, die die Aufarbeitung der entstandenen Basen äusserst schwierig gestaltete. Bei Anwendung der gleichen Apparatur wie sie bei den Natronkalkdestillationen beschrieben wurde, konnten ebenfalls keine befriedigenden Resultate erzielt werden. Wir führen daher hier nur eine Destillationsmethode an, die sich, wenigstens für unsere Zwecke, als die vorteilhafteste erwies. Nach allen Erfahrungen schien uns der grösste Nachteil an den bisherigen Destillationsmethoden darin zu liegen, dass sich die recht hoch siedenden Basen nicht aus dem Zinkstaub herausdestillieren liessen, und daher zu lange der hohen Temperatur ausgesetzt blieben.

Wir erhitzen daher kleine Mengen von Yohimbin (0,2—0,3 gr) mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Reagensglas; dabei destillieren Basen in relativ guter Ausbeute heraus. Mit grossem Vorteil werden die Reagensgläser ausgezogen und etwas mehr als rechtwinklig abgebogen. Wir stellten uns für einen Vorversuch 50 dieser Röhren her, und verteilten darauf eine Mischung von 10 gr Yohimbinbase mit 100 gr Zinkstaub. Beim Erhitzen in einem Bleibad verkohlte ein grosser Teil des Alkaloides sofort. Wir nahmen daher die Destillation unter fortwährendem Schütteln über kleiner freier Flamme vor. Ein mit Glaswolle voll-

ständig gefülltes Glasrohr mit Gummistopfen diente als Verschluss der Röhren und hielt die schwer kondensierbaren Dämpfe restlos zurück. Auch bei sorgfältigstem Erhitzen, schliesslich bis zur schwachen Rotglut, sind die Basen in 3—4 Minuten vollständig herausdestilliert. An der ausgezogenen Stelle werden die Gläschen abgebrochen, die Zinkrückstände entfernt und die Basen in Äther gesammelt. Die ätherische Lösung rötet einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan stark. Um die Chinolin-Basen abzutrennen, wurde die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei scheiden sich grössere Mengen dunkelbrauner Harze aus, die bisher noch nicht weiter untersucht wurden. Die saure, gelbe Lösung wird von den Harzen abgegossen, mit Natronlauge werden die Basen gefällt und in Äther aufgenommen. Diese Basenlösung gibt keine Fichtenspanreaktion mehr und ist somit frei von Indolen und Pyrrolen.

Wir erhielten so ca. 2 gr Chinolin-Basen, die direkt der Destillation im Hochvakuum unterworfen wurden. Fraktion I, Sdp. 85—90° bei 0,4—0,5 mm, war flüssig und schwach gelb gefärbt, mit typisch chinolinartigem Geruch. In absolut-ätherischer Lösung wurde das Pikrat braun und stark verharzt gefällt, und aus Aceton umkrystallisiert. Es liegt aber, trotz der vorgängigen Destillation der Basen, immer noch ein Gemisch vor, das in Aceton sehr leicht in Lösung geht. Erst wenn die Reinigung so weit fortgeschritten ist, dass Pikrat und Acetonlösung rein gelb sind, scheidet sich beim weiteren Umkrystallisieren ein schwer löslicher Anteil in kleinen Mengen aus, während aus der Lösung durch Konzentrieren feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 215° gewonnen werden können. Der kleine in Aceton schwer lösliche Anteil wurde nicht krystallin erhalten.

Fraktion II destilliert unter 0,6 mm von 170—210°, ist fest, gelb gefärbt und durchsichtig, aber ohne Neigung zur Krystallisation. Aus Äther und Alkohol konnten wir die Base nicht krystallisieren; eine Acetonlösung zeigte beim langsamen Eindunsten einen mit Nadeln durchsetzten Rand. Mit Pikrinsäure versetzt fallen zwei Pikrate, gelb, amorph, die sich aus Aceton trennen lassen. (Die letzten Fällungsfractionen sind stark braun und verharzt und konnten nicht aufgearbeitet werden.) Die Trennung der beiden Pikrate gelang uns nur nach folgender Methode: Man löst die gesamte Pikratmenge in grösseren Mengen Aceton. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels lassen sich leicht übersättigte Lösungen herstellen, die beim Erkalten und einigem Stehen ein sehr schwer lösliches Pikrat abscheiden. Dieser Prozess wird so oft wiederholt, bis das ausgeschiedene, schwer lösliche Pikrat in einheitlichen kurzen Prismen krystallisiert und bei 268—270° schmilzt.

Aus den Acetonlösungen kann durch Einengen das leichter lösliche Produkt gewonnen werden, das nach vielfachem Umkrystallisieren in einheitlichen kleinen und verfilzten Nadelchen vom Smp. 250° ausgeschieden wird. Um diese Destillation noch genauer zu verfolgen,

und vor allem, um genügend Material zu Analysenzwecken zu erhalten, wurde ein zweiter analoger Versuch in grösserem Masstab durchgeführt.

Auf 100 der oben erwähnten Gläschen verteilten wir eine Mischung von 35 gr Yohimbin-chlorhydrat und 350 gr Zinkstaub. Die herausdestillierten Basen wurden wiederum in Äther aufgenommen und mit 0,2-n. Salzsäure die Chinolin-Basen ausgeschüttelt. Die salzsaure, von Harzen befreite Lösung wird mit Natronlauge umgesetzt und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterlässt nach dem Abdunsten ca. 11 gr braunschwarze Harze, die im Hochvakuum fraktioniert destilliert wurden. Die ersten flüssigen Anteile wurden unter 0,6 mm von 70—90° gefasst (Fraktion I), eine geringe Mittelfraktion II bis 140° und die festen Basen destillierten unter 0,4 mm erst von 180—210° (Fraktion III). Da I und III in Mengen von ca. 2 und 7 gr vorhanden waren, wurden sie einzeln noch einer zweiten Destillation unterworfen, und nach einigen vergeblichen Krystallisationsversuchen mit Pikrinsäure gefällt.

a) Die flüssigen Chinolin-Basen: Das Pikrat fällt in den ersten Fraktionen ziemlich rein gelb und konnte schon nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton krystallin erhalten werden. Die letzten Fraktionen lassen sich nur mit ziemlich viel Mühe von den anhaftenden Harzen befreien. Das Pikrat krystallisiert in schön ausgebildeten Nadeln vom Smp. 215—216°. Ein zur Analyse noch weiter umkrystallisiertes Präparat erreichte den Smp. 216—218° und ergab:

3,333 mgr Subst. gaben	6,17 mgr CO <sub>2</sub>	und 0,81 mgr H <sub>2</sub> O
4,657 mgr Subst. gaben	8,62 mgr CO <sub>2</sub>	und 1,20 mgr H <sub>2</sub> O
4,203 mgr Subst. gaben	0,566 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18,5° C, 725 mm Hg)
3,461 mgr Subst. gaben	0,467 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18,5° C, 734 mm Hg)
C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 50,28	H 2,77      N 15,64%
	Gef. „ 50,49; 50,49	„ 2,70; 2,86      „ 15,04; 15,21%

Das entspricht der Base C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Pikrates nur Chinolin oder Isochinolin sein konnte. Der Schmelzpunkt des Chinolin-pikrates liegt aber bei 212°, deshalb wurde zum Vergleich das Isochinolin-pikrat dargestellt. In genau gleichen Nadeln krystallisiert, schmilzt das Vergleichspräparat bei 220° (unkorr.) und eine Mischprobe mit unserem Produkt floss bei 218—219° zusammen. Die freie Base zeigt, mit Isochinolin verglichen, genau denselben Geruch, konnte aber, wohl infolge zu geringer Reinheit, nicht fest erhalten werden bei gew. Temperatur (Smp. Isochinolin 24,6°).

b) Die festen Chinolin-Basen. Fraktion III lieferte bei der zweiten Destillation noch sehr geringe Mengen flüssiger Base. Die festen, mit ätherischer Pikrinsäure gefällten Anteile erwiesen sich zum grössten Teil als harzige Produkte. Die ersten Fällungsfractionen sind gelb, die späteren fallen verschmiert und dunkel aus. Nach der bereits beschriebenen Methode wurden die Pikrate wiederum getrennt in ein

in Aceton lösliches (1), in feinen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Smp. 240—250° und in einen in Aceton sehr schwer löslichen Anteil (2), der, in kurzen, dicken Prismen krystallisiert, den Schmelzpunkt 268 bis 270° erreicht. Beide Pikrate erwiesen sich durch Mischproben mit den in der ersten Destillation erhaltenen als identisch. Die Elementaranalysen ergaben:

- (1) 4,243 mgr Subst. gaben 8,23 mgr CO<sub>2</sub> und 1,36 mgr H<sub>2</sub>O  
 3,651 mgr Subst. gaben 7,09 mgr CO<sub>2</sub> und 1,21 mgr H<sub>2</sub>O  
 3,406 mgr Subst. gaben 0,506 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5° C, 725 mm Hg)  
 2,935 mgr Subst. gaben 0,441 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5° C, 725 mm Hg)  
 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 52,56 H 3,16 N 17,03%  
 Gef. „ 52,89; 52,97 „ 3,56; 3,67 „ 16,60; 16,78%
- (2) 4,178 mgr Subst. gaben 8,26 mgr CO<sub>2</sub> und 1,36 mgr H<sub>2</sub>O  
 4,012 mgr Subst. gaben 7,92 mgr CO<sub>2</sub> und 1,28 mgr H<sub>2</sub>O  
 3,315 mgr Subst. gaben 0,476 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5° C, 733 mm Hg)  
 4,882 mgr Subst. gaben 0,708 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5° C, 725 mm Hg)  
 C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 53,65 H 3,53 N 16,47%  
 Gef. „ 53,93; 53,84 „ 3,61; 3,54 „ 16,11; 16,20%

Dass die Analyse des in Aceton leichter löslichen Pikrates mit den berechneten Werten nicht befriedigend übereinstimmt, ist bei den gegebenen Löslichkeitsverhältnissen gut verständlich. Wohl lässt sich das sehr schwer lösliche Pikrat leicht rein erhalten, dagegen bietet das aus den Mutterlaugen zu gewinnende, leichter lösliche Produkt, namentlich in diesen kleinen Mengen, zur Reinigung erhebliche Schwierigkeiten. Die zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, wie der zu tief gefundene Stickstoffgehalt, erklären sich daher leicht durch geringe Verunreinigungen durch (2).

Den beiden entsprechenden Basen kommen somit die Formeln C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> zu, wobei wohl die eine Base bei der Zinkstaubdestillation durch Abspaltung einer Methyl-Gruppe aus der andern entstanden sein dürfte. *Warnat*<sup>10)</sup> hat die Base C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> bereits näher charakterisiert, macht aber über deren Konstitution noch keine Angaben. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass dieser Base, vor allem weil sie noch beide Stickstoffatome der Yohimbinmolekel enthält und zudem auch bei gewöhnlicher Destillation von Yohimboasäure entsteht, noch das ursprüngliche Basenskelett zugrunde liegt. Berücksichtigt man weiter einerseits die Bildung von Dimethyl-indol, andererseits diejenige von Isochinolin, so liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen mit Pyrrol kondensierten Isochinolinkern handelt. Das würde einer Elementarzusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> entsprechen, und unter Annahme von zwei Methylgruppen, wovon die eine durch das Auftreten der Base C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> ziemlich sichergestellt ist, eine Zusammensetzung C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> fordern.

Wir haben auch die Analysenwerte von *Barger* und *Field*<sup>4)</sup> zum Vergleich herangezogen. Die Autoren finden für das Pikrat ihrer Base, die sie als Dimethyl-chinolin ansprechen:

<sup>10)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit.

	Gef. C	53,5	H	3,5%
$C_{19}H_{15}N_5O_7$ (Base $C_{13}H_{12}N_2$ )	Ber. „	53,65	„	3,53%
$C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$	Ber. „	52,5	„	3,6%
$C_{11}H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$	Ber. „	53,15	„	3,15%

Die Analyse stimmt auf unsere Formel sehr gut; ausschlaggebend sind allerdings einzig Stickstoffbestimmungen, die leider von *Barger* und *Field* nicht angeführt werden. Auch der Schmelzpunkt des Pikrates wurde versehentlich nicht angegeben. Die Darstellungsweise, wie auch die Analyse, lassen aber vermuten, dass *Barger* und *Field* ebenfalls der Base  $C_{13}H_{12}N_2$  begegnet sind und nicht dem vermuteten Dimethylchinolin.

c) Die Indolbasen der beiden Zinkstaubdestillationen. Die ursprünglichen mit Salzsäure ausgeschüttelten Ätherlösungen enthielten nunmehr nur noch flüssige, stark Skatol-ähnlich riechende Basen und wurden vereinigt. Die braune Lösung zeigt eine stark grüne Fluoreszenz, und beim Trocknen nimmt Natriumsulfat eine grün-schwarze Färbung an, während sich an den Glaswänden ein dunkelgrüner Lack absetzt. Die Ätherlösung wurde konzentriert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, mit Äther extrahiert, lieferte aber immer noch einen braunen Ätherextrakt und wurde deshalb noch im Hochvakuum fraktioniert.

Unter 0,1 mm Druck destillieren von 85—95° ca. 0,8 gr nur schwach gelb gefärbt über. Die Base wurde wie bekannt in das Pikrat übergeführt und gereinigt. Durch Schmelzpunkt und Mischprobe erwies es sich als identisch mit dem Indolderivat, das wir bei der Destillation mit Natronkalk gewannen. Oxalat und Platindoppelsalz konnten trotz wiederholten Versuchen nicht gewonnen werden. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure sofort blauschwarz und hinterlässt eine halb feste schwarze Masse. Die absolut-ätherische Lösung, mit einer Lösung entwässerter Oxalsäure versetzt, gibt keine Fällung, und beim Eindunsten bleibt die Base ungebunden zurück.

Wir hoffen über weitere Untersuchungen und den Zusammenhang von Yohimbin mit seinen Nebenalkaloiden bald berichten zu können.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung fanden wir, dass sich durch überhitzten Wasserdampf bei 300° Yohimbin-chlorhydrat, unter Zusatz von  $2\frac{1}{2}$  Mol. Alkali, in gleiche Spaltprodukte zerlegen lässt, wie sie die Zinkstaubdestillation liefert. Die Ausbeute an Basen ist dabei sehr hoch. Es destillieren dabei nicht nur die Indol-, sondern auch die Chinolinbasen über.

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule.

## Sur le paradoxe ébullioscopique

par A. Berthoud, E. Briner et A. Schidlof.

(27. VI. 27.)

Depuis les recherches de *Clément*, *Désormes* et *Champy*, de *Faraday* et de *Gay-Lussac*<sup>1)</sup>, il est connu qu'en faisant traverser une solution par un courant de vapeur du dissolvant pénétrant à la température d'ébullition de ce dernier  $T$ , la température de la solution s'élève jusqu'à son point d'ébullition  $T'$ , supérieur à  $T$ . Ce procédé de chauffage d'une solution, qui évite les surchauffes, a été mis à profit dans certains dispositifs de mesures ébullioscopiques (appareils de *Sakurai*<sup>2)</sup>, *Landsberger*<sup>3)</sup>, etc.).

Au premier abord, et de là le nom de paradoxe ébullioscopique, le phénomène apparaît en contradiction avec le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique, d'après lequel de la chaleur ne peut passer d'une source froide à une source chaude sans consommation d'un travail extérieur, dit travail compensateur. A l'époque où *Faraday* et *Gay-Lussac* se sont occupés de la question, époque antérieure à l'avènement du 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique, pour expliquer le phénomène et d'une manière générale les propriétés des solutions, on faisait intervenir une affinité du corps dissous pour le dissolvant. Depuis *van't Hoff*, ces vues, qui sont inconciliables avec de nombreux faits, ont été abandonnées et remplacées par les idées théoriques assimilant l'état d'un corps en solution diluée à l'état gazeux. Mais, sur le paradoxe ébullioscopique lui-même, la plupart des auteurs des ouvrages modernes de thermodynamique ou de chimie physique ne se prononcent pas. La seule explication que nous ayons trouvée — elle est d'ailleurs reproduite dans plusieurs manuels de manipulations de chimie physique — a été proposée par *Walker*<sup>4)</sup>. Cet auteur observe que, pour être en équilibre avec la vapeur du dissolvant à la pression atmosphérique, une solution doit se trouver à sa température d'ébullition; dès lors, la vapeur traversant la solution devra se condenser jusqu'à ce que la solution soit portée à son point d'ébullition, la chaleur d'échauffement étant fournie par la condensation même.

Or cette explication est incomplète; *car ce qui paraît paradoxal, ce n'est pas l'état d'équilibre de la solution, ce n'est pas non plus que la solution absorbe de la chaleur pour parvenir à cet état d'équilibre, c'est*

<sup>1)</sup> Voir sur ce sujet dans Ann. Chim. [2], **20**, 320 (1822), l'article de *Faraday*, suivi des observations de *Gay-Lussac*.

<sup>2)</sup> Soc. **61**, 989 (1892).

<sup>3)</sup> B. **31**, 458 (1898).

<sup>4)</sup> Introduction to Physical Chemistry. Seventh Edition, p. 207.

que cette chaleur lui soit fournie précisément par une source (la vapeur du dissolvant au point d'ébullition de ce dernier) de température inférieure à celle à laquelle elle est portée. Les exigences du 2ème principe de la thermodynamique conduisent donc à rechercher le travail extérieur compensateur permettant ce passage.

La valeur de ce travail  $w$  est donnée par l'expression du 2ème principe:

$$w = \frac{Q \Delta T}{T}$$

où  $\Delta T$  désigne l'élévation du point d'ébullition et  $Q$  la quantité de chaleur qui a passé du dissolvant en ébullition à la température  $T + \Delta T$ . Dès lors, le problème se ramène à trouver dans le phénomène de la condensation de la vapeur arrivant à la température  $T$  dans la solution portée à sa température d'ébullition  $T + \Delta T$ , un travail extérieur au moins égal à  $w$ . L'analyse du phénomène a montré que ce travail extérieur, faisant office de travail compensateur, n'est pas autre chose que le travail osmotique  $W$  mis en œuvre lors de la dilution de la solution par le dissolvant condensé<sup>1</sup>).

On sait en effet que si la tension de vapeur d'une solution est inférieure à celle du dissolvant pur à la même température, c'est que la vaporisation de la solution est liée à une diminution de son volume, ce qui exige un travail osmotique. Dans le phénomène inverse, soit dans la condensation de la vapeur dans la solution, celle-ci se dilue et par conséquent produit un travail osmotique.

Dans le cas théorique d'une réversibilité parfaite, on écrira que le travail osmotique  $W$  est égal au travail compensateur  $w$  requis par le 2ème principe. Pour le travail compensateur tel qu'il est donné par l'équation ci-dessus, il y a lieu de remplacer la quantité de chaleur  $Q$  par le produit  $ml$  de la chaleur latente  $l$  par le poids en gr.  $m$  de vapeur condensée, ce qui donne:

$$w = \frac{Q \Delta T}{T} = \frac{ml \Delta T}{T}$$

D'autre part, le travail osmotique  $W$  est donné par:

$$W = P v$$

où  $P$  est la pression osmotique (supposée constante, la quantité de vapeur condensée étant faible) de la solution,  $v$  le volume en litres de dissolvant condensé. Mais,

$$P = n R T$$

<sup>1</sup>) Dans des communications présentées sur ce sujet à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève (voir Comptes-rendus de cette Société 1927, p. 41), par *E. Briner* et *A. Schidlof*, l'origine du travail compensateur avait été cherchée dans l'énergie de volume correspondant à la disparition de la vapeur par condensation (chaleur latente externe). Mais un examen ultérieur (voir note rectificative présentée à la même Société) et plus approfondi de la question, effectué en collaboration avec *A. Berthoud*, a mis en évidence que, pour l'explication qualitative et quantitative du paradoxe ébullioscopique, seul le travail osmotique de dilution devait être pris en considération.

$n$  étant la concentration moléculaire de la solution, soit le nombre de molécules-grammes dissoutes dans 1 litre,  $R$  la constante des gaz parfaits, et

$$v = \frac{m}{1.000 D}$$

$D$  étant la densité du liquide dissolvant. On a donc:

$$W = P \cdot v = \frac{n R T m}{1.000 D}$$

En égalant  $w$  à  $W$ , on retrouve, par une voie plus directe que celle suivie ordinairement, la formule:

$$\Delta T = \frac{n \cdot R T^2}{1.000 D l}$$

qui se transforme en l'équation classique dite de *van t'Hoff*:

$$\text{(Élévation moléculaire du point d'ébullition)} \quad \frac{e M}{c} = \frac{R T^2}{100 l}$$

lorsqu'on remplace  $\Delta T$  par  $e$ , élévation de point d'ébullition, et la concentration moléculaire  $n$  par sa valeur exprimée en concentration procentuelle  $c$ ,  $M$  étant le poids moléculaire du corps dissous:

$$n = \frac{10 c D}{M}$$

Dans les mesures ébullioscopiques, par suite de la grande dilution même des solutions, les élévations sont relativement faibles<sup>1)</sup>; mais on peut atteindre des élévations de plusieurs dizaines de degrés en se servant de solutions très concentrées, comme l'avait déjà constaté *Faraday*<sup>2)</sup>.

L'expérience peut être réalisée d'une manière simple et démonstrative comme suit: Dans un récipient *Dewar* — ainsi on évitera mieux les déperditions de chaleur — on place une solution d'un sel très soluble, par exemple du nitrate d'ammonium, et l'on fait arriver par un tube dans la solution un violent courant de vapeur d'eau. La vapeur d'eau entre à la température d'ébullition de l'eau pure, soit 100° à 760 mm de Hg; la solution s'échauffe très rapidement jusqu'à son point d'ébullition, qui atteindra 120° environ si elle est suffisamment concentrée. Le thermomètre peut même être placé, non pas dans la solution, mais dans la vapeur au-dessus, celle-ci ayant à peu près la température du liquide<sup>3)</sup>. On constate alors, ce qui met tout particulièrement en évidence l'appa-

<sup>1)</sup> Pour fixer les idées sur l'ordre de grandeur de ces élévations, du travail compensateur et du travail osmotique, considérons 10 grammes d'une solution de résorcine dans l'eau à la concentration de 5% moléculaire; l'élévation ébullioscopique est de 0,26° et le travail compensateur, égal au travail osmotique de dilution = 0,018 cal.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> A l'époque, *Faraday* avait affirmé (loc. cit.), que la vapeur s'échappant de la solution devait avoir la température d'ébullition du dissolvant pur; *Gay-Lussac* (loc. cit.), puis plus tard *Sakurai* (Soc. 61, 495 [1892]), ont montré, ce qui est d'ailleurs évident, que la vapeur devait ressortir à la température d'ébullition de la solution.

rence paradoxale du phénomène, que la vapeur pénètre dans la solution à 100° et en ressort à 120°.

On notera aussi que, dans ces essais, la température d'ébullition ne reste pas stationnaire au point le plus haut, mais qu'elle diminue ensuite progressivement, passant ainsi par un maximum. La solution se dilue en effet par l'apport de solvant condensé, la chaleur de condensation devant compenser des pertes, notamment celles dues à l'échauffement du solvant condensé. D'ailleurs un système ainsi constitué devra tendre vers son état d'équilibre le plus stable qui sera réalisé pour une dilution infinie, c'est-à-dire pour un point d'ébullition de la solution infiniment voisin de celui du solvant pur<sup>1)</sup>.

Les mesures ébullioscopiques étant encore fréquemment pratiquées au moyen des appareils du type *Landsberger* plus ou moins perfectionnés, il nous a paru qu'une étude spéciale du problème posé par le paradoxe ébullioscopique pouvait présenter un certain intérêt, d'autant que, par les équations qui le formulent, le mécanisme de ce phénomène est directement relié aux expressions classiques de l'ébullioscopie.

(Une note plus détaillée sur ce sujet paraîtra dans le Journal de Chimie physique).

Genève et Neuchâtel, juin 1927.

### Synthèse du maltose

par Amé Pictet et Hans Vogel.

(22. VII. 27.)

La facilité avec laquelle les hexosanes (glucosane, lévoglucosane, galactosane) se polymérisent en donnant des dihexosanes  $(C_6H_{10}O_5)_2$  et des tétrahexosanes  $(C_6H_{10}O_5)_4$  devait suggérer l'idée d'utiliser ces corps, en les soumettant à une hydrolyse partielle, pour la synthèse de disaccharides. En fait, la diglucosane et la tétraglucosane ont pu être converties de cette manière en un nouveau sucre, le 2-glucosyl-glucose<sup>2)</sup> et la dilévoglucosane en isomaltose<sup>3)</sup>.

On a cherché ensuite à préparer des polyhexosanes mixtes, formées par condensation de deux hexosanes différentes, et à les hydrolyser de la même façon. C'est ainsi qu'a pu être réalisée la synthèse du mélibiose<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Pour plus de détails sur ce point, voir l'article du Journal de Chimie physique, où se trouve notamment discuté le cas d'une solution saturée réalisant un véritable équilibre.

<sup>2)</sup> A. et J. Pictet, Helv. **6**, 617 (1923).

<sup>3)</sup> Georg et Pictet, Helv. **9**, 612 (1926).

<sup>4)</sup> Pictet et Vogel, Helv. **9**, 806 (1926).

Auparavant, un essai semblable avait été fait avec le tétramère mixte glucosane-lévoglucosane<sup>1)</sup>. On avait obtenu une petite quantité d'un disaccharide, dont l'osazone et le nitrate paraissent être ceux du maltose, mais le rendement en était si faible, que cette recherche ne fut pas continuée.

Nous l'avons reprise dernièrement en nous servant, non plus du tétramère mais du dimère mixte glucosane-lévoglucosane, obtenu en chauffant dans le vide, en présence d'un peu de chlorure de zinc, un mélange équimoléculaire des deux hexosanes. L'hydrolyse du produit par l'acide chlorhydrique concentré donna des résultats un peu meilleurs, en ce sens que le disaccharide put être obtenu en nature. Son pouvoir rotatoire se montra très voisin de celui du maltose, soit (pour l'hydrate) + 107°, montant en 24 h. à +126° (maltose 116° et 129°) et son osazone parut identique à la maltosazone (point de fusion 192°, maltosazone 196°, mélange 193°). Mais ici aussi les rendements restaient très faibles. L'étude de ce procédé de synthèse aurait cependant été poursuivie si nous n'avions trouvé un moyen beaucoup plus simple d'arriver au même résultat, et avec des rendements bien supérieurs.

Renonçant à passer par l'intermédiaire des hexosanes, nous avons eu l'idée de condenser directement l'un avec l'autre le glucose  $\alpha$  et le glucose  $\beta$ <sup>2)</sup>. Nous avons fait un mélange de 5 gr. de chacun de ces sucres, et nous l'avons chauffé à 160° sous une pression de 13—15 mm. de mercure. La substance fond d'abord, puis se boursoufle en dégageant des vapeurs d'eau (perte de poids finale 5%); bientôt y apparaissent des paillettes solides, puis, au bout de trois quarts d'heure environ, la masse se solidifie tout entière, la température restant toujours à 160°. Après refroidissement dans le vide, on se trouve en présence d'une matière vitreuse, de couleur brun pâle, un peu hygroscopique. Après l'avoir dissoute dans l'eau, nous avons constaté qu'elle fournit par addition d'alcool un volumineux précipité, et que la liqueur filtrée donne avec la phénylhydrazine beaucoup de glucosazone, mais aussi, par refroidissement de la solution, une notable quantité d'une autre osazone. Nous en avons conclu que cette matière est un mélange de polyhexosanes, de glucose non transformé et d'un peu d'un disaccharide.

Pour isoler ce disaccharide, nous avons évaporé à sec, dans le vide, la solution alcoolique débarrassée des polyhexosanes, et nous avons fait bouillir le résidu avec de l'eau en présence de noir animal. Une nouvelle évaporation nous a fourni un sirop épais et incolore, que nous avons amené à l'état solide en le triturant avec de l'alcool absolu. Rendement 2,5 gr.

Cette substance devait être un mélange de glucose et de disaccharide. En la triturant de nouveau, à plusieurs reprises, avec de l'alcool

<sup>1)</sup> A. et J. Pictet, Helv. 4, 793 (1921).

<sup>2)</sup> Préparé selon le procédé de Behrend, A. 353, 106 (1907).

froid à 90%, nous avons éloigné la plus grande partie du glucose. Le reste a été ensuite chauffé avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude. Du mélange des acétates ainsi formés nous avons pu enfin, par dissolution dans le benzène, précipitations fractionnées par l'éther de pétrole, cristallisations répétées dans l'alcool absolu, isoler un corps homogène, formé de belles aiguilles incolores et possédant le point de fusion constant de 157°, qui est celui du  $\beta$ -octo-acétate de maltose. Rendement: 5% du mélange de glucoses mis en œuvre.

Dans d'autres expériences, nous avons cherché à augmenter ce rendement en ajoutant un peu de chlorure de zinc au mélange des glucoses. Cela a eu pour effet d'accroître beaucoup la proportion des polyhexosanes aux dépens des glucoses non attaqués, qui ont presque disparu. En même temps le rendement en acétate s'est un peu élevé, et a atteint 7%.

Ayant préparé par ces divers moyens une quantité suffisante d'acétate pur (environ 6 gr.), nous l'avons saponifié par le méthylate de sodium, suivant l'excellent procédé de *Zemplén*<sup>1)</sup>. Nous avons obtenu, après cristallisation du produit dans l'alcool à 90%, une poudre blanche, formée de cristaux microscopiques. (Rendement 70% de la théorie). Cette poudre se comporte, lorsqu'on la chauffe, comme le maltose, c'est-à-dire qu'elle se décompose lentement à partir de 110°, sans présenter de point de fusion net. Son analyse a donné les chiffres suivants:

0,1406 gr de subst.	ont donné	0,2067 gr CO <sub>2</sub>	et	0,0859 gr H <sub>2</sub> O
Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> · H <sub>2</sub> O		C 39,98		H 6,72%
Trouvé		„ 40,09		„ 6,84%

En solution aqueuse, notre disaccharide présente le phénomène de la mutarotation:

$c = 6,160$	$l = 1$	$t = 21^{\circ}$
après 8'	$\alpha = + 7,20^{\circ}$	$[\alpha]_D = + 116,9^{\circ}$
20'	7,45°	120,9°
1 h.	7,56°	122,7°
5 h.	7,85°	127,4°
7 h.	7,90°	128,2°
24 h.	7,92°	128,6°

Les données de la littérature sur les pouvoirs rotatoires (initial et final) du maltose à l'état d'hydrate varient quelque peu suivant les observateurs; ils oscillent autour des chiffres 116 et 129.

Nous avons préparé les dérivés suivants du disaccharide:

L'*osazone*, cristallisée dans l'eau chaude, puis dans l'éther acétique, forme de jolies aiguilles jaunes, fusibles à 194°.

Le *nitrate* a été obtenu par dissolution du sucre dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique. Il cristallise dans l'alcool méthylique

<sup>1)</sup> B. 59, 1258 (1926).

en petites aiguilles incolores, de saveur très amère, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool éthylique, facilement solubles dans l'alcool méthylique, l'acétone et l'acide acétique glacial. Son point de fusion est situé à 159°. Son pouvoir rotatoire est le suivant:

$$c = 2,2960 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = + 2,91^\circ \quad [\alpha]_D = + 126,8^\circ$$

Will et Lenze<sup>1)</sup> indiquent +128,6° pour l'octonitrate de maltose.

L'acétate, préparé comme il a été dit plus haut, se dépose dans l'alcool absolu en belles aiguilles incolores, fusibles à 157° et possédant une saveur amère.

Cryoscopie: 0,2709 gr. subst. — 14,436 gr. benzène — abaiss. 0,14°

Poids moléculaire calculé pour l'octo-acétate de maltose C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>9</sub> 678

Trouvé 683

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$$c = 1,2472 \quad l = 1 \quad t = 22^\circ \quad \alpha = + 0,94^\circ \quad [\alpha]_D = + 75,4^\circ$$

Le pouvoir rotatoire du  $\beta$ -octo-acétate de maltose est indiqué par Lippmann<sup>2)</sup> comme variant entre 75,6° et 76,5°.

La comparaison des points de fusion de ces dérivés avec ceux du maltose, que nous avons préparés dans les mêmes conditions, ne laisse aucun doute sur leur identité:

	de notre sucre	du maltose	de leur mélange
Point de fusion de l'osazone	194°	196°	196°
du nitrate	159°	159°	159°
de l'acétate	157°	158°	158°

La formation du maltose à partir du glucose étant ainsi démontrée, il reste à rechercher quel est le mécanisme de la réaction. Et à ce sujet deux questions se posent tout d'abord:

1° Y a-t-il formation intermédiaire d'une maltosane ou d'une polymaltosane, qui ne se convertit en maltose que par l'ébullition subséquente avec l'eau?

2° Comment peut-on expliquer ce fait curieux que, de tous les essais qui ont été faits pour passer du glucose au maltose, ceux-là seuls ont réussi où intervenait le glucose sous sa forme  $\beta$  ou à l'état de l'anhydride de cette forme, la lévoglucosane, alors que le maltose est un disaccharide  $\alpha$ ?

Pour répondre à la première question, nous avons répété nos opérations en évitant l'ébullition avec l'eau, c'est-à-dire en triturant le produit brut de la condensation, dès son refroidissement, avec de l'alcool à 90%, pour éloigner le glucose non transformé, et en acétylant sans autre la partie restée insoluble. En purifiant le produit comme auparavant, nous avons obtenu le même octo-acétate de maltose, fusible à 157°, et avec le même rendement de 5%. Nous en concluons que

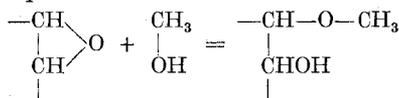
<sup>1)</sup> B. 31, 84 (1898).

<sup>2)</sup> Chemie der Zuckerarten, 3e éd., p. 1487.

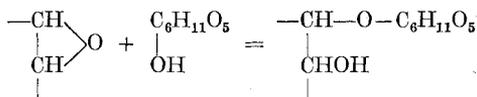
le maltose se forme directement, et non par l'intermédiaire d'une maltosane. Du reste, le départ de 5% seulement d'eau pendant la condensation le prouve également.

A la seconde question, nous croyons pouvoir répondre par les considérations suivantes :

Lorsqu'on chauffe le glucose  $\alpha$  à 160°, il fond en perdant les éléments de 1 mol. d'eau et en se convertissant en glucosane. Dans les mêmes conditions, le glucose  $\beta$  fond aussi, mais sans subir d'autre modification; ce n'est qu'à une température beaucoup plus élevée qu'il se transforme en lévoglucosane. Lors donc qu'un mélange des deux sucres est porté à cette température de 160°, la masse en fusion constitue un mélange de glucosane et de  $\beta$ -glucose. Une partie de la glucosane, surtout si l'on a ajouté du chlorure de zinc, se polymérise; elle fournit les polyhexosanes que l'on retrouvera plus tard dans le produit brut et que l'on précipitera par l'alcool. La plus grande partie du  $\beta$ -glucose reste inaltérée et se retrouvera aussi telle quelle dans le produit brut. Mais une petite quantité des deux corps, glucosane et  $\beta$ -glucose, réagissent l'un sur l'autre, sans nouvelle perte d'eau et par simple addition. La glucosane a, en effet, des propriétés additives prononcées; elle fixe, comme on le sait, grâce à la facile rupture de son noyau d'oxyde d'éthylène, une molécule des corps les plus divers: acides chlorhydrique et bromhydrique, iodures d'alcoyles, ammoniaque, chloral, etc. Elle fixe aussi les alcools (méthanol, glycol, glycérine), et cela de telle façon que le radical de l'alcool vient occuper la position 1 et son hydroxyle la position 2:



Dans le cas qui nous occupe, il est permis de supposer que le  $\beta$ -glucose réagit de même par l'intermédiaire de l'une de ses fonctions alcooliques, et donne ainsi naissance à un  $\alpha$ -glucosido-glucose:



Etant donnée la formule actuellement admise pour le maltose, on doit admettre que c'est l'hydroxyle 4 du  $\beta$ -glucose qui entre ainsi en jeu, au moins en quantité prépondérante.

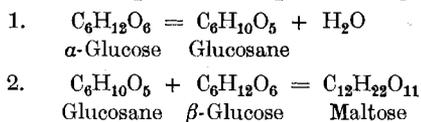
Il était facile de vérifier expérimentalement cette supposition. Il suffisait pour cela de remplacer, dans nos essais de condensation, le glucose  $\alpha$  par la glucosane. C'est ce que nous nous sommes empressés de faire.

Dans une première expérience, nous avons chauffé, pendant trois quarts d'heure à 150° et sous une pression de 15 mm., un mélange de 3,6 gr. de glucosane et de 4 gr. de  $\beta$ -glucose. La réaction s'est passée

comme dans les cas antérieurs, à cette différence près que la perte d'eau a été insignifiante. Le produit, traité comme précédemment, nous a fourni l'octo-acétate de maltose avec le rendement habituel de 5%.

Dans une seconde expérience, nous avons chauffé le même mélange à 130° seulement, mais après addition d'un peu de chlorure de zinc. Nous avons obtenu le même acétate de maltose, mais avec un rendement qui s'est élevé, cette fois, à 9,5%

Ces deux expériences montrent que la formation du maltose à partir des glucoses  $\alpha$  et  $\beta$ , a bien lieu, comme nous l'avions supposé, en deux phases successives, représentées par les équations suivantes:



Cette interprétation du mécanisme de la réaction explique aussi, croyons-nous, pourquoi la présence du glucose sous sa forme  $\beta$  est nécessaire à la formation d'un disaccharide. Chauffé seul, le glucose  $\alpha$  n'en saurait produire, car il se convertit entièrement en glucosane, et à plus haute température en diglucosane. Ses molécules se combinent bien deux à deux, mais par l'intermédiaire des seuls atomes de carbone 1 et 2. Pour qu'elles le fassent autrement, il faut qu'une partie du glucose puisse résister à l'anhydriation, et c'est ce qui se trouve réalisé lorsque cette partie existe sous la forme  $\beta$ .

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

### Sur l'alcaloïde volatil du poivre

par Amé Pictet et René Pictet.

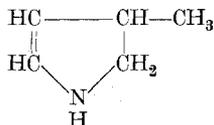
(22. VII. 27.)

L. Court et l'un de nous<sup>1)</sup> ont trouvé que le poivre noir contient, à côté de la pipérine, une très petite quantité (environ 0,01%) d'un autre alcaloïde. Malgré sa faible proportion, celui-ci se laisse facilement isoler, parceque, contrairement à la pipérine, il est volatil avec les vapeurs d'eau. Il suffit donc, après avoir pulvérisé le poivre, de le faire bouillir avec une solution diluée de carbonate de soude, de neutraliser le distillat par l'acide chlorhydrique et d'évaporer la solution à sec, pour obtenir le chlorhydrate de l'alcaloïde. Ce sel est mélangé, il est vrai, d'un peu de chlorure d'ammonium, mais il est facile de l'en débarrasser par un traitement à l'alcool absolu.

<sup>1)</sup> B. 40, 3776 (1907).

L'étude de cet alcaloïde était restée très incomplète. *Pictet et Court* s'étaient bornés à en préparer quelques sels, et à déduire de leur analyse et de leurs points de fusion que la base dont ils dérivait n'était point la pipéridine, mais un composé pyrrolique de la formule  $C_5H_9N$ , probablement une C-méthyl-pyrroline.

Nous avons repris cette étude, et, après avoir distillé 6 kilos de poivre, nous avons réussi à obtenir une quantité suffisante du chlorhydrate pour pouvoir établir complètement sa constitution. Il résulte de nos observations, comme on va le voir, que l'alcaloïde volatil du poivre est une des modifications optiquement actives de la  $\beta$ -méthyl-pyrroline:



Le chlorhydrate cristallise, par concentration de ses solutions dans le vide, en longues aiguilles incolores, extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool, et très hygroscopiques. Sa solution aqueuse rougit lorsqu'on la chauffe sur le bain-marie; elle décolore rapidement à froid le permanganate.

Lorsqu'on chauffe le sel avec un peu de poudre de zinc, il s'en dégage des vapeurs qui colorent en rouge vif le bois de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

La solution aqueuse du chlorhydrate possède le pouvoir rotatoire:

$$c = 11,22 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = + 0,31^\circ \quad [\alpha]_D = + 2,77^\circ$$

Cette même solution fournit avec le nitrite de soude une nitrosamine huileuse, qui donne la réaction de *Liebermann*; agitée avec de la soude et du chlorure de benzoyle, elle donne naissance à un dérivé benzoylé huileux, insoluble dans les acides.

A l'aide du chlorhydrate nous avons préparé les sels suivants:

Le chloraurate cristallise dans l'acide chlorhydrique très dilué en paillettes jaunes, assez solubles dans l'eau. Il fond à  $182^\circ$ .

Le chloroplatinate est facilement soluble dans l'eau, mais peu dans l'alcool. Il forme des prismes de couleur orangée, fusibles à  $204^\circ$ .

Le picrate, également assez soluble dans l'eau, est une poudre jaune d'or, formée de petits prismes transparents. Point de fusion  $165^\circ$ .

Le picrolonate est peu soluble dans l'eau; il fond à  $216\text{--}217^\circ$ .

Les points de fusion de ces sels sont les mêmes que ceux qui avaient été observés par *Pictet et Court*. Ils sont en revanche très différents de ceux que présentent les sels de l' $\alpha$ -méthyl-pyrroline, la seule des C-méthyl-pyrrolines qui soit actuellement connue<sup>1)</sup>:

	$\alpha$ -Méthyl-pyrroline	Alcaloïde du poivre
Point de fusion du chloraurate	$157^\circ$	$182^\circ$
" " " " chloroplatinate	$200^\circ$	$204^\circ$
" " " " picrate	$120\text{--}121^\circ$	$165^\circ$

<sup>1)</sup> *Gabriel*, B. **42**, 1241 (1909).

Ces chiffres auraient suffi à prouver que l'alcaloïde du poivre est la  $\beta$ -méthyl-pyrroline, s'il avait été optiquement inactif. Mais l'existence du pouvoir rotatoire exigeait une autre preuve de la position du groupe méthyle. Nous avons pu l'apporter en transformant notre base, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, dans la méthyl-pyrrolidine correspondante.

Le chlorhydrate que nous avons ainsi obtenu s'est montré, chose curieuse, inactif à la lumière polarisée. Il faut donc admettre que la réduction de la pyrroline, opérée en milieu fortement acide et à la température du bain-marie, a provoqué sa racémisation. Ce phénomène ne nous a pas trop surpris, car on l'a observé plusieurs fois dans des circonstances semblables. Dans le cas particulier il a été pour nous le très bienvenu, en ce sens qu'il nous a permis de comparer notre base avec les méthyl-pyrrolidines  $\alpha$  et  $\beta$ , qui sont toutes deux connues, mais seulement sous leur forme racémique.

En vue de cette comparaison, nous avons préparé les sels suivants de notre base réduite :

Le *chloraurate* est très soluble dans l'eau; il cristallise par évaporation dans le vide en aiguilles réunies sous forme de plumes et présentant un aspect très semblable à celui des cristaux de chlorure d'ammonium. Point de fusion 170—172°.

Le *chloroplatinate*, peu soluble dans l'alcool, s'y dépose à l'état d'une poudre orangée, formée de beaux cristaux compacts et transparents. Il fond vers 195° en se décomposant.

Le *picrate*, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, fond très nettement à 105°.

La comparaison de ces points de fusion avec ceux des sels des deux méthyl-pyrrolidines ne laisse aucun doute sur l'identité de notre base avec la  $\beta$ -méthyl-pyrrolidine :

	$\alpha$ -Méthyl-pyrrolidine <sup>1)</sup>	$\beta$ -Méthyl-pyrrolidine <sup>2)</sup>	Notre base
Chloraurate	212°	170°	170—172°
Chloroplatinate	172—173°	194°	195°
Picrate	—	105°	105°

En résumé, nos observations ont montré :  
 que l'alcaloïde volatil du poivre est une base secondaire,  
 que sa molécule contient un atome de carbone asymétrique,  
 qu'il donne par réduction la  $\beta$ -méthyl-pyrrolidine.

Cela suffit pour établir la position qu'occupent dans sa molécule, soit le groupe méthyle, soit la double liaison, et pour justifier la formule que nous avons donnée plus haut.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> *Ladenburg*, A. **279**, 1354 (1894).

<sup>2)</sup> *Odlach*, B. **20**, 1657 (1887).

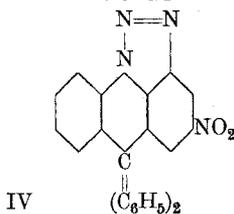
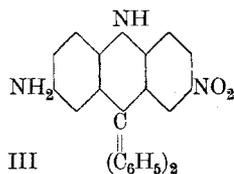
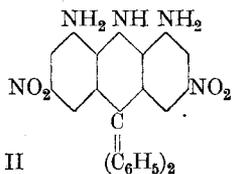
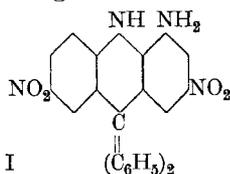
Über einige Derivate des Diphenyl-carbazins.

X. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans

von F. Kehrman und Max Rohr<sup>1)</sup>.

(6. VIII. 27.)

Peter Tschudi und der eine von uns haben kürzlich<sup>2)</sup> einige Di- und Poly-nitro-derivate des Diphenyl-carbazins mit Schwefelammonium partiell reduziert und so die folgenden drei Nitro-amino-körper (F. I bis III) dargestellt, deren Konstitutionsformeln zum Teil jedoch noch nicht ganz sicher bewiesen werden konnten:



Wir haben deswegen nach einem Verfahren gesucht, welches diese Lücke auszufüllen gestattet, und es in der Einwirkung von salpetriger Säure allein, resp. von dieser Säure und Alkohol, auf die Nitro-amine gefunden. Alle diejenigen Nitro-amine, welche eine Amidogruppe in Peri-Stellung zur ringförmig gebundenen NH-Gruppe enthalten, werden durch diese Säure in ringförmige Peri-azimide (F. IV) verwandelt, die durch Kochen mit Alkohol nicht verändert werden. Befindet sich eine Amidogruppe an anderer Stelle, so wird sie durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol, wie gewöhnlich, eliminiert. Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure verwandelt diese Peri-azimide in die gleichen Di- resp. Poly-amine, die auch durch direkte Reduktion der nicht mit Salpetrigsäure behandelten Nitro-amine erhalten werden, indem das von der salpetrigen Säure herrührende Stickstoffatom, wahrscheinlich in Form von Ammoniak, abgespalten wird. Die partielle Reduktion der Poly-nitro-derivate verläuft immer derart, dass zuerst die in Peri-Stellung zur NH-Gruppe stehenden NO<sub>2</sub>-Gruppen reduziert werden.

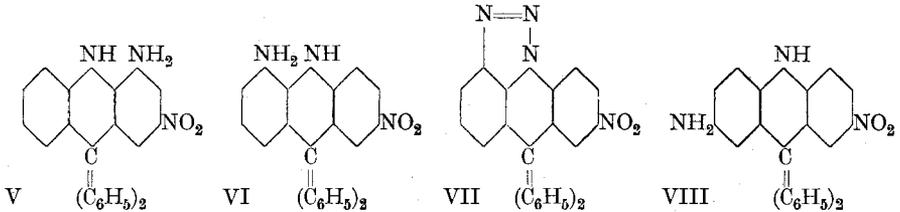
Wir haben ferner noch einige weitere, von dem einen von uns und Tschudi noch nicht beschriebene Nitro-amine dargestellt.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Doktordissertation von Max Rohr, Lausanne, März 1927; Zürich, Gebr. Leemann & Co.

<sup>2)</sup> Helv. 9, 227 (1926).

**Experimenteller Teil.**

*2-Nitro-4-amino-diphenyl-carbazin* (F. V).



Zu einer alkoholischen Suspension von 1 gr fein zerriebenem 2,4-Dinitro-diphenyl-carbazin<sup>1)</sup> wurde nach Zugabe von 2 gr gepulvertem Ätzkali unter Schütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei die anfangs violette Lösung bald braun wird, indem der Nitrokörper unter Reduktion in Lösung geht. Diese wird, wenn nötig, filtriert und unter Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt als rotbraunes krystallinisches Pulver ausscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus alkoholhaltigem Benzol umkrystallisiert. Rotbraune metallisch glänzende Nadeln vom Smp. 269°. Die anfangs intensiv blaugrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bald braun, wobei der Körper eine bisher nicht untersuchte Veränderung erleidet. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{25}H_{19}O_2N_3$  Ber. N. 10,69%      Gef. N 10,45%

Azimido-derivat (F. IV). Das vorstehend beschriebene Nitroamin wird gepulvert, mit Alkohol zu einem Brei angerührt und durch Zusatz der eben ausreichenden Menge Schwefelsäure von 70% unter vorsichtigem Erwärmen in Lösung gebracht. Der sich nach dem Erkalten ausscheidende gelbe Krystallbrei des Sulfats wird unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung diazotiert und die erhaltene orangerote Diazolösung mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt. Die Lösung entfärbt sich langsam und scheidet dann nach Wasserzusatz gelbliche Nadeln aus. Diese werden durch zweimaliges Umkrystallisieren, zuerst aus Alkohol und dann aus Alkohol und etwas Benzol rein erhalten. Bräunlichgelbe Nadeln vom Smp. 216°, unlöslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, besser in Benzol, bei Berührung mit einer Flamme lebhaft verpuffend.

$C_{25}H_{16}O_2N_4$  Ber. N 13,86%      Gef. N 13,45%

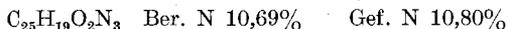
Durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht 2,4-Diamino-carbazin, welches durch Oxydation mit Ferrichlorid in rotbraunes 2-Amino-diphenyl-carbazim-Salz<sup>2)</sup> übergeht.

<sup>1)</sup> Helv. 4, 538 (1921).

<sup>2)</sup> Helv. 4, 543 (1921).

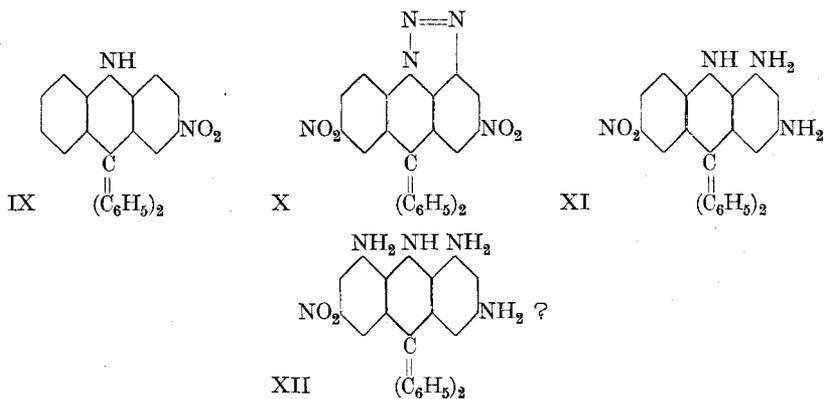
2-Nitro-5-amino-diphenyl-carbazin (F. VI).

Darstellung aus 2,5-Dinitro-diphenyl-carbazin<sup>1)</sup> durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelkalium nach demselben Verfahren wie das isomere 2,4-Derivat. Aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert, bildet es hellbraunrote blättrige Krystalle, in Alkohol leicht mit goldgelber Farbe, in Benzol ziemlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei ungefähr 270° unter Zersetzung beobachtet. Die Lösung in Benzol ist grünlich-gelb und fluoresziert grün. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst intensiv violett; die Lösung wird aber bald unter Zersetzung braunrot.



Azimidoderivat (F. VII) entsteht durch Behandeln des Nitroamins mit Salpetrigsäure und Alkohol in der beim Isomeren beschriebenen Weise. Es zeigte sich völlig identisch mit dem Azimidokörper aus 2-Nitro-5,7-diamino-diphenyl-carbazin, welcher weiter unten beschrieben ist.

Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol auf 2-Nitro-7-amino-diphenyl-carbazin; Bildung von 2-Nitro-diphenyl-carbazin (F. VIII u. IX).



Das durch partielle Reduktion aus 2,7-Dinitro-carbazin von *Tschudi* und dem einen von uns früher<sup>2)</sup> erhaltene Nitro-amin enthält keine Aminogruppe in Peri-Stellung zum NH-Rest; dementsprechend verliert es durch Behandeln mit Salpetrigsäure und Alkohol seine Amidogruppe und geht in das früher<sup>3)</sup> beschriebene 2-Nitro-carbazin über. Seine gelbe Lösung in wenig Schwefelsäure von 60% wird mit Natriumnitrit diazotiert, wobei die Farbe in orange umschlägt, dann mit dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt, erwärmt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, und schliesslich mit Wasser gefällt. Das

<sup>1)</sup> Helv. 2, 315 (1919); die dort vermutungsweise gegebene Formel hat sich später als richtig erwiesen.

<sup>2)</sup> Helv. 9, 227 (1926).

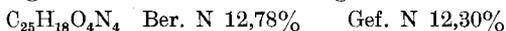
<sup>3)</sup> Helv. 2, 319 (1919).

ausgefallene orangegelbe Pulver erwies sich durch Schwefelsäure-Reaktion und Schmelzpunkt als mit 2-Nitro-diphenyl-carbazin identisch.

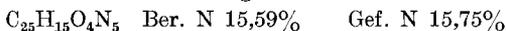
*2,7-Dinitro-5-amino-diphenyl-carbazin* (F. I).

Wir haben diesen bereits früher<sup>1)</sup> erhaltenen Körper nochmals dargestellt und seine Konstitution dadurch bewiesen, dass wir ihn in ein Peri-azimido-derivat überführen konnten. Bei der Reduktion des 2,5,7-Trinitro-carbazins (identisch mit dem 2,4,7-Derivat) durch Schwefelamonium wird also zuerst die in Peri-Stellung zum NH befindliche Nitrogruppe reduziert.

1 gr fein zerriebenes Trinitro-derivat<sup>2)</sup> wurde in 15 cm<sup>3</sup> Alkohol suspendiert und unter Kühlung mit kaltem Wasser abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich alles gelöst hatte. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fiel das Reduktionsprodukt als rotes krystallinisches Pulver aus. Zur Trennung von etwas Diamin wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, mit 10 cm<sup>3</sup> verdünnter Salzsäure versetzt und mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischt. Das schwach basische Monamin fällt aus und wird noch heiss abfiltriert, während etwa vorhandenes Diamin als Chlorhydrat in Lösung bleibt und durch Ammoniak als dunkelbraune Flocken gefällt werden kann. Zur völligen Trennung vom Diamin wird diese Operation des Fällens aus saurer Lösung mit Wasser nochmals wiederholt und das Produkt schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Braunrote glänzende Nadeln, die mit alkoholischer Natronlauge eine blaugrüne Lösung geben. Die gelbe Lösung in Benzol fluoresziert grün.



Azimidoderivat (F. X). Die Lösung des Dinitro-monamins in Schwefelsäure von 60—70% wird mit Natriumnitrit diazotiert, wobei die gelbe Farbe in orangerot übergeht; dann wird mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt und bis zum Sieden erhitzt. Nachdem sich innerhalb einiger Minuten die Lösung fast entfärbt hat, wird durch vorsichtigen Wasserzusatz das Reaktionsprodukt in gelblichen Nadeln ausgeschieden, die aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Benzol umkrystallisiert werden. Sie sind in Wasser unlöslich, sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich. Schmilzt unter Gasentwicklung und Zersetzung gegen 300°. Gibt mit alkoholischer Lauge keine Färbung und verpufft lebhaft in Berührung mit einer Flamme.



*2-Nitro-5,7-diamino-diphenyl-carbazin* (F. XI).

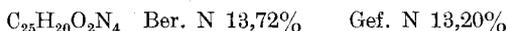
Wir haben diesen Körper sowohl nach dem früher<sup>3)</sup> angegebenen, als auch nach dem folgenden Verfahren dargestellt, welches uns den Vorzug zu verdienen scheint. Nachdem man zur Darstellung des Mona-

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 228 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **2**, 321 (1919).

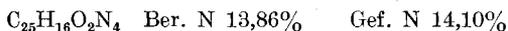
<sup>3)</sup> P. Tschudi, Diss., Lausanne 1919, S. 25 (Gebr. Leemann & Co., Zürich).

mins, wie weiter vorne beschrieben, die alkoholische Suspension des Trinitrokörpers wiederholt mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, und alles in Lösung gegangen ist, sättigt man nochmals mit Ammoniakgas und lässt 24 Stunden stehen. Das Diamin krystallisiert dann grösstenteils in grünlich schillernden, fast schwarzen Nadeln oder Prismen aus, während der in Lösung bleibende Anteil durch vorsichtiges Fällen mit Wasser in weniger reinem Zustande erhalten werden kann. Beim Versuch, den Körper durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol weiter zu reinigen, wurden Zersetzungserscheinungen beobachtet. Die Analyse der direkt aus der Reduktionslösung ausgeschiedenen Krystalle ergab nach dem Trocknen des Pulvers über konz. Schwefelsäure:



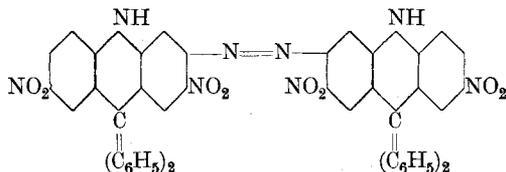
Zersetzt sich gegen  $280^\circ$ . Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schön rubinrot und wird auf Wasserzusatz gelb. Alkoholische Lauge färbt schwach violett. Die Farbe ist nicht beständig, indem schnell Zersetzung eintritt.

Azimidderivat (F. VII). Wie bereits weiter oben mitgeteilt ist, ist das Einwirkungsprodukt von Salpetrigsäure und Alkohol auf vorstehendes Diamin identisch mit dem Azimid aus 2-Nitro-5-amino-diphenyl-carbazin. Zur Darstellung aus dem Diamin wird dieses in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser bis zur Bildung des grünlich-gelben einsäurigen Salzes verdünnt. Die nach dem Diazotieren orangerote Lösung kann leicht mit Kochsalz ausgesalzen werden und der Diazokörper kuppelt mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol unter Bildung eines schön roten Azofarbstoffes. Zur Darstellung des Azimids wird die Diazolösung mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt und einige Zeit auf  $60^\circ$  erwärmt, wobei unter Entfärbung ein hellgelber flockig krystallinischer Niederschlag entsteht, der abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen wurde. Hellgelbliche Nadelchen, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol; sie zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt und verpuffen in Berührung mit einer Flamme. Zur Analyse wurde über Calciumchlorid getrocknet.

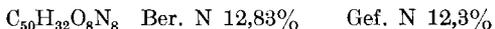


Durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure und Oxydation des erhaltenen Leukokörpers mit Ferrichlorid wurde das charakteristische olivgrüne Chlorhydrat des 5-Amino-diphenyl-carbazims-2 erhalten, welchem eine kirschrote und ohne Fluorescenz in Äther lösliche Base entspricht. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass in dem durch partielle Reduktion des 2,5,7-Trinitro-diphenyl-carbazins erhaltenen Diamin die beiden Aminogruppen die Stellen 5 und 7 innehaben. Die Aminogruppe in 7 wird durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol eliminiert, während die in 5 durch Reduktion des Azimidrings regeneriert wird.

*Azoderivat aus Trinitro-diphenyl-carbazin.*



Beim Umkrystallisieren des rohen Di-nitro-amino-diphenyl-carbazins aus Alkohol blieb zuweilen ein ziegelrotes krystallinisches Pulver zurück, dessen Eigenschaften und Analyse auf vorstehende Formel hindeuten. Es ist unlöslich in konz. Schwefelsäure, kaum löslich in Alkohol und Benzol, nicht diazotierbar und liefert mit Stannochlorid und Salzsäure Triamino-diphenyl-carbazin. Die Stickstoffbestimmung des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

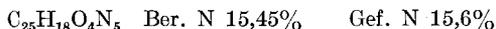


Die gleiche Substanz wurde bereits früher erhalten, indessen für ein Reduktionsprodukt des Tetra-nitro-diphenyl-carbazins gehalten.

*2,7-Dinitro-4,5-diamino-diphenyl-carbazin (F. II).*

Wurde bereits früher<sup>1)</sup> durch partielle Reduktion von sym. Tetra-nitro-diphenyl-carbazin dargestellt. Bei dieser Gelegenheit muss eine unrichtige Angabe des Schmelzpunkts vom Tetranitro-derivat „bei 180° unter Gasentwicklung“ richtig gestellt werden. Wahrscheinlich war die betreffende Probe nicht rein. Seitdem ist der Körper wiederholt von neuem dargestellt worden. Die verschiedenen Präparate schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol immer bei 266° ohne Gasentwicklung.

Zur Reinigung des rohen Dinitro-diamino-carbazins hat es sich als zweckmässig erwiesen, es in Alkohol zu lösen, mit Salzsäure zu versetzen und mit Wasser zu fällen, wobei stärker basische Anteile, wahrscheinlich Triamino-derivate, in der Mutterlauge bleiben. Nach dem Umkrystallisieren des Niederschlags aus Alkohol wurden rote Nadeln mit grünlichem Metallglanz erhalten, welche zur Kontrolle nochmals analysiert wurden.



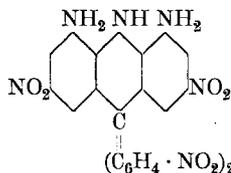
Azimidderivat (F. X). Es wurde genau so wie das Azimid aus 2,7-Dinitro-5-amino-diphenyl-carbazin dargestellt und erwies sich damit völlig identisch. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung bei 294°. Während demnach die eine in Peri-stellung zur NH-Gruppe befindliche Diazogruppe zur Schliessung des Azimidrings dient, wird die andere durch Kochen mit Alkohol entfernt.

<sup>1)</sup> Helv. 9, 228 (1926).

*Nitro-triamino-diphenyl-carbazin* (F. XII?)

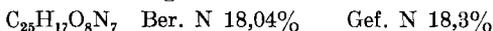
scheint zu entstehen, wenn man die mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak reduzierte alkoholische Lösung des Tetranitrokörpers bei Gegenwart von überschüssigem Reduktionsmittel so lange stehen lässt, bis der Zusatz von Natronlauge zu einer Probe nicht mehr eine blaugrüne, sondern eine violette Färbung hervorruft. Trotz vieler Versuche gelang es jedoch nicht, den Körper rein darzustellen.

*Tetra-nitro-diamino-diphenyl-carbazin* (F. XIII).

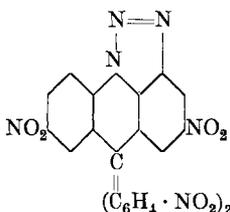


Fein gepulvertes Hexanitro-diphenyl-carbazin<sup>1)</sup> wurde in alkoholischer Suspension zuerst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Sobald alles gelöst ist, wird mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, der rotbraune Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann aus alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz von neuem abgeschieden.

Braune Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, etwas weniger in Benzol löslich sind. Die goldgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit wenig Wasser rein gelb. Alkoholische Lauge löst blaugrün. Man darf hieraus auf die vorstehend gegebene Konstitutionsformel schliessen. Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.



Das Azimidoderivat entsteht, wenn die gelbe Lösung in Schwefelsäure von 60—70%  $H_2SO_4$  zunächst diazotiert wird, wobei die Farbe in ein lebhaftes Braunrot umschlägt und dann nach Zugabe des doppelten Volumens Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf 50° erwärmt wird. Es scheidet sich als gelber körniger Niederschlag aus, in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, besser in Benzol. Schmilzt nicht, verpufft jedoch lebhaft, in die Flamme gebracht. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab nur 16,5% Stickstoff, während sich für einen Körper der Formel



<sup>1)</sup> Helv. 2, 322 (1919).

18,2% berechnet. Die Reduktion und Luftoxydation des Leukokörpers ergab einen blauen Farbstoff, der mit keinem der bisher bekannt gewordenen Amino-carbazine identifiziert werden konnte. Die Aufklärung der beobachteten Vorgänge muss weiteren Versuchen vorbehalten werden.

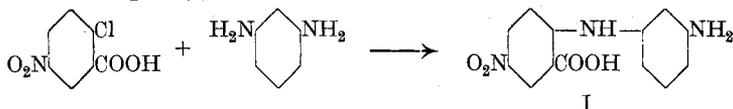
Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität, 3. August 1927.

### Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique III<sup>1)</sup>

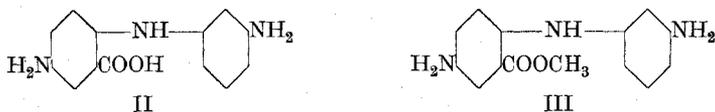
par Henri Goldstein et Martin de Simó<sup>2)</sup>.

(15. VIII. 27.)

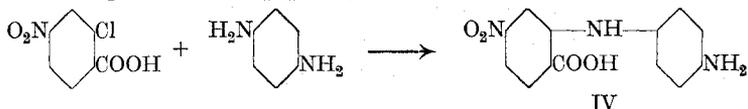
L'acide 2-chloro-5-nitro-benzoïque, condensé avec la m-phénylène-diamine en présence de cuivre catalytique (application de la méthode d'Ullmann), fournit sans difficulté l'acide 4-nitro-3'-amino-diphénylamine-2-carbonique (I):



Cet acide permet d'obtenir le dérivé diaminé correspondant II et l'ester III.



Par contre, nous n'avons pas réussi à préparer l'acide 5-nitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (IV) en condensant l'acide 2-chloro-4-nitro-benzoïque avec la p-phénylènediamine:



Le seul produit que nous ayons pu isoler de cette réaction est l'acide *p*-nitrobenzoïque<sup>3)</sup>: l'acide 2-chloro-4-nitro-benzoïque échange donc simplement son atome de chlore contre un atome d'hydrogène, fait assez surprenant, mais qui n'est pas sans analogie, Ullmann et Engi ayant constaté dans des conditions semblables la transformation de l'acide 2-chloro-3,5-dinitro-benzoïque en acide 3,5-dinitro-benzoïque<sup>4)</sup>.

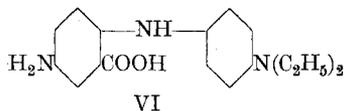
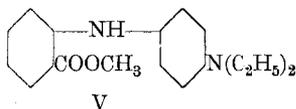
<sup>1)</sup> II<sup>e</sup> communication: Helv. **10**, 332 (1927).

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de M. de Simó, Lausanne 1927.

<sup>3)</sup> Identifié par son point de fusion et une détermination d'azote.

<sup>4)</sup> A. **366**, 88 (1909).

D'autre part, nous avons préparé l'ester méthylique de l'acide 4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique (V), l'acide 4-amino-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique (VI) et l'ester méthylique correspondant.



### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### *Acide 4-nitro-3'-amino-diphénylamine-2-carbonique (I).*

On dissout 35 gr. d'acide 2-chloro-5-nitro-benzoïque dans 120 gr. d'alcool amylique, ajoute en agitant 35 gr. de carbonate de potassium calciné et finement pulvérisé, puis 32 gr. de m-phénylènediamine et 0,5 gr. de cuivre catalytique<sup>1)</sup>. On chauffe pendant trois quarts d'heure au bain d'huile à 150—160°; entraîne l'alcool à la vapeur d'eau, filtre la solution aqueuse et acidifie faiblement par l'acide acétique. Le produit se dépose tout d'abord résineux, mais se transforme bientôt en une masse solide rouge-brun. Rendement 70—80%.

Peu soluble dans le benzène, plus facilement dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther de pétrole; par recristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, on obtient un produit brun clair, se carbonisant sans fondre vers 250°.

6,520 mgr. subst. ont donné 0,864 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,5°, 732 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 15,37%

Trouvé „ 15,00%

#### *Acide 4,3'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (II).*

On délaie 30 gr. d'acide 4-nitro-3'-amino-diphénylamine-2-carbonique dans 60 gr. d'alcool chaud et ajoute une solution de 95 gr. de chlorure stanneux dans 120 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; quelques grammes d'étain métallique facilitent la réduction; on chauffe à l'ébullition jusqu'à dissolution complète, ajoute 150 cm<sup>3</sup> d'eau et concentre à petit volume. Le sel double d'étain cristallise par refroidissement; on le dissout dans l'eau chaude, précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et concentre le filtrat à petit volume (pendant la dernière opération, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré afin d'éviter une oxydation à l'air). Le dichlorhydrate de l'acide diaminé se dépose par refroidissement en aiguilles jaunâtres. En traitant une solution aqueuse de ce composé par l'acétate de sodium, on obtient l'acide libre sous forme d'une poudre cristalline grise, fondant à 221° en se décomposant.

8,145 mgr. subst. ont donné 1,220 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 731 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 17,28%

Trouvé „ 16,79%

<sup>1)</sup> „Naturkupfer C“.

*Ester méthylique de l'acide 4,3'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (III).*

5 gr. de dichlorhydrate de l'acide ci-dessus sont chauffés au reflux avec 80 gr. d'alcool méthylique jusqu'à dissolution complète; on introduit alors un faible courant d'acide chlorhydrique sec pendant plusieurs heures en maintenant le mélange à l'ébullition. Le dichlorhydrate de l'ester se dépose déjà partiellement à chaud; on concentre au bain-marie, essore après refroidissement, reprend par l'eau et alcalinise par l'ammoniaque en refroidissant; l'ester se dépose sous forme huileuse, mais ne tarde pas à se solidifier. Rendement 61%. Par recristallisation dans le benzène, on obtient des tablettes jaune-verdâtre, fondant à 120°.

7,090 mgr. subst. ont donné 1,010 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 735 mm)  
 $C_{14}H_{15}O_2N_3$  Calculé N 16,34%  
 Trouvé „ 16,05%

*Dérivé diacétylé.* On broie l'ester pendant quinze minutes à température ordinaire avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre; après destruction de l'excès d'anhydride et précipitation par l'eau, on recristallise dans l'alcool méthylique dilué. Poudre jaunâtre, se décomposant à 252°.

8,535 mgr. subst. ont donné 0,929 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 724 mm)  
 $C_{18}H_{18}O_4N_3$  Calculé N 12,32%  
 Trouvé „ 12,12%

*Ester méthylique de l'acide 4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique (V).*

Dans le but d'obtenir l'acide 4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique, Tuttle<sup>1)</sup> a étudié récemment la condensation de l'acide o-chlorobenzoïque avec la p-amino-diéthylaniline en présence de cuivre catalytique, mais n'a pas réussi à isoler le produit de réaction sous forme cristalline. Nous avons appliqué en principe la méthode de Tuttle; toutefois la masse résineuse obtenue s'est solidifiée peu à peu par repos à température ordinaire; après élimination d'une certaine quantité d'impuretés par extraction avec du benzène bouillant, nous avons recristallisé le produit dans l'alcool dilué, qui fournit de fines aiguilles grisâtres presque insolubles dans le benzène, facilement solubles dans l'alcool et fondant vers 215° en se décomposant. D'après les résultats analytiques, la substance n'est pas encore chimiquement pure, mais sa transformation en ester ne laisse subsister aucun doute concernant sa constitution.

On estérifie par l'alcool méthylique et le gaz chlorhydrique en chauffant dix heures à l'ébullition, puis concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on reprend le résidu par l'eau et alcalinise par l'ammoniaque en refroidissant; l'ester se dépose sous forme d'une huile verte, qui se solidifie peu à peu. On purifie par dissolution dans l'éther de pétrole, filtration et évaporation complète du dissolvant.

<sup>1)</sup> Am. Soc. 45, 1912 (1923).

Produit jaune-verdâtre, fondant à 61°, extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole.

9,410 mgr. subst. ont donné 0,794 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 724 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 9,40%

Trouvé „ 9,40%

*Acide 4-amino-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique* (VI).

L'acide 4-nitro-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique a été préparé d'après Tuttle<sup>1)</sup> par condensation de l'acide 2-chloro-5-nitrobenzoïque avec la p-amino-diéthylaniline. Nous avons opéré en présence de carbonate de potassium au lieu de carbonate de sodium, afin d'isoler le sel *potassique* du produit de condensation: cristaux brun très foncé, peu solubles dans l'eau froide et fournissant par traitement à l'acide acétique directement un acide presque pur. Rendement 85%.

Une suspension de 45 gr. d'acide 4-nitro-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool chaud est additionnée de 135 gr. de chlorure stanneux dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe à l'ébullition, ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'eau et concentre à petit volume; le sel double d'étain, qui cristallise par refroidissement, est traité à la façon ordinaire par l'hydrogène sulfuré; on concentre le filtrat dans un courant d'hydrogène sulfuré et évapore finalement à sec au bain-marie: on obtient ainsi le dichlorhydrate de l'acide aminé, sous forme d'une masse vitreuse grisâtre. Pour isoler l'acide libre, on dissout le dichlorhydrate dans l'eau et neutralise avec précaution par le bicarbonate de sodium; le produit, tout d'abord huileux, ne tarde pas à se solidifier; après élimination d'une certaine quantité d'impuretés au moyen de benzène, puis recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient une poudre grise, fondant à 194° en se décomposant.

5,603 mgr. subst. ont donné 0,722 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 715 mm)

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 14,05%

Trouvé „ 14,08%

*Ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique.*

On traite le dichlorhydrate de l'acide VI par l'alcool méthylique et le gaz chlorhydrique, comme précédemment; puis on évapore à sec, reprend par l'eau et alcalinise par l'ammoniaque en refroidissant; l'ester se dépose sous forme d'une masse résineuse verte, qui se solidifie peu à peu; après recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de gros cristaux brun clair, facilement solubles dans le benzène, plus difficilement dans l'éther de pétrole et fondant à 86°.

7,689 mgr. subst. ont donné 0,947 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 715 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 13,42%

Trouvé „ 13,55%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

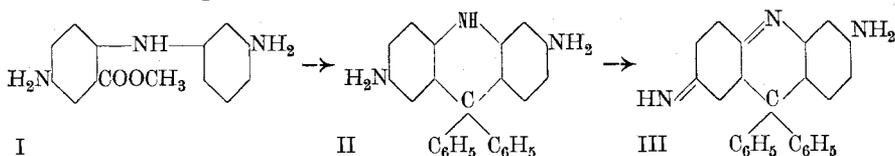
<sup>1)</sup> Am. Soc. 45, 1912 (1923).

### Synthèses dans la classe des carbazines III

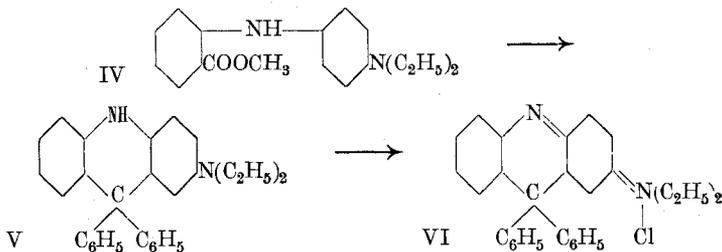
par Henri Goldstein et Martin de Simó<sup>1)</sup>.

(15. VIII. 27.)

On ne connaissait pas jusqu'ici de colorant carbazinique possédant un auxochrome en position méta par rapport à l'atome d'azote cyclique; il nous a paru intéressant de combler cette lacune, afin de pouvoir comparer un tel dérivé aux isomères connus et d'apporter ainsi une contribution à l'étude des rapports entre la couleur et la constitution dans cette classe de colorants. Pour atteindre le but cherché, nous avons appliqué la méthode de synthèse décrite récemment en collaboration avec *Rodel*<sup>2)</sup>; en traitant l'ester méthylique de l'acide 4,3'-diaminodiphénylamine-2-carbonique (I)<sup>3)</sup> par le bromure de phénylmagnésium, on obtient intermédiairement le dérivé correspondant de l'o-anilino-triphényl-carbinol, qui se transforme par cyclisation en 3,7-diamino-diphényl-carbazine (II)<sup>4)</sup>; cette dernière fournit par oxydation la matière colorante correspondante (III):



D'autre part, nous avons poursuivi l'étude des dérivés dialcoylaminés de la diphenyl-carbazine, entreprise en collaboration avec *Piolino*<sup>5)</sup>, en préparant les dérivés diéthylés correspondants. Ainsi, l'ester méthylique de l'acide 4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique (IV) a été transformé en 2-diéthylamino-diphényl-carbazine (V), fournissant par oxydation le dérivé diéthylimonium correspondant (VI):



1) Extrait de la thèse de M. de Simó, Lausanne 1927.

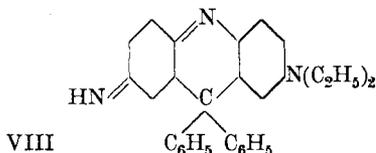
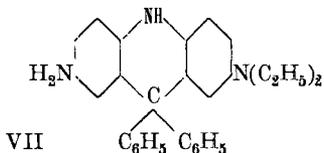
2) Helv. **9**, 772 (1926).

3) Pour la préparation des esters mentionnés dans le présent travail, voir la communication précédente.

4) Pour la numérotation des substituants, voir Helv. **2**, 385 (1919).

5) Helv. **10**, 334 (1927).

Et l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique permet d'obtenir d'une façon analogue la 2-diéthylamino-7-amino-diphényl-carbazine (VII) et la matière colorante correspondante (VIII):



### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### 3,7-Diamino-diphényl-carbazine (II).

Pour la réaction, nous avons utilisé un appareil analogue à celui de *Soxhlet*. On prépare dans le ballon inférieur une solution de bromure de phénylmagnésium au moyen de 7,5 gr. de bromobenzène, 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, 1,3 gr. de magnésium et une trace d'iode; puis on dilue avec 20 cm<sup>3</sup> d'éther et introduit dans le tube à extraction 1 gr. d'ester méthylique de l'acide 4,3'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (I); la substance se dissout peu à peu dans l'éther qui tombe goutte à goutte du réfrigérant et la solution s'écoule dans le ballon inférieur, où elle réagit avec le composé magnésien. Lorsque l'ester est complètement dissous, on prolonge encore l'ébullition pendant deux heures; le mélange, coloré en rouge, est versé dans 125 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n); après concentration à petit volume, le dichlorhydrate de la 3,7-diamino-diphényl-carbazine<sup>1)</sup> se dépose par refroidissement en petits cristaux incolores, s'oxydant superficiellement à l'air.

*Dérivé diacétylé.* On broie le dichlorhydrate avec un excès d'anhydride acétique et d'acétate de sodium anhydre pendant dix minutes à température ordinaire; après destruction de l'excès d'anhydride et précipitation par l'eau, on recristallise dans l'alcool dilué. Poudre légèrement brunâtre, se carbonisant sans fondre vers 295°.

8,642 mgr. subst. ont donné 0,699 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 715 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 9,40%

Trouvé „ 8,81%

#### 3-Amino-diphényl-carbazime (7) (III).

Le dichlorhydrate ci-dessus est dissous dans l'alcool chaud et oxydé à froid par un excès de chlorure ferrique; par addition d'eau, la nuance passe du vert au bleu intense, tandis que le chlorhydrate de la matière colorante se dépose; on complète la précipitation au moyen de chlorure de sodium.

<sup>1)</sup> Remarquons toutefois que la constitution 1,7 n'est pas exclue, notre synthèse ne permettant pas de décider entre les deux formules possibles; la constitution 3,7 nous paraît cependant plus probable.

Pour isoler la base correspondante, on dissout le chlorhydrate dans l'alcool froid, filtre, alcalinise par une solution alcoolique d'ammoniaque et dilue avec de l'eau en refroidissant. La base précipite sous forme de flocons *violet bleuâtre*, solubles dans l'éther et le benzène avec la même nuance; l'acide sulfurique concentré fournit une coloration *violet rougeâtre*, virant au vert puis au *bleu intense* par dilution progressive avec de l'eau; la substance se carbonise au-dessus de 300° sans fondre.

8,652 mgr. subst. ont donné 0,853 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13,5°, 714 mm)  
 $C_{25}H_{19}N_3$  Calculé N 11,63%  
 Trouvé „ 11,04%

*2-Diéthylamino-diphényl-carbazine* (V).

La réaction a été effectuée dans l'appareil décrit plus haut; 0,2 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique sont introduits peu à peu dans une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée préalablement au moyen de 1,5 gr. de bromobenzène, 2 cm<sup>3</sup> d'éther et 0,3 gr. de magnésium, puis diluée avec 4 cm<sup>3</sup> d'éther. Le mélange, coloré en jaune, est chauffé à l'ébullition pendant deux heures, puis versé dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n.); on fait bouillir quelques instants pour chasser les produits volatils; le chlorhydrate de la carbazine se dépose; on le purifie par recristallisation dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré.

Le *chlorhydrate* ainsi obtenu est une poudre incolore, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fondant à 245° en se décomposant.

7,800 mgr. subst. ont donné 0,426 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 724 mm)  
 $C_{29}H_{28}N_2 \cdot HCl$  Calculé N 6,36%  
 Trouvé „ 6,08%

*Sels de C-diphényl-N-diéthyl-carbazimonium* (VI).

Une solution alcoolique du chlorhydrate ci-dessus est oxydée à froid par le chlorure ferrique; le mélange prend une coloration vert intense, par suite de la formation du composé quinhydronique; en diluant avec de l'eau, on obtient une solution orange du chlorhydrate holoquinonique. Ce chlorhydrate précipite par addition de chlorure de sodium; mais la substance étant très peu stable, nous avons préféré isoler le perchlorate: en ajoutant un peu d'acide perchlorique, ce sel se dépose sous forme de flocons orange brunâtre.

Le *perchlorate* se décompose sans fondre vers 114°; il est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool avec une nuance *jaune orange*; l'acide sulfurique concentré fournit un disel *violet rougeâtre*, régénérant par addition d'eau le monosel jaune orange. La substance se décompose peu à peu à température ordinaire en donnant un produit verdâtre, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance verte.

7,790 mgr. subst. ont donné 0,392 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 724 mm)  
 $C_{29}H_{27}N_2 \cdot ClO_4$  Calculé N 5,57%  
 Trouvé „ 5,58%

2-Diéthylamino-7-amino-diphényl-carbazine (VII).

On prépare une solution de bromure de phénylmagnésium au moyen de 2,2 gr. de bromobenzène, 5 cm<sup>3</sup> d'éther et 0,6 gr. de magnésium et introduit 0,5 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diéthylamino-diphénylamine-2-carbonique dissous dans 8 cm<sup>3</sup> d'éther. Le mélange, coloré en rouge, est chauffé deux heures à l'ébullition, puis versé dans 60 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n.); après concentration à petit volume, le dichlorhydrate de la carbazine se dépose en petits cristaux presque incolores, rougissant superficiellement à l'air.

*Dérivé monoacétylé.* Obtenu en traitant le dichlorhydrate à froid par un excès d'anhydride acétique et d'acétate de sodium; après addition d'eau, le produit reste en solution à cause de sa grande solubilité dans l'acide acétique dilué; il précipite après neutralisation par l'ammoniaque. On le dissout dans un peu d'alcool bouillant, dilue avec de l'eau jusqu'à trouble persistant et chasse complètement l'alcool; on obtient ainsi par refroidissement de jolies paillettes incolores fondant à 209°.

6,830 mgr. subst. ont donné 0,564 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 727 mm)

C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>    Calculé N 9,11%  
                   Trouvé „ 9,26%

2-Diéthylamino-diphényl-carbazine (7) (VIII).

Une solution de 1 gr. de dichlorhydrate de 2-diéthylamino-7-amino-diphényl-carbazine dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau est oxydée à froid par un excès de chlorure ferrique (environ 2,4 gr. FeCl<sub>3</sub>); il se produit une intense coloration verte; on précipite la matière colorante en saturant avec du chlorure de sodium, essore, lave avec une solution saturée de sel, puis avec un peu d'eau. Le *chlorhydrate* ainsi obtenu est une masse résineuse brillante à éclat violet rougeâtre, qui se solidifie par séchage à l'air; pulvérisée, la substance est verte.

Pour isoler et purifier la *base* correspondante, on broie le chlorhydrate avec de l'eau froide additionnée d'ammoniaque et extrait par le benzène; la solution benzénique violet rougeâtre, présentant une intense fluorescence orange, est filtrée, puis extraite à son tour par l'acide acétique dilué; on obtient ainsi une solution d'acétate *vert* intense, d'où l'on précipite la base par addition de carbonate de sodium; on lave à l'eau faiblement ammoniacale et sèche dans le vide.

9,159 mgr. subst. ont donné 0,832 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19,5°, 718 mm)

C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 10,07%  
                   Trouvé „ 10,02%

La base est une substance *violette*; chauffée, elle noircit à 81° et fond seulement vers 325°. Les nuances et fluorescences obtenues avec les différents dissolvants sont presque identiques à celles décrites pour le dérivé diméthylé correspondant<sup>1)</sup>, c'est pourquoi nous nous dispenserons de les mentionner ici d'une façon détaillée.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

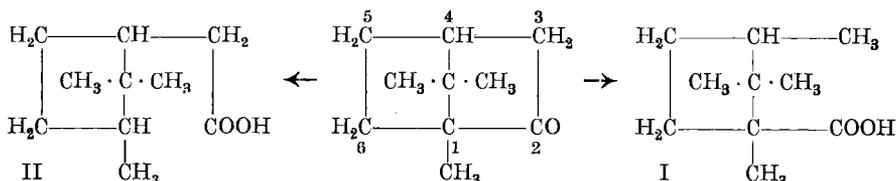
<sup>1)</sup> Helv. 10, 338 (1927).

## Bemerkungen zur Konstitution der Iso-campholsäure<sup>1)</sup>

von P. Lipp und F. Reinartz.

(17. VIII. 27.)

Mahla und Tiemann haben seinerzeit die Vermutung ausgesprochen<sup>2)</sup>, dass *Guerbets* Iso-campholsäure, die bekanntlich als Nebenprodukt bzw. sekundäres Reaktionsprodukt bei der Kalischmelze des Camphers unter scharfen Reaktionsbedingungen auftritt, mit ihrer „Dihydro- $\alpha$ -campholensäure“ (II) (=  $\alpha$ -Campholensäure) identisch sei, ohne freilich irgend einen experimentellen Beweis dafür beizubringen. Es wäre wohl denkbar, dass neben der Ringsprengung zwischen C-Atom 2 und 3, die zur gewöhnlichen Campholsäure (I) führt, eine zweite, langsamer verlaufende zwischen C-Atom 1 und 2 einhergeht:



Zur experimentellen Prüfung dieser Annahme hat der eine von uns dl-Iso-campholsäure und einige ihrer Derivate mit dl- $\alpha$ -Campholensäure und den entsprechenden Abkömmlingen, also optisch einheitliche Individuen mit einander verglichen und dabei festgestellt, dass zwar eine sehr weitgehende Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungsreihen besteht, aber doch auch deutlich erkennbare Unterschiede vorhanden sind, so dass *Mahla-Tiemanns* Auffassung von der Konstitution der Iso-campholsäure nicht aufrecht erhalten werden konnte<sup>3)</sup>. Zum gleichen Ergebnis kamen fast gleichzeitig *Rupe* und *Briellmann*<sup>4)</sup> durch eingehendes Studium der d-Iso-campholsäure, von der ihnen trotz der schweren Zugänglichkeit des Präparats grössere Mengen zur Verfügung standen.

Mit dem Ausscheiden der  $\alpha$ -Campholensäureformel für die Iso-campholsäure musste als Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass Camphol- und Iso-campholsäure struktur-identisch aber stereo-isomer sein können, wie es von *Aschan*<sup>5)</sup> und von *Semmler*<sup>6)</sup> vermutungsweise schon geäußert worden ist. Dass die verschiedene Esterifizierungsgeschwindigkeit der beiden Säuren nicht gegen eine solche Annahme spricht, hat der eine von uns schon früher betont. Auch die Tatsache, dass Iso-campholsäure

<sup>1)</sup> Vgl. *H. Rupe* und *P. Briellmann*, *Helv.* **5**, 775 (1922). Obgleich die Abhandlung des Herrn Prof. Dr. *P. Lipp* keine experimentellen Belege bringt, so ist sie doch auf Wunsch von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* aufgenommen worden, da dieser in ihr einen schätzbaren Beitrag zur Diskussion der Formel der Iso-campholsäure sieht. *Red.*

<sup>2)</sup> *B.* **33**, 1932 (1900).

<sup>3)</sup> *P. Lipp*, *B.* **55**, 1885 (1922). Zur Vermeidung von Irrtümern möge bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, dass ich *Mahla-Tiemanns* Dihydro-campholensäure als „das wahre Hydrierungsprodukt der  $\alpha$ -Campholensäure“ bezeichnet habe (l. c.), also die Identität der beiden Verbindungen nicht bezweifle, wie man der Darstellung von *Rupe* und *Briellmann* (*Helv.* **5**, 775 (1922)) entnehmen könnte. Die Identität ist allerdings beschränkt auf das eine der beiden Stereoisomeren der  $\alpha$ -Campholensäure. *P. L.*

<sup>4)</sup> l. c. S. 776.

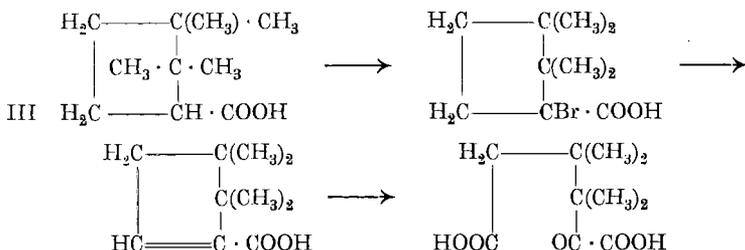
<sup>5)</sup> *Chemie der alicyclischen Verbindungen* 1905, S. 503.

<sup>6)</sup> *Die ätherischen Öle.* Bd. III, S. 508 (1906).

offenbar ein sekundäres Reaktionsprodukt darstellt, das der energischen Einwirkung des Alkalis auf primär gebildete Campholsäure seine Entstehung verdankt, lässt sich mit dieser Auffassung in Einklang bringen. So lagert sich gewöhnliche Camphersäure z. B. bei der Kalischmelze teilweise in Iso-camphersäure um<sup>1)</sup>.

Wir haben daher versucht, sowohl von optisch aktiver, wie von inaktiver Campholsäure ausgehend, durch die üblichen Methoden zum bisher unbekanntem Dia-stereomeren zu gelangen: In zwei Parallel-Versuchen wurden 1,5 gr dl-Campholsäure und d-Campholsäure mit 4,5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 4,5 cm<sup>3</sup> reiner rauchender Salzsäure 4—5 Stdn. im Druckrohr auf 170—180° erhitzt, ohne dass irgend eine Veränderung am Ausgangsmaterial wahrzunehmen war. Auch Eisessig, der bei 5° mit Chlorwasserstoff gesättigt war, blieb unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ohne Wirkung auf Campholsäure. Ausserdem belichteten wir sie in einem Quarzgefäss 5 Stdn. in geschmolzenem Zustande, also bei rund 110°, mit der Quarzquecksilberlampe unter den schärfsten optischen Bedingungen, konnten aber auch in diesem Falle keine wesentliche Veränderung feststellen. Erhitzt man die Säure während der Belichtung 5 Stdn. zum Sieden, so tritt partielle Zersetzung ein, die aber nicht auf Lichtwirkung, sondern auf Wärmewirkung zurückzuführen ist, wovon wir uns durch einen „Dunkelversuch“ leicht überzeugen konnten.

Auf diesem Wege war also keine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob Camphol- und Iso-campholsäure im Verhältnis der Stereo-isomerie zu einander stehen. Die Auffassung verlor sogar an Wahrscheinlichkeit, da von *Rupe* und *Briellmann* beim Abbau der Iso-campholsäure interessante Beobachtungen gemacht worden sind, die zunächst entschieden dafür sprachen, dass die beiden Säuren struktur-isomer sind. Iso-campholsäure lässt sich nämlich nach der Methode von *Hell-Volhard-Zelinsky* bromieren und in Form des Esters durch Bromwasserstoff-Abspaltung in eine ungesättigte Säure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> überführen, die beim oxydativen Abbau mit Ozon eine mit grosser Wahrscheinlichkeit als Keto-di-carbonsäure anzusprechende Säure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> lieferte. Man musste also zunächst nach der *Auwers-Bernhardi'schen* Regel  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff in der Iso-campholsäure annehmen, eine Forderung, der die ursprüngliche, von *Blanc* aufgestellte Formel (III)<sup>2)</sup> gerecht wird:



Diese Schlussfolgerung schien uns jedoch nicht zwingend, da der eine von uns<sup>3)</sup> beobachtet hatte, dass auch Campholsäure, allerdings in Form ihres Chlorids, schon bei 100° leicht mit Brom reagiert, obwohl sie sicher keinen  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff besitzt (I). Es lag also die Möglichkeit eines anormalen Bromierungsverlaufs auch bei der Iso-campholsäure vor.

Wir haben zunächst die Bromierung der Campholsäure studiert und liessen uns dabei von der Annahme leiten, dass das  $\gamma$ -ständige tertiäre Wasserstoff-Atom gegen Brom ausgetauscht wird. In dieser Annahme wurden wir bestärkt durch eine Bemerkung

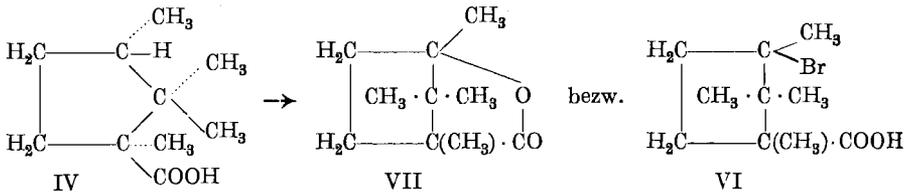
<sup>1)</sup> *Mahla* und *Tiemann*, B. **28**, 2153 (1895).

<sup>2)</sup> Bl. [3] **19**, 352 (1898).

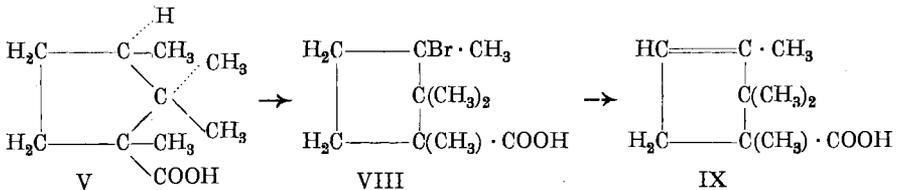
<sup>3)</sup> Nach freundlicher privater Mitteilung war diese Beobachtung auch im Basler Institut schon gemacht worden.

kung *Kachler's*<sup>1)</sup>, der durch Erhitzen von Campholsäure mit feuchtem Brom im Druckrohr unter anderem Camphansäure erhielt. Sowohl die freie Campholsäure wie ihr Chlorid haben wir nach *Volhard-Zelinsky* der Behandlung mit Brom unterworfen, bis zu 5 Stdn. auf siedendem Wasserbad digeriert und in absolutem Alkohol aufgenommen. Aus den Reaktionsprodukten waren trotz sorgfältigsten Arbeitens keine einheitlichen Fraktionen zu isolieren (Sdp.<sub>2</sub> 65–75° bzw. Sdp.<sub>4</sub> 62–84°); sie enthielten ausserdem viel zu wenig Brom (4,08 bzw. 5,46%; ber. für C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Br 28,8%).

Wenn man aus diesen Teilergebnissen auch keine weitgehenden Schlüsse ziehen darf, so zeigen sie doch, dass sich die Campholsäure in diesem Falle regelwidrig verhält, da sie als tertiäre Carbonsäure überhaupt nicht mit Brom reagieren sollte. Ebenso ist auch bei Iso-campholsäure ein anormaler Verlauf der *Volhard-Zelinsky'schen* Reaktion denkbar. Dies hat uns zu folgender vorläufigen Deutung der Versuche von *Rupe* und *Briellmann* und der oben mitgeteilten Tatsachen geführt: Wir wollen einstweilen an der Stereo-isomerie von Camphol- und Iso-campholsäure festhalten und nehmen für die Campholsäure trans-Stellung von Methyl- und Carboxylgruppe an<sup>2)</sup>:



für die Iso-campholsäure cis-Stellung (V). Die Bromierung kann dann bei der Campholsäure zu einem Gemenge von  $\gamma$ -Brom-campholsäure (VI) und dem voraussichtlich leicht entstehenden Laktone (VII) führen, bei der Iso-campholsäure aber zu einer gebromten Verbindung VIII, die wegen der Abneigung gegen die trans-Lactonbildung natürlich beständig sein und Bromwasserstoff nur unter dem Einfluss von Alkali und unter Bildung der Tetra-methyl-cyclopenten-carbonsäure IX abgeben wird<sup>3)</sup>:



Formel IX entspricht wegen ihres Asymmetrie-zentrums auch der Tatsache, dass diese Säure in optisch aktiver Form aufzutreten vermag<sup>4)</sup> und lässt den Übergang in eine Keto-di-carbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> beim oxydativen Abbau ohne weiteres verständlich erscheinen.

Die hier wiedergegebene Auffassung vermeidet zwei offensichtliche Schwächen der *Blanc'schen* Iso-campholsäure-Formel: die gezwungene Annahme der intramolekularen Verschiebung einer Methylgruppe von C-Atom 1 nach C-Atom 3 und die zu geringe

<sup>1)</sup> A. 162, 264 (1872).

<sup>2)</sup> Die Aufspaltung von Campholid zu Brom-campholsäure kann nicht als Beweis für die cis-Stellung angesehen werden, da sie mit Eisessig-Bromwasserstoff(!) durchgeführt wird.

<sup>3)</sup> Vgl. die analogen Verhältnisse bei den beiden Camphonsäuren: *J. Brett*, J. pr. [2] 84, 786 (1911) und *A. Amann*, Diss. Techn. Hochschule Aachen 1913.

<sup>4)</sup> *Rupe* und *Briellmann*, l. c. S. 777.

Aziditäts-Zunahme gegenüber Campholsäure<sup>1)</sup>. Erfahrungsgemäss unterscheiden sich sekundäre und tertiäre Carbonsäuren ganz erheblich in ihren Dissociationskonstanten<sup>2)</sup>.

Eine definitive Lösung des behandelten Problems wird aber nur durch den weiteren analytischen Abbau der Tetramethyl-cyclopenten-carbonsäure möglich sein, der von *Rupe* und *Briellmann* in so aussichtsvoller Weise begonnen wurde.

*Aachen*, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

## Messungen mit einem Absorptiometer objektiver Bestimmungsart

von **Walter Tschudi**.

(17. VIII. 27.)

Die in der wissenschaftlichen und technischen Chemie zu quantitativen Analysen benutzten Kolorimeter sind vorwiegend von subjektiver (okularer) Bestimmungsart. Es hat nun die *Instrumentenfabrik Kipp & Zonen* in *Delft* (Holland) ein Nephelo- und Absorptiometer nach *Dr. W. J. H. Moll* in den Handel gebracht, das eine objektive Bestimmung durch Thermosäulen erlaubt. Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass eine konstante Lichtquelle zwischen zwei gleichen, hochempfindlichen Vakuumthermosäulen aufgestellt wird, deren Thermokraftverhältnis mittelst eines in 100 Teile (also in %) geteilten Kompensationsapparates und eines hochempfindlichen Spiegelgalvanometers gemessen wird. Zwischen Lichtquelle und Thermosäule befinden sich gleich grosse Küvetten zur Aufnahme der zu vergleichenden Flüssigkeiten. Absorbieren beide gleich stark, so wird bei richtiger Lage der Thermosäulen und deren vollständiger Gegeneinanderschaltung (Einstellung des Kompensationsapparates auf 100) das Galvanometer keinen Ausschlag zeigen. Absorbiert aber die eine Lösung infolge höherer Farbigkeit oder Trübung mehr als die andere, so wird ein Ausschlag beobachtet, den man durch Reduktion des Stromes wieder kompensieren kann. Die hiezu notwendige, auf 1% einstellbare Veränderung des Widerstandes gibt die prozentual verringerte elektromotorische Kraft der Thermosäule direkt an. Diese ist aber dem Intensitätsunterschiede der auf die Thermosäulen fallenden Strahlung proportional und somit ein exaktes Mass für die Absorption.

Die Wirksamkeit dieser Methode hängt vollständig von der Güte der Thermosäulen und der Empfindlichkeit des Galvanometers ab.

<sup>1)</sup> Vgl. die Leitfähigkeitsmessungen der Natrium-Salze beider Säuren. *P. Lipp*, l. c., S. 1891.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *Kauffmann*, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, 1920, S. 336, oder den Aziditäts-Unterschied der beiden Carboxylgruppen in der Camphersäure: *Ostwald*, Z. physikal. Ch. **3**, 402; *Walden*, B. **23**, 1700 (1896); *Smith*, Z. physikal. Ch. **25**, 252 (1898); *Chandler*, Am. Soc. **30**, 713 (1908).

Geeignete Instrumente dieser Art sind von *W. J. H. Moll*<sup>1)</sup> konstruiert worden. Die Einstellung seiner Vakuumthermosäulen erfolgt innert kurzer Zeit (ca. 2—3 Sek.). Auch sein sehr empfindliches Galvanometer stellt sich bei richtiger Dämpfung in einigen Sekunden aperiodisch ein, was eine bequeme Ablesung gestattet. Der Feldmagnet wird in Form eines Elektromagneten ausgeführt und erlaubt dadurch eine Regulierung der Empfindlichkeit. Der Ausschlag bei nur 400 mm Skalenabstand betrug bei einer Stromstärke des Elektromagneten von

0,1 Amp.	0,26 mm	pro	Mikrovolt
0,2 „	0,39 mm	„	„
0,3 „	0,54 mm	„	„
0,4 „	0,69 mm	„	„
0,5 „	0,85 mm	„	„
0,6 „	1,01 mm	„	„
0,7 „	1,17 mm	„	„
0,8 „	1,33 mm	„	„
0,9 „	1,49 mm	„	„
1,0 „	1,66 mm	„	„

Da der innere Widerstand des Instrumentes ca. 45 Ohm beträgt, ist also seine Empfindlichkeit (1 mm Ausschlag bei 1000 mm Skalenabstand) ca.  $5 \cdot 10^{-9}$  Amp.

Es empfiehlt sich, bei der Ausführung von Messungen mit dem Absorptiometer eine Shuntumschaltung zu benutzen, wodurch das sehr empfindliche Galvanometer vor Überlastungen geschützt und zudem eine starke Dämpfung erreicht werden kann.

Die Empfindlichkeit der Apparatur bei der Bestimmung wässriger Lösungen ergab folgendes Resultat. Die Tröge  $4 \times 4 \times 1$  cm wurden mit Wasser gefüllt und die Thermokräfte kompensiert. Eine 1-proz. Veränderung der Thermokraft einer Thermosäule bewirkte dann einen Ausschlag von ca. 15 mm (bei nur 400 mm Skalenabstand und 0,6 Amp. Feldmagnetstromstärke). Es können somit die 0,1% sicher bestimmt werden.

Durch die symmetrische Anordnung sollte es möglich sein, eine unbekannte Lösung direkt mit einer bekannten (Standard-) Lösung zu vergleichen, wie dies bei den gewöhnlichen Kolorimetern üblich ist. Eine genauere Prüfung ergab aber, dass es schwierig ist, eine strenge Symmetrie der Apparatur zu erreichen. Die auftretende physikalische Asymmetrie bei geometrischer Symmetrie der Bestandteile ist bedingt durch: 1. verschiedene Empfindlichkeit der beiden Thermolemente; 2. verschiedene Absorption der Strahlung in Linsen, Glaströgen etc.; 3. schwierig herzustellender symmetrischer Strahlengang (Abblendung und Zentrierung).

Genauere Messungen sind aber durch Substitution der zu untersuchenden Lösungen möglich, wobei alle anderen Versuchsbedingungen genau konstant gehalten werden müssen. Auf diese Weise werden die

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [6] 50, 618, 624 (1925).

durch die Asymmetrie der Apparatur bedingten Fehler vollständig eliminiert. Es könnte in diesem Falle die eine Thermosäule durch eine konstante Spannungsquelle ersetzt werden, wobei allerdings eine ebenso konstante Strahlungsquelle notwendig würde. Es sei hier bemerkt, dass auch bei den gewöhnlichen Kolorimetern oft eine ähnliche Asymmetrie zu beobachten ist, da es nicht immer möglich ist, eine vollständige, geometrische und physikalische Symmetrie zu erlangen. Auf dem Prinzip der diese Apparatenfehler vermeidenden Substitutionsmethode beruht das von *A. L. Bernoulli*<sup>1)</sup> konstruierte Kolorimeter mit subjektiver Bestimmungsart. Seine sehr praktische Form und hohe Präzision dürfte ihm eine rasche Verbreitung sichern.

Bei der Substitution ist darauf zu achten, dass auch die verwendeten Glasgefäße dieselbe Absorption aufweisen. Es können sich ganz bedeutende Differenzen zeigen; so hatte der eine der  $4 \times 4 \times 1$  cm Tröge eine Absorption von 20,8%, der andere eine solche von 31,5%! Weiterhin muss dann auch die Schichtdicke genau dieselbe sein. Am sichersten ist es, stets denselben Trog zu verwenden, was aber wegen des Spülens nur bei genügenden Substanzmengen möglich ist. Diese Nachteile sind bei dem schon oben erwähnten Kolorimeter nach *A. L. Bernoulli* vermieden, da selbst beliebige, auch undurchsichtige Gefäße verwendet werden können.

Die objektive Bestimmung mit Thermosäulen erlaubt, im Gegensatz zu allen optischen Kolorimetern, auch Absorptionen farbloser Lösungen zu messen; so zeigte eine 1 cm dicke Schicht von

Wasser dest. . . . .	56,4%	Absorption
Alkohol abs. . . . .	48,5%	„
Äther . . . . .	30,5%	„
Ammoniaklösung, ca. 2-n. . . . .	56,3%	„

Bei gefärbten Lösungen wurden (verglichen mit reinem Wasser: 100%) folgende Werte gemessen:

1. Kupfersulfat:

0,0005-n.	99,2%	somit	0,8%	Absorption ( $k' = 16,1$ )	
0,001-n.	98,4%	„	1,6%	„	16,1
0,002-n.	96,9%	„	3,1%	„	15,8
0,005-n.	92,5%	„	7,5%	„	15,6
0,01-n.	85,6%	„	14,4%	„	15,5

2. Cupri-tetrammin-sulfat:

0,0001-n.	99,6%	somit	0,4%	Absorption ( $k' = 40,1$ )	
0,0005-n.	98,3%	„	1,7%	„	34,3
0,001-n.	96,7%	„	3,3%	„	33,5
0,002-n.	94,2%	„	5,8%	„	29,9
0,005-n.	88,0%	„	12,0%	„	25,6
0,01-n.	79,1%	„	20,9%	„	23,4

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 827 (1926).

3. Kaliumchromat:

0,0001-n.	99,7%	somit	0,3%	Absorption ( $k' = 30,1$ )	
0,001-n.	99,0%	„	1,0%	„	10,0
0,01-n.	98,2%	„	1,8%	„	1,8
0,1-n.	97,4%	„	2,6%	„	0,3

4. Kaliumpermanganat:

0,00001-n.	99,6%	somit	0,4%	Absorption ( $k' = 401$ )	
0,0001-n.	97,2%	„	2,8%	„	284
0,0002-n.	95,2%	„	4,8%	„	246
0,0005-n.	91,6%	„	8,4%	„	176
0,001-n.	88,4%	„	11,6%	„	123
0,002-n.	84,2%	„	15,8%	„	86
0,01-n.	74,5%	„	25,5%	„	29

5. Malachitgrün:

0,001 mgr pro $\text{cm}^3$	98,2%	somit	1,8%	Absorption ( $k'$ pro mgr = 18,2)	
0,002 mgr „ „	96,7%	„	3,3%	„	16,8
0,005 mgr „ „	93,4%	„	6,6%	„	13,6
0,01 mgr „ „	90,1%	„	9,9%	„	10,4
0,1 mgr „ „	80,8%	„	19,2%	„	2,1

Hervorgehoben sei die geringe Absorption der Chromationen, die auch bei der subjektiven Bestimmung Schwierigkeiten bereiten. Es dürfte sich empfehlen, bei den gelb gefärbten Lösungen, die ja eine prozentual geringere Absorption einer namentlich gelbes Licht aus-sendenden Lichtquelle bedingen, Filter zu verwenden. In den meisten Fällen werden Filter von komplementärer Farbe vorteilhaft sein, weil sie gerade diejenigen Strahlen durchlassen, die von der zu untersuchenden Lösung stark absorbiert werden.

Vergleicht man die zu untersuchenden Lösungen, statt mit reinem Wasser, mit einer bekannten Lösung, so müssen dieselben Absorptions-werte resultieren, wie sie sich aus den mit reinem Wasser erhaltenen Werten berechnen lassen. Es werden ja die absoluten Grössen der Thermokräfte nicht geändert, nur ihre prozentualen Verminderungen werden andere. So fand ich z. B. bei Kaliumpermanganatlösungen folgende Werte:

I) verglichen mit Wasser für:

Wasser dest.. . . . .	100,0%
0,0001-n. . . . .	97,2%
0,0002-n. . . . .	95,2%
0,0005-n. . . . .	91,5%
0,001-n. . . . .	88,2%
0,002-n. . . . .	84,2%

II) verglichen mit 0,0001-n. Lösung für:

0,0001-n. . . . .	100,0%
0,0002-n. . . . .	97,9%
0,0005-n. . . . .	94,1%
0,001-n. . . . .	90,6%
0,002-n. . . . .	86,6%

III) verglichen mit 0,0002-n. Lösung für:

0,0002-n. . . . .	100,0%
0,0005-n. . . . .	96,1%
0,001-n. . . . .	92,6%
0,002-n. . . . .	88,4%

IV) verglichen mit 0,0005-n. Lösung für:

0,0005-n. . . . .	100,0%
0,001-n. . . . .	96,4%
0,002-n. . . . .	92,0%

Für II) ergeben sich aus I) umgerechnet die Werte:

0,0001-n. . . . .	100,0%
0,0002-n. . . . .	97,9%
0,0005-n. . . . .	94,1%
0,001-n. . . . .	90,7%
0,002-n. . . . .	86,6%

Für III) ergeben sich aus

	I)	resp. II)
0,0002-n. . . . .	100,0%	100,0%
0,0005-n. . . . .	96,1%	96,1%
0,001-n. . . . .	92,6%	92,5%
0,002-n. . . . .	88,4%	88,5%

Für IV) ergeben sich aus

	I)	II)	III)
0,0005-n. . . . .	100,0%	100,0%	100,0%
0,001-n. . . . .	96,4%	96,3%	96,4%
0,002-n. . . . .	92,0%	92,0%	92,0%

Die an den verschiedenen Lösungen ausgeführten Messungen ergeben, dass (für nicht homogenes Licht) das Beer'sche Absorptionsgesetz, je nach der Natur der untersuchten Substanz, mehr oder weniger versagt. Aus der Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot d}$$

wobei  $J_0$  resp.  $J$  die Lichtintensität vor, resp. nach dem Passieren der Lösung von der Schichtdicke  $d$ , der Konzentration  $c$  und der Absorptionskonstanten  $k$  bedeuten, ergibt sich

$$\ln J_0/J = k \cdot c \cdot d$$

oder weil  $d$  konstant (= 1 cm)

$$\ln J_0 - \ln J = k' c,$$

woraus

$$k' = \frac{\ln J_0 - \ln J}{c}$$

Die jeweiligen aus  $J$  (in %, wobei  $J_0 = 100\%$ ) und  $c$  (in Mol, resp. gr pro Liter) berechneten Werte für  $k'$  (und damit auch  $k$ ) sind obiger Zusammenstellung der prozentualen Absorptionswerte beigelegt. Alle untersuchten Lösungen zeigen bei zunehmender Konzentration deutliche Abnahme der Absorptionskonstanten; sie ist bei Kupfersulfat am geringsten. Da die Konstante  $k$  von  $c$  abhängig ist, lässt sich die einfache Berechnung der Konzentration aus der relativen Absorption (nach der Gleichung

$$c = \frac{\ln J_0 - \ln J}{k}$$

nicht durchführen. Zu analytischen Zwecken sind daher Tabellen oder Kurven mittelst Lösungen bekannten Gehaltes aufzustellen, aus denen

der Gehalt einer unbekanntenen Lösung durch einfache Bestimmung der prozentualen Absorption ermittelt werden kann.

Mit dem objektiven Absorptiometer nach *Moll* lassen sich auch interessante Untersuchungen im Gebiete der Kolloidchemie vornehmen. Da die Absorption und Diffusion des Lichtes durch die Grösse der Kolloidteilchen beeinflusst wird, ist eine Bestimmung der Stoffmenge in kolloiden Lösungen durch Absorptionsmessungen nicht direkt durchführbar. Zwei Messreihen bei verschieden hergestellten und verdünnten Silberchlorid-, „lösungen“ ergaben folgende Werte für:

Wasser dest.	100,0%	Wasser dest.	100,0%
0,000005-n.	99,4%		
0,00001-n.	98,9%	0,00001-n.	99,0%
0,00002-n.	97,8%		
0,00005-n.	94,8%	0,00005-n.	96,4%
0,0001-n.	90,1%	0,0001-n.	92,5%
0,0005-n. schon deutliche Sedimentation!		0,0005-n. ca.	63 %

Speziell für eine 0,00005-n. Silberchlorid-, „lösung“ wurden folgende Herstellungsarten gewählt und zugleich die zeitliche Veränderung derselben beobachtet:

A) 10 cm <sup>3</sup> 0,001-n. AgNO <sub>3</sub> +5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl+185 cm <sup>3</sup> Wasser	
B) 10 cm <sup>3</sup> 0,001-n. AgNO <sub>3</sub> +185 cm <sup>3</sup> Wasser+5 cm <sup>3</sup> 2-n. HCl	
C) 10 cm <sup>3</sup> 0,001-n. AgNO <sub>3</sub> +10 cm <sup>3</sup> n. BaCl <sub>2</sub> +180 cm <sup>3</sup> Wasser	
D) 10 cm <sup>3</sup> 0,001-n. AgNO <sub>3</sub> +180 cm <sup>3</sup> Wasser+10 cm <sup>3</sup> n. BaCl <sub>2</sub>	
<b>A)</b> (Wasser dest. 100,0%)	<b>C)</b> (Wasser dest. 100,0%)
nach 10 Min. 95,9%	nach 7 Min. 94,8%
nach 1 Std. 30 Min. 95,1%	nach 10 Min. 94,6%
<b>B)</b> (Wasser dest. 100,0%)	nach 20 Min. 94,3%
nach 10 Min. 99,2%	nach 30 Min. 94,1%
nach 14 Min. 99,0%	nach 1 Std. 30 Min. 93,6%
nach 30 Min. 98,3%	<b>D)</b> (Wasser dest. 100,0%)
nach 40 Min. 97,6%	nach 10 Min. 96,1%
nach 1 Std. 97,0%	nach 12 Min. 96,0%
nach 1 Std. 30 Min. 96,5%	nach 30 Min. 95,3%
nach 1 Std. 45 Min. 96,3%	nach 45 Min. 94,9%
nach 2 Std. 96,0%	

Bei allen (A bis D) war nach 15 Stunden eine teilweise Sedimentation zu beobachten. Aus den Beobachtungsdaten lässt sich schliessen, dass Vergrösserung der Silberchloridteilchen eine Zunahme der „Absorption“ bedingt. Damit könnte man bei bekannter Stoffmenge Rückschlüsse auf den Dispersionsgrad des Kolloides ziehen.

Basel, Physikal.-chemische Anstalt der Universität, 5. Juli 1927.

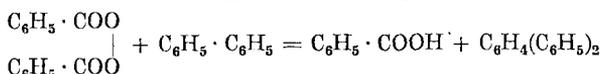
## Über den Reaktionsmechanismus der pyrogenen Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd

von Hans Erlenmeyer.

(17. VIII. 27.)

Bei der pyrogenen Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd<sup>1)</sup> entsteht, neben Diphenyl als Hauptreaktionsprodukt, stets eine nicht unerhebliche Menge von Benzoesäure. Die Bildung dieser Benzoesäure könnte auf Grund der bisherigen Erfahrungen zwei verschiedenen, theoretisch denkbaren Reaktionen zugeschrieben werden.

1. In Analogie zu dem von *H. Gelissen* und *P. Hermans*<sup>2)</sup> bei zahlreichen Umsetzungen von Peroxyden gewonnenen R. H-Schema liesse sich die Entstehung formulieren als eine Folgereaktion von unzersetzten Peroxydmolekeln mit schon gebildetem Diphenyl nach der Gleichung:



*Gelissen*<sup>3)</sup> selbst weist auf diese Reaktion bei der pyrogenen Zersetzung des Di-benzoyl-peroxyds hin.

2. In zweiter Linie wäre daran zu denken, dass ein Teil des Di-benzoyl-peroxyds einfach in Benzoesäure-anhydrid und Sauerstoff zerfällt, wodurch bei Gegenwart von Wasser die Möglichkeit zur Bildung von Benzoesäure gegeben ist. Die Herkunft des Wassers bei völlig trockenen Präparaten bleibt dabei noch besonders zu deuten. Der Zerfall der Peroxydmolekel in Anhydrid und Sauerstoff als eine normale Reaktion wurde schon von verschiedenen Autoren<sup>4)</sup> erörtert.

Die hier zu berichtenden Versuche zielen darauf hin, zwischen diesen beiden denkbaren Reaktionsweisen einen experimentellen Entscheid herbeizuführen. Eine solche Möglichkeit erwuchs aus folgender Überlegung.

Nach der Anschauung 1. muss Benzoesäure aus einer sekundären Reaktion zwischen unveränderten Peroxydmolekeln und dem schon gebildeten Reaktionsprodukt Diphenyl hervorgehen und es müsste möglich sein, den Umfang der Bildung von Benzoesäure zu vermindern, wenn es gelang, die Bedingung für diese Sekundärreaktion ungünstig zu gestalten.

Dispergiert man nun Di-benzoyl-peroxyd in einem feinkörnigen, festen, neutralen Stoff, so erzeugt man bei Anwendung verschiedener Grade der Dispersion verschiedene Zersetzungsbedingungen des Di-

<sup>1)</sup> *F. Fichter* und *Albert Fritsch*, *Helv.* **6**, 329 (1923).

<sup>2)</sup> *B.* **58**, 287 (1925); **59**, 662 (1926).

<sup>3)</sup> *Diss. Delft* 1925, S. 55; s. a. *Diss. Reijnhart*, *Delft* 1926, S. 199.

<sup>4)</sup> *Nef*, *A.* **298**, 285 (1897); *Lüdecke*, *Seifensieder-Ztg.*, **38**, 329 (1908).

benzoyl-peroxyds. Verschieden sind sie in dem Sinne, dass bei unendlich feiner Dispersion jede Peroxydmolekel isoliert zur Zersetzung käme unter Vermeidung aller Folgereaktionen.

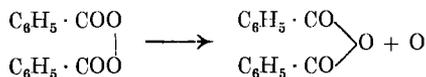
Diese Folgereaktionen würde man in Anbetracht des heftigen explosionsartigen Zerfalls sich wohl so vorzustellen haben, dass die Zersetzung sich zum Teil durch die thermische Bewegung der entstandenen Reaktionsprodukte Diphenyl und Kohlendioxyd fortpflanzt und so Diphenyl- und Peroxydmolekeln im vermuteten Sinne miteinander reagieren können. Anderen Peroxydmolekeln wird die zum Zerfall nötige Energie durch den Zusammenstoss mit Molekeln von Kohlendioxyd oder mit solchen von Luft zugeführt, soweit nicht eine rein physikalische Wärmeleitung zu dem entscheidenden Zersetzungspunkt führt. Wächst durch Erhöhung des Dispersitätsgrades die durchschnittliche Entfernung zwischen den Peroxydmolekeln, so findet insofern zwischen den durch Stoss anregenden verschiedenen Molekeln eine Auswahl statt, als einmal der Zersetzungspunkt des Di-benzoyl-peroxyds tiefer liegt als der Kondensationspunkt des Diphenyls, und sodann die Effusionsgeschwindigkeit der Gase mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Es sollte demnach mit steigendem Dispersitätsgrad immer seltener, auf keinen Fall häufiger, der Zusammenstoss von Diphenylmolekeln mit Peroxydmolekeln stattfinden, oder, was das gleiche bedeutet, die Benzoessäurebildung abnehmen.

Bei Versuchen, die mit feinstem Carborundum als Dispersionsmittel durchgeführt wurden, liess sich nun feststellen, dass mit steigendem Dispersitätsgrad des Di-benzoyl-peroxyds keine Verminderung, sondern im Gegenteil eine Vermehrung der Benzoessäurebildung eintritt. Diese Tatsache lässt sich nicht mit der Anwendung des R. H-Schemas auf die pyrogene Zersetzungsweise des Di-benzoyl-peroxyds in Einklang bringen, und führt somit direkt auf die Annahme, die entstandene Benzoessäure entstamme der Reaktion (2).

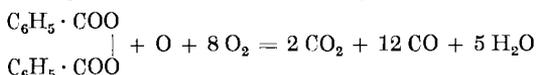
Ein weiterer Anhaltspunkt hierfür, dass in der Tat ein Teil des Di-benzoyl-peroxyds unter Sauerstoffabgabe zerfällt und, was wichtig war, eine Erklärung dafür, woher bei völlig wasserfreien Präparaten das für die Benzoessäurebildung nötige Wasser herkommt, konnte gefunden werden durch die Untersuchung der bei der Explosion von Di-benzoyl-peroxyd entstehenden und verbrauchten Gase.

Folgende bislang übersehene Tatsachen liessen sich dabei feststellen. Zersetzt man reines Di-benzoyl-peroxyd in einer mit Luft gefüllten, verschlossenen Bombe aus Phosphorbronze und untersucht die Explosionsgase, so findet man, dass sämtlicher Sauerstoff der Luft in der Bombe sich an der Explosionsreaktion beteiligt und dass dafür eine entsprechende Menge von Kohlenoxyd gebildet wird. Füllt man die Bronzebombe von vornherein mit Kohlendioxyd, so entstehen gasförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Im Zusammenhang mit den vorhergehend erwähnten Versuchen lässt sich aus diesen Tatsachen folgendes Reaktionsbild gewinnen. Zu Beginn der Zersetzung zerfällt unter dem direkten physikalischen Einfluss der Wärme ein Teil der Peroxydmolekeln nach der Gleichung



Der freiwerdende aktive Sauerstoff wirkt oxydierend auf andere Molekeln, die durch diesen Eingriff zum völligen oxydativen Abbau geführt werden, der dann unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffs in der Bildung von Kohlenoxyd und Wasser vor sich geht etwa nach der Gleichung:



In dieser Reaktion ist insbesondere der rätselhafte Ursprung des Wassers für die Benzoessäurebildung aus dem Anhydrid zu suchen. Die weitere Zersetzung des Di-benzoyl-peroxyds wird sich alsdann unter dem Einfluss der durch diese Verbrennungsreaktionen freigewordenen Wärme um ein Bedeutendes heftiger vollziehen und dabei dann ein Zerfall der Molekel analog zur *Kolbe'schen* Reaktion



stattfinden.

Wird durch Dispergieren des Peroxyds in einem neutralen Medium der geschilderten lokalen Überhitzung vorgebeugt, so tritt, wie die Versuche gezeigt haben, die zur Benzoessäure führende Reaktion 2 stärker hervor. Dass bei einer Dispergierung des Peroxyds in einem Lösungsmittel, wie *H. Gelissen* und *P. Hermans* in so zahlreichen ausgezeichneten Untersuchungen gezeigt haben, der Verlauf der Reaktion dem R. H-Schema entspricht, mag vielleicht damit zusammenhängen, dass in einer Lösung nicht mehr die einfachen Molekeln des Peroxyds zur Reaktion gelangen, sondern solvatisierte Molekeln, wobei dann das Lösungsmittel ganz anders in die Reaktion der zum Zerfall angeregten Peroxydmolekeln hineinspielt.

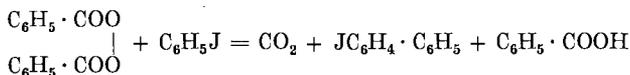
Uns interessierte nach diesen Erfahrungen noch insbesondere die Erklärung der seinerzeit<sup>1)</sup> von uns studierten Reaktion von Di-benzoyl-peroxyd mit Jod. Auch hier liess sich stets aus dem Reaktionsprodukt auch bei Verwendung völlig wasserfreier Präparate eine recht erhebliche Menge von Benzoessäure neben Jodbenzol isolieren, ohne dass ein Hinweis für den Ursprung der Säure gewonnen werden konnte. *Wieland* und *Fischer*<sup>2)</sup>, die diese Reaktion zuerst ausgeführt haben, fanden auf 1,16 gr Jodbenzol 0,68 gr Benzoessäure. *Reijnhart*<sup>3)</sup> glaubt

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 819 (1926).

<sup>2)</sup> A. **446**, 61 (1925).

<sup>3)</sup> R. **46**, 70 (1927).

nun, dass eine dem R. H-Schema folgende Reaktion zwischen Jodbenzol und Peroxyd



zu Joddiphenyl und Benzoesäure führt.

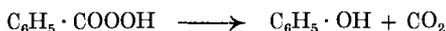
Wir waren in unseren Versuchen bemüht, das nach dieser Gleichung in einer zur Benzoesäure äquivalenten Menge zu erwartende Joddiphenyl zu fassen, jedoch ohne Erfolg. Vielmehr liess sich zeigen, dass bei der Aufarbeitung von 26 gr Reaktionsrückstand die nicht zu identifizierende Menge des Reaktionsproduktes nur 1,5 gr betrug, neben 14,2 gr Jodbenzol, 7,5 gr Benzoesäure und 2,8 gr Diphenyl, während die zu 7,5 gr Benzoesäure äquivalente Menge Joddiphenyl nicht weniger als 17,2 gr betragen müsste.

Demnach scheint auch für diesen Fall das R. H-Schema keine Gültigkeit zu besitzen, sondern die Benzoesäure einer gleichen Reaktion ihre Entstehung zu verdanken, wie sie für die Zersetzung des Di-benzoylperoxyds alleine nach den berichteten Experimenten wahrscheinlich ist.

Erwähnt sei noch, dass es organische Derivate des Wasserstoffperoxyds gibt, die nur unter Sauerstoffabgabe zerfallen und keinerlei Kolbe'sche Reaktion geben. Ein solcher Stoff ist, wie Versuche von A. Labhardt<sup>1)</sup> und von mir gezeigt haben, die Benzoeperensäure, die bei der Zersetzung unter den verschiedensten Bedingungen mit heftiger Explosion stets nur Benzoesäure ergab nach der Gleichung



Phenol, das hätte entstehen sollen nach der Gleichung



liess sich in keinem Fall nachweisen.

### Experimenteller Teil.

Das Di-benzoylperoxyd wurde gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol.

0,2777 gr verbrauchten 22,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Das Peroxyd ist demnach 99,3-proz.

#### Versuche mit Carborundum.

Feinstes Carborundum wurde im Porzellantiegel bis zur schwachen Rotglut erwärmt, nach dem Abkühlen zuerst mit Salzsäure mehrmals ausgelaugt, dann nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und noch einmal erwärmt. Ein Ätherextrakt muss völlig farblos bleiben. Mit dem so gereinigten Carborundum wurden Probeversuche angestellt, derart, dass eine abgewogene Menge fein pulverisierter Benzoesäure damit vermischt und in einem Kolben bis zum Schmelzen der Benzoe-

<sup>1)</sup> A. Labhardt, Diss. Basel 1925.

säure erwärmt wurde. Nach der Extraktion im *Soxhlet*-Apparat mit Äther wurde die Benzoesäure titrimetrisch mit Phenolphtholein als Indikator bestimmt.

- I. 20 gr Carborundum, 1,00 gr Benzoesäure verbrauchten 32,6 cm<sup>3</sup> 0,25-n. NaOH, entsprechend 99,43% der angewandten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH.
- II. 150 gr Carborundum, 1,00 gr Benzoesäure verbrauchten 32,7 cm<sup>3</sup> 0,25-n. NaOH, entsprechend 99,73% der angewandten Benzoesäure.

Die Versuche zeigen, dass keine nennenswerten Verluste an Benzoesäure eintreten<sup>1)</sup>.

Die Hauptversuche, bei denen Di-benzoyl-peroxyd mit Carborundum gemischt zur Zersetzung gelangte, wurden in einem Rundkolben (600 cm<sup>3</sup>) vorgenommen, der in ein Paraffinbad tauchte und oben mit einem 450 mm langen Rückflusskühler (7 mm Weite) verschlossen war. Das in den Kolben ragende Kühlerende war mit einem *Bunsen*-Ventil versehen, wodurch der bei der Zersetzung auftretende Überdruck sich langsam ausglich, und so der zum Teil sublimierenden Benzoesäure Zeit gegeben wird, sich an den kühleren Teilen des Kolbens abzusetzen.

Ein möglichst verschiedener Dispersitätsgrad des Di-benzoyl-peroxyds in je zwei Versuchen wurde zunächst einmal erreicht durch Anwendung verschiedener Mengen von Carborundum auf die gleiche Menge Peroxyd, und sodann wurde einerseits (I.) das Di-benzoyl-peroxyd in Form kleiner Krystalle mit dem Carborundum durch ein Sieb getrieben und dadurch verteilt, während anderseits (II.) eine wasserfreie ätherische Lösung unter ständigem Schütteln über der grösseren Carborundummenge im Vakuum eingedunstet wurde. Hierdurch wurde die feinste Verteilung des Peroxyds auf dem Carborundum erzielt, wie die mikroskopische Analyse zeigte.

Die Zersetzung verlief im ersten Fall (I.) unter Verpuffung der kleinen Krystalle, während im zweiten Fall ganz langsam eine Verfärbung des Carborundums sich vom Rand her zur Mitte ausbreitete, so zugleich das Ende der durch Eintauchen in ein 180° warmes Paraffinbad bewirkten Zersetzung anzeigend. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgut in einem *Soxhlet*-Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert und die Benzoesäure in verdünnter alkoholischer Lösung titriert.

- I. 40 gr Carborundum, 1,00 gr Di-benzoyl-peroxyd (Kryst.)  
Verbrauch: 52,4 cm<sup>3</sup> 1/12-n. NaOH.
- II. 160 gr Carborundum, 1,00 gr Di-benzoyl-peroxyd (aus Äther)  
Verbrauch: 58,5 cm<sup>3</sup> 1/12-n. NaOH.
- III. 30 gr Carborundum, 1,00 gr Di-benzoyl-peroxyd (Kryst.)  
Verbrauch: 51,8 cm<sup>3</sup> 1/12-n. NaOH.
- IV. 200 gr Carborundum, 1,00 gr Di-benzoyl-peroxyd (aus Äther)  
Verbrauch 62,2 cm<sup>3</sup> 1/12-n. NaOH.

Jedesmal ergibt also die feinere Verteilung mehr Benzoesäure.

<sup>1)</sup> Entsprechende Versuche mit Kieselgur ergaben die Unbrauchbarkeit dieses Stoffes, da bis zu 20% Benzoesäure zurückgehalten wurden.

*Analyse der bei der Explosion von Di-benzoyl-peroxyd entstehenden Gase.*

I. 2 gr Di-benzoyl-peroxyd wurden in der von *Edwin Brunner*<sup>1)</sup> beschriebenen Bombe aus Phosphorbronze — mit zwei Ansätzen, die ein Durchspülen der Bombe mit Gas erlauben — zersetzt.

Gasvolumen der Bombe mit Ansätzen 37,2 cm<sup>3</sup>, entsprechend 7,7 cm<sup>3</sup> Sauerstoff bei Luftfüllung. Die Reaktionsgase wurden über verdünnter Kalilauge aufgefangen und die Bombe mit Kohlendioxyd nachgespült.

		Differenz
Volumen des Gases . . . . .	44,4 cm <sup>3</sup>	—
Brompipette . . . . .	44,4 „	0
Pyrogallolpipette . . . . .	44,0 „	0,4 <sup>2)</sup> cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>
Cuprochloridpipette . . . . .	37,8 „	6,2 cm <sup>3</sup> CO

Keine gesättigten Kohlenwasserstoffe.

II. 2 gr Di-benzoyl-peroxyd; die Phosphorbronzebombe wurde vor der Zersetzung bis zur völligen Vertreibung der Luft mit Kohlendioxyd durchspült. Die Reaktionsgase über verdünnter Kalilauge aufgefangen.

		Differenz
Volumen . . . . .	3,2 cm <sup>3</sup>	—
Brompipette . . . . .	0,4 cm <sup>3</sup>	2,8 cm <sup>3</sup> ungesättigter Kohlenwasserstoffe
Pyrogallolpipette . . . . .	0,4 cm <sup>3</sup>	—

Keine gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Bei Gegenwart von Luft entsteht also Kohlenoxyd, bei Ausschluss von Luft ungesättigte Kohlenwasserstoffe, und zwar ungefähr das halbe Volumen des Kohlenoxyds; es dürfte sich also um Acetylen oder Äthylen handeln.

*Reaktion von Di-benzoyl-peroxyd mit Jod.*

Die Reaktion wurde so vorgenommen, dass zu Jod, das sich in einem erwärmten Rundkolben befand, in kleinen Portionen Di-benzoyl-peroxyd durch einen aufgesetzten Rückflusskühler zugegeben wurde. Nach der Explosion und Entfärbung des Jods betrug der Rückstand 26,0 gr. Durch Destillation mit Wasserdampf konnten aus der alkalischen Lösung 14,2 gr Jodbenzol (Sdp. 188<sup>o</sup>) erhalten werden. Die alkalische Lösung wurde mit Äther extrahiert. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand, einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, ergab unter 18 mm eine Fraktion zwischen 170—240<sup>o</sup>, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sich als Diphenyl erwies, 2,8 gr (Smp. 71<sup>o</sup>). Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern Benzoessäure, 7,5 gr (Smp. 121<sup>o</sup>), ab. In den 26,0 gr Reaktionsprodukt waren somit enthalten

14,2 gr Jodbenzol
7,5 gr Benzoessäure
2,8 gr Diphenyl
24,5 gr

Unbekannt blieben also nur 1,5 gr.

<sup>1)</sup> Helv. 8, 651 (1925).

<sup>2)</sup> 0,4 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> aus dem Luftvolumen der Ansätze.

Bei einem anderen Versuch wog der Rückstand 23,5 gr; davon waren

12,5 gr	Jodbenzol
6,5 gr	Benzoessäure
1,8 gr	Diphenyl
20,8 gr	

somit blieben 2,7 gr unbekannt.

#### *Zersetzung von Benzoeperensäure.*

Die Darstellung der Benzoeperensäure wurde nach *Baeyer* und *Villiger*<sup>1)</sup> vorgenommen, aus Di-benzoyl-peroxyd und Natriumäthylat. Bei sorgfältiger Beseitigung des gleichzeitig entstehenden Benzoessäure-äthylesters durch Schütteln mit Äther lassen sich reine Präparate mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 80—97% erzielen.

0,2386 gr Subst. verbrauchten 33,4 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Ber. 34,58; Gehalt 96,58%.

Die Zersetzung wird in einer Stahlbombe vorgenommen und vollzieht sich unter heftiger Detonation. Die Explosionsgase enthalten nur Spuren von Kohlendioxyd.

2,4350 gr Persäure (96,58%)  
Ber. CO<sub>2</sub> 0,7500 gr  
Gef. „ 0,0006 gr

Der feste Explosionsrückstand erwies sich als reine Benzoessäure vom Smp. 121°. Weder für das Vorhandensein von Phenol, noch für das von Salicylsäure liess sich irgendein Anhaltspunkt finden.

#### Zusammenfassung.

1. Die bei der pyrogenen Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd auftretende Benzoessäure gab Veranlassung, die Zersetzung des Peroxyds gemischt mit einem indifferenten festen Stoff, Carborundum, bei verschiedenen Verdünnungsgraden zu untersuchen.

2. Es wurde gefunden, dass die Menge der entstehenden Benzoeperensäure wächst mit zunehmendem Dispersitätsgrad.

3. Die bei der Zersetzung von reinem Di-benzoyl-peroxyd in einer Bombe, erstens in Luft, zweitens in Kohlendioxyd, entstehenden und verbrauchten Gase werden untersucht, mit dem Ergebnis, dass bei der Explosion in Luft der Sauerstoff derselben verbraucht wird und Kohlendioxyd entsteht. Bei der Zersetzung in einer Kohlendioxydatmosphäre entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

4. Die Versuche werden so interpretiert, dass Di-benzoyl-peroxyd in zweierlei Weise Zersetzung erleiden kann; 1. unter Sauerstoff-enspaltung mit Bildung von Benzoessäure-anhydrid; 2. bei Überhitzung Zerfall im Sinne der *Kolbe*'schen Reaktion, Bildung von Diphenyl und Kohlendioxyd.

<sup>1)</sup> B. 33, 858, 1569 (1900).

5. Eine quantitative Untersuchung der Reaktionsprodukte von Di-benzoyl-peroxyd mit Jod ergab, dass auf keinen Fall eine der entstehenden Benzoesäuremenge äquivalente Menge von Joddiphenyl gebildet wird.

6. Benzoepersäure zerfällt beim Erwärmen unter Explosion in Benzoesäure und Sauerstoff.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

## Pufferstudien VI. Phasenuufferung

von **Karl Klinke**.

(18. VIII. 27.)

Die bisherige theoretische Behandlung der Pufferung, wie sie den in dieser Zeitschrift veröffentlichten Pufferstudien<sup>1)</sup> zugrunde liegt, beschränkte sich auf homogene Systeme. Die reagierenden Stoffe waren in wässriger Lösung vorhanden und ihre Konzentration veränderte sich nur innerhalb derselben Phase. Bereits in dem Aufsatz, der das Aluminiumhydroxyd betrifft<sup>2)</sup>, ist ein neues Problem angeschnitten: Die Pufferung eines Systems, das durch Phasenverschiebung puffert. In dem speziellen Falle ging das sehr schwer lösliche Aluminiumhydroxyd (Alucol) zum Teil in das leichter lösliche Aluminiumchlorid über. Die Wichtigkeit der Pufferung innerhalb einer Phase veranlasste eine Untersuchung auch der mehrphasischen Pufferwirkungen.

Einzelne Versuche der Analyse solcher Pufferungen liegen bereits vor. So ist von *Kugelmass*<sup>3)</sup> im Anschluss an seine Untersuchungen des Lösungszustandes des Calciumions im Blut die Pufferung der unlöslichen Calciumsalze: Calciumcarbonat und Tricalciumorthophosphat einer Untersuchung unterzogen worden. In allgemeinerer Form haben *Täufel* und *Wagner*<sup>4)</sup> die Wirkung eines Zusatzes von Hydroxylion auf das einfache System einer schwerlöslichen Säure als Bodenkörper im Lösungsgemisch mit ihrem löslichen Alkalisalz theoretisch behandelt. Die von ihnen verwandte Form der logarithmischen Ableitung gibt allerdings für diesen einfachsten Fall, der später mit einem experimentellen Beispiel belegt werden soll, recht übersichtliche Formeln. Der Überblick wird aber wesentlich erschwert, wenn kompliziertere

<sup>1)</sup> *Moser*, Helv. **9**, 414 (1926); **10**, 310, 319, 322 (1927); *Augsberger*, Helv. **9**, 823 (1926). Pufferstudien VII. *Leuthardt*, Kolloidchem. Beih. **25**, 1 (1927); Pufferstudien VIII. *Moser*, Kolloidchem. Beih. **25**, 69 (1927).

<sup>2)</sup> *Moser*, Helv. **10**, 310 (1927).

<sup>3)</sup> *Kugelmass*, Journ. biol. chem. **60**, 256 (1922).

<sup>4)</sup> *Täufel* und *Wagner*, Bioch. Z. **177**, 389 (1926).

Systeme — etwa das von ihnen ebenfalls abgeleitete Beispiel: Kohlensäure und Calciumsalze in Lösung, Calciumcarbonat als Bodenkörper — betrachtet werden. Um zu einigermaßen übersichtlichen Formeln zu gelangen, machen die Autoren die Annahme, dass die Hydrocarbonat- und die Carbonat-Konzentration gegenüber der Kohlensäure- und der Calciumion-Konzentration zu vernachlässigen sei. Dieser Fall dürfte aber in einer reellen Lösung schwer erreichbar sein. Ist nämlich die Kohlensäure-Konzentration in der Lösung bedeutend grösser als die der Hydrocarbonat-Ionen, so reagiert die Lösung stark sauer. (In 0,1-n. Lösungen von Kohlensäure beginnt die Ausfällung bei einem  $p_H$  von 5,2. Bei diesem  $p_H$  ist aber das Verhältnis  $H_2CO_3/HCO_3^- = 10$ , also wohl nicht mehr zu vernachlässigen; bei steigenden Konzentrationen wird die geforderte Beschränkung in noch saureren Gebieten erreicht.) Die von *Täufel* und *Wagner* aufgestellte Gleichung ist also nur in einem engen Bereich, der praktisch weit abliegt, gültig.

Die Gleichungen von *Kugelmass* leiden unter dem Nachteil, dass in seine Formeln für die Pufferung der unlöslichen Calciumsalze die Veränderung, welche die Lösung durch Ausfällung oder Auflösung von Anionen erfährt (und die in ungefähr der gleichen Grössenordnung liegt, wie die Veränderung der Kationen), nicht einbezogen ist. So stellen seine Gleichungen für die Pufferung von Calciumcarbonat und Tricalciumorthophosphat nur Annäherungen dar. Wie *Holt, La Mer* und *Chown*<sup>1)</sup> nachweisen konnten, entspricht der Verlauf der tatsächlichen Titrationskurve der Phosphorsäure bei der Neutralisation mit Calciumhydroxyd durchaus nicht dem Bilde, das sich *Kugelmass* an Hand seiner Puffergleichungen von ihr macht.

Im folgenden soll eine theoretische Ableitung der „Phasenpufferung“ (also der Pufferung im heterogenen System) gegeben werden, die eine allgemeine Lösung der in diesen Zusammenhang gehörigen Probleme ermöglicht. Einzelne experimentelle Belege sollen den Beweis für die Anwendbarkeit bringen.

#### *Allgemeine Formulierung der „Phasenpufferung“.*

Unter dem Begriff der „Phasenpufferung“ wird folgende Erscheinung verstanden: Setzt man zu der wässrigen Aufschwemmung eines schwerlöslichen Elektrolyten, die entweder mit einem Bodenkörper oder der Gasphase dieses Elektrolyten im Gleichgewicht steht (oder überhaupt zu einer gesättigten Lösung irgendeines Elektrolyten) eines der Ionen des Elektrolyten hinzu, so nimmt die Konzentration dieses Ions in der Lösung weniger zu, als der zugesetzten Menge entspricht. Ein Teil des zugeführten Ions geht nämlich in die andere Phase über und verschwindet hierdurch aus der Lösung. In allgemeinerer Fassung tritt eine Phasenpufferung auch auf, wenn das zugesetzte Ion nicht in

<sup>1)</sup> *Holt, La Mer* und *Chown*, Journ. biol. chem. **64**, 509 (1925).

dem fraglichen Elektrolyten vorhanden ist, aber mit einem der aus der festen Phase abgespaltenen Ionen reagiert; um ein Beispiel anzuführen: Wenn zu einer Aufschwemmung von Silberhydroxyd Wasserstoffionen zugesetzt werden.

Das Verhältnis von zugesetzter Menge zu der wirklichen Veränderung ist der mathematische Ausdruck der Pufferung.

Nicht erfasst werden mit dieser Pufferung die Oberflächenkräfte, die von der festen Phase ausgeübt werden, und die bei manchen festen Salzen, z. B. bei Tricalciumorthophosphat, eine erheblich grössere Rolle spielen als die Phasenpufferung.

Bei Aufstellung der Gleichungen sind absichtlich die Konzentrationszeichen ( $[ ]$ ) weggelassen; es soll damit angedeutet werden, dass die Formeln exakt nur für die aktiven Massen (*Debye* und *Hückel*), nicht für die stöchiometrischen Konzentrationen gelten.

### *Reine Phasenpufferung.*

Es sei die Lösung eines schwerlöslichen Salzes ab, etwa  $\text{AgCl}$ , betrachtet. Dieses Salz hat das Löslichkeitsprodukt  $[a][b] = L$ .

Um sofort in differentielle Betrachtungsweise überzugehen, sei mit  $da'$  der Zusatz an Ionen der Sorte a bezeichnet. Auf diesen Zusatz hin wird die wirkliche Veränderung der Konzentration an a Ionen da betragen: ein kleiner Teil, der zunächst  $dc$  genannt sei, verschwindet dadurch aus der Lösung, dass durch Einstellung des Löslichkeitsproduktes ab ausgefällt wird.

Es besteht also die Gleichung (1)

$$da' = da + dc \quad (1)$$

$dc$  muss nun gleich der Abnahme der Konzentration an b Ionen in der Lösung sein, da die Ausfällung nur im stöchiometrischen Verhältnis erfolgen kann,  $dc$  ist also identisch mit  $-db$ , so dass durch Einsetzen in obige Gleichung folgt:

$$da' = da - db \quad (2)$$

Aus dem Löslichkeitsprodukt folgt durch Differentiation:

$$db = -\frac{L}{a^2} da \quad (3)$$

Setzt man ein, so ergibt sich:

$$da' = da \left(1 + \frac{L}{a^2}\right) \quad (4) \quad \text{und} \quad \frac{da'}{da} = \frac{a^2 + L}{a^2} \quad (5)$$

Dieser Differentialquotient ist die mathematische Formulierung der Phasenpufferung nach dem gleichen Ion. Analog leitet sich aus Formel (2) die Pufferung nach dem anderen Ion ab, indem  $da$  durch  $db$  ersetzt wird.

$$\frac{da'}{db} = -\frac{L + b^2}{b^2} \quad \text{oder} \quad = -\frac{L + a^2}{L} \quad (6)$$

Beide Gleichungen gelten in dieser Form für jeden schwerlöslichen Elektrolyten, der aus zwei gleichwertigen Ionen besteht wie etwa Silberchlorid, Bariumsulfat, Silberhydroxyd u. a.

Mit dem Auftreten höherer Verbindungstypen nehmen die Ausdrücke eine kompliziertere Form an. So muss z. B. ein schwerlösliches Salz vom Typ  $a b_2$  — etwa Calciumfluorid — folgenden Gleichungen genügen:

$$da' = da - 2 db \quad (7)$$

$$db = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{a^3}} da, \quad da = -\frac{2L}{b^3} db \quad (8)$$

$$\frac{da'}{da} = \frac{2\sqrt{a^3 + L}}{2\sqrt{a^3}}, \quad \frac{da'}{db} = -\frac{2L + b^3}{b^3} \quad (9)$$

### Maximum der Pufferung.

Es ist von Interesse, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die Phasenpufferung ein Maximum aufweist. Dazu ist nötig, die Gleichung (5) zum zweiten Male zu differenzieren und den erhaltenen Wert  $= 0$  zu setzen.

$$\frac{da'^2}{d^2a} = -\frac{2L}{a^3} \quad \text{und} \quad \frac{2L}{a^3} = 0 \quad (\text{Minimum}) \quad (10)$$

Dies Ergebnis besagt, dass die Pufferung nach demselben Ion mit wachsender Konzentration dieses Ions abnimmt, um bei  $a = \infty$  überhaupt nicht mehr zu puffern. (Die dritte Ableitung wird positiv, also besteht an dieser Stelle ein Minimum.) Das umgekehrte muss natürlich für die Pufferung nach dem anderen Ion der Fall sein.

Bildet man allerdings die Ableitung nach  $\text{d}p_a$ , wobei unter  $p_a$  der negative Logarithmus der Konzentration in Analogie zu  $p_H$  verstanden ist, so erhält man ein durch die Art der Funktion bedingtes Maximum; da aus zeichnerischen Gründen die darstellerische Wiedergabe immer in Form der Logarithmen der Konzentrationen erfolgt, sei hier auch der Wert dieses Maximums berechnet.

$$\frac{da'}{dp_a} = -\frac{1}{\log e} \cdot \frac{a^2 + L}{a} = e \quad (11)$$

$$\frac{de}{dp_a} = \frac{1}{\log e^2} \left( a - \frac{L}{a} \right) \quad (12)$$

$$a - \frac{L}{a} = 0, \quad a = b \quad (\text{Maximum}) \quad (13)$$

Es besteht also bei  $a = b$ , das heisst in der reinen wässrigen Aufschwemmung des unlöslichen Salzes, ein Maximum der Pufferung nach dem gleichnamigen Ion. Da aber  $\text{d}p_a = -\text{d}p_b$  ist, muss an dieser Stelle ein Minimum für die Pufferung nach dem anderen Ion bestehen. Eine für Silberchlorid berechnete Kurve soll den Verlauf dieser Pufferung zeigen.

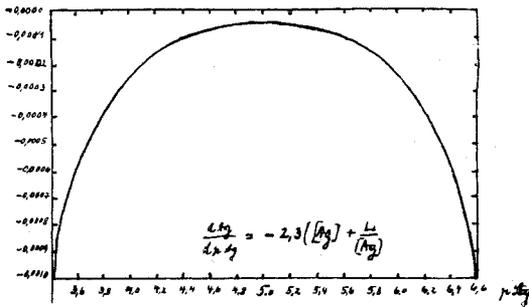


Fig. 1.  
Pufferungskurve von AgCl.

*Verknüpfung von Säurepufferung mit der Phasenpufferung.*

Ist eines der Ionen des schwerlöslichen Salzes das Ion einer wenig dissoziierten Säure oder Base wie etwa in Silberacetat, oder in Calciumcarbonat, oder in Tricalciumorthophosphat, so muss sich durch Kombination der Säurepufferung mit der Phasenpufferung eine interessante und wichtige Pufferung ergeben. Eine solche Lösung ist sowohl mit Bezug auf die Ionen des schwerlöslichen Salzes, als auch mit Bezug auf die Wasserstoff-, bezw. Hydroxyl-Ionen gepuffert. Es ist von vornherein klar, dass diese Pufferung keineswegs ebenso wie etwa bei einem völlig dissoziierten schwerlöslichen Salz oder bei einem löslichen Salz einer Puffersäure verlaufen wird. Dieser Fall ist von theoretischer Bedeutung, weil er die mathematische Formulierung für die Auflösung des schwerlöslichen Salzes einer Puffersäure mit steigender Wasserstoffionenkonzentration darstellt.

Es sollen hier der Übersichtlichkeit wegen nur solche Systeme betrachtet werden, die aus einer wenig dissoziierten Säure und dem Kation einer starken Base, die zusammen ein schwerlösliches Salz bilden, bestehen. Die Ableitungen für eine wenig dissoziierte Base und das Anion einer starken Säure ergeben sich durch einfache Umkehr der Verhältnisse. Schwieriger zu behandeln und nicht mehr in den Rahmen dieser Arbeit gehörig ist die Pufferung eines schwerlöslichen Salzes, das aus dem Kation einer schwachen Base und dem Anion einer schwachen Säure zusammengesetzt ist.

Allgemeines.

Es wird zunächst ein Lösungsgemisch betrachtet, das aus dem Anion A einer schwachen Säure besteht, die mit dem Kation B einer völlig dissoziierten Base ein schwerlösliches Salz AB bildet. In diesem Gemisch bestehen mehrere Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern: Die Konzentration der Anionen A ist eine Funktion der gesamten Säuremenge (fernerhin mit S bezeichnet) und der Wasserstoffionenkonzentration. Also

$$A = f(H, S) \tag{14}$$

A ist aber noch Glied einer anderen Funktion, da aus dem Löslichkeitsprodukt  $[A][B] = L$

$$A = f(B) \quad (15)$$

folgt.

Man sieht aus den beiden Gleichungen leicht, dass es mehrere Möglichkeiten der Pufferung in einem solchen System gibt.

Man kann erstens untersuchen, welche Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration sich auf einen Zusatz von H-Ionen einstellt; ferner, welche Veränderung die Kationen B' auf diesen Zusatz hin erfahren. Die Wirkung eines Zusatzes von B'-Ionen ist eine reine Phasenpufferung; es kann noch die Wirkung eines Zusatzes von schwacher Säure S untersucht werden, die sich ebenfalls in einer Veränderung der H- und der B'-Konzentration äussern muss. Diese letzteren sollen aber hier nicht Gegenstand der Untersuchungen sein, da sie praktisch weniger bedeutsam sind. Es beschränkt sich also die mathematische Diskussion auf folgende zwei Formeln:

(Unter X' soll immer der Zusatz verstanden sein)

$$\text{a) } \frac{dH'}{dH} \quad \text{b) } \frac{dH'}{dB} \quad (16)$$

#### Beispiel I.

Der einfachst zu überblickende Fall ist gegeben, wenn B und H zusammenfallen. Das tritt dann ein, wenn man eine schwerlösliche Puffersäure HA betrachtet, die ein lösliches Alkalisalz AB bildet. Eine solche Säure — als experimentelles Beispiel ist Benzoesäure gewählt — wird auf Alkalizusatz vermehrt in Lösung gehen; umgekehrt wird auf Zusatz einer völlig dissoziierten Säure zu der Lösung des Alkalisalzes die Säure ausfallen.

Die von *Koppel-Spiro*<sup>1)</sup> zur Aufstellung der normalen Pufferungsgleichungen benutzte Elektroneutralitätsgleichung dient auch hier wiederum als Grundlage der Betrachtung. Es ist bei diesem einfachsten Fall auch eine bedeutend kürzere Ableitung anwendbar, wie sie z. B. *Täufel* und *Wagner* geben. Doch ist dies nur in diesem einen Falle möglich, und das hier zur Anwendung gelangende Grundprinzip erleichtert die Aufstellung der ferneren Gleichungen.

In einer Lösung des Alkalisalzes der schwerlöslichen einbasischen Säure lautet die Gleichung der Elektroneutralität:



Setzt man nun eine völlig dissoziierte Säure, etwa Salzsäure zu, so muss folgende neue Beziehung bestehen



Cl ist aber gleich H', dem Säurezusatz. Durch Differentiation ergibt sich

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{dNa}{dH} + \frac{dH}{dH} - \frac{dOH}{dH} - \frac{dA}{dH} \quad (19)$$

<sup>1)</sup> *Koppel-Spiro*, Bioch. Z. **65**, 409 (1914).

Da  $N_a = B$  konstant bleibt, also  $\frac{dN_a}{dH}$  verschwindet, und nach der ausführlichen Begründung von *Leuthardt*<sup>1)</sup>  $\frac{dH}{dH} - \frac{dOH}{dH}$  zwischen  $p_H = 4$  bis  $p_H = 9$  zu vernachlässigen ist, lautet die Formel vereinfacht:

$$\frac{dH'}{dH} = - \frac{dA}{dH} \quad (20)$$

Es ist nun  $\frac{dA}{dH}$  zu berechnen.

Aus der Dissoziationsgleichung (21 a) ergibt sich durch einfache Umformung (21 b)

$$\text{a) } \frac{[A][H]}{[HA-A]} = k \quad \text{b) } A = \frac{k \cdot S}{(k + H)} \quad (21)$$

A ist gleich f (H, S); die Differentiation führt zu

$$\frac{dA}{dH} = \frac{\partial f(H)}{\partial H} \cdot S \frac{dH}{dH} + \frac{\partial S}{\partial S} \cdot f(H) \frac{dS}{dH} \quad (22)$$

Bei der Pufferung im einphasischen System wird die Säuresumme bei Zusatz von völlig dissoziierter Säure konstant gehalten; der Faktor  $\frac{dS}{dH}$  verschwindet. Bei der Phasenpufferung trifft diese Annahme aber nicht mehr zu. Durch Übergang der Puffersäure in eine andere Phase tritt entweder eine Vermehrung oder Verminderung der Puffersäurekonzentration in der Lösung ein. Der Faktor  $\frac{dS}{dH}$  muss also berücksichtigt werden.

Nun kann aber eine Änderung der Säuresumme in der Lösung nur eintreten, indem A in Lösung geht oder ausgefällt wird. Es muss also  $dA = dS$  sein. So dass

$$\frac{dA}{dH} = \frac{\partial f(H) \cdot S}{\partial H(1 - f(H))} \quad (23)$$

wird. Aus (21 b) folgt

$$f(H) = \frac{k}{(k + H)}, \text{ also } \frac{\partial f(H)}{\partial H} = - \frac{k}{(k + H)^2} \quad (24)$$

Setzt man nun ein, so ergibt sich

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{k \cdot S}{(k + H)^2 \left(1 - \frac{k}{(k + H)}\right)} = \frac{k \cdot S}{(k + H) \cdot H} = \frac{A}{H} \quad (25)$$

Die Dissoziationsgleichung

$$[A][H] = k[HA - A]$$

geht bei einem schwerlöslichen Elektrolyten dadurch, dass nach *Nernst*<sup>2)</sup> der undissoziierte Anteil in einer Lösung mit Bodenkörper stets unverändert bleibt, über in

$$[H][A] = Lp \text{ (Löslichkeitsprodukt)} \quad (26)$$

<sup>1)</sup> *Leuthardt*, Kolloidch. Beih. **25**, 1 (1927).

<sup>2)</sup> *Nernst*, Theoretische Chemie (1920).

Die endgültige Formel lautet demnach

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{Lp}{H^2} \quad (27)$$

Bildet man  $\frac{dH'}{dpH}$ , so erhält man die Form, in der *Täufel* und *Wagner* (loc. cit.) die Pufferung angeben

$$\frac{dH'}{dpH} = -\frac{1}{\log e} \cdot \frac{Lp}{H} \quad (28)$$

An dieser Gleichung ist wichtig, dass der Wert der Pufferung nur von einer einzigen Grösse abhängig ist; gemäss den oben dargestellten komplizierten Beziehungen müssten eigentlich zwei Glieder zur exakten Definition nötig sein. Da aber hier B und H zusammenfallen, ist die Erklärung leicht gegeben.

Ferner geht aus dem Ausdruck hervor, dass die Pufferung eines solchen schwerlöslichen Salzes stärker sein muss, als die des gleich konzentrierten Salzes einer gleich dissoziierten aber löslichen Säure.  $Lp$  ist ja gleich  $k(S - H)$ , in erster Annäherung also gleich  $kS$ . Stellt man in dieser Form die Ausdrücke für die beiden Pufferungen nebeneinander

Normale Pufferung.

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{k \cdot S}{(k + H)^2}$$

Phasenpufferung.

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{k \cdot S}{H^2} \quad (29)$$

so ist im ersten Falle der Nenner grösser als im zweiten, der Wert also kleiner.

Das Maximum der Pufferung folgt aus Gleichung (28) durch nochmalige Differentiation und dadurch, dass man den erhaltenen Wert gleich 0 setzt:

$$\frac{dH'^2}{d^2 pH} = \frac{1}{\log e^2} \cdot \frac{Lp}{H} \quad \frac{Lp}{H} = 0 \text{ (Maximum)} \quad (30)$$

Die Phasenpufferung wird also bei zunehmendem H immer grösser, während bei der gewöhnlichen Pufferung ein Maximum bei  $H=k$  eintritt.

Vergleich der Titrationskurven von Benzoesäure und Milchsäure.

Zugesetzte  $\text{cm}^3$   
0,281-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

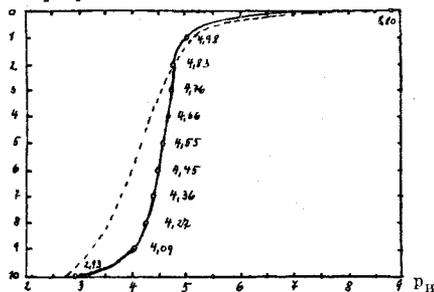


Fig. 2.

Titration von 0,281-n. Natriumbenzoat ( $10 \text{ cm}^3$ ) mit 0,281-n.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (—○—)  
Zum Vergleich: Titrationskurve von Milchsäure 0,1-n. (.....)

Dieser Verlauf muss sich auch in der Titrationskurve widerspiegeln, die am Natriumbenzoat ausgeführt wurde und die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Gleichzeitig ist der Verlauf der Titration einer Säure mit der gleichen Dissoziationskonstanten, die aber nicht auf Säurezusatz ausfällt, eingezeichnet. Das erhaltene Bild bestätigt die Erwartungen, die aus den theoretischen Ableitungen gezogen wurden.

### Beispiel II.

Als ein weiterer Fall sei die Pufferung eines schwerlöslichen Salzes AB einer starken Lauge BOH und einer einbasischen Puffersäure AH betrachtet.

In diesem Falle können beide formulierten Ableitungen gebildet werden.

Wieder gelten die Beziehungen:  $A = \frac{k \cdot S}{k + H}$  und  $[A][B] = L$ .

Bei Aufstellung der Neutralitätsgleichung ist nun zu berücksichtigen, dass die Konzentration des Kations in der Lösung nicht konstant bleibt, da ja ein Teil mit dem Anion in Lösung geht oder ausfällt. Die vereinfachte Differentialgleichung lautet daher:

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{dB}{dH} - \frac{dA}{dH} \quad (31)$$

Zwischen dA und dB besteht die schon angeführte, aus dem Löslichkeitsprodukt abgeleitete Beziehung der Formel (3), so dass sich die Gleichung (31) wie folgt umformen lässt:

$$\frac{dH'}{dH} = - \frac{dA}{dH} \left( \frac{L}{A^2} + 1 \right) = - \frac{dA}{dH} \left( \frac{B^2}{L} + 1 \right) \quad (32)$$

Wiederum muss dA/dH ausgedrückt werden. Die allgemeine Formel ist bereits in (22) abgeleitet. dS nimmt jetzt aber einen anderen Wert an. Es kann nicht mehr gleich dA sein, da ja in der Lösung auch eine Umlagerung zu undissoziierter Säure statthat. Da aber eine Vermehrung oder Verminderung der gesamten Säurekonzentration nur eintreten kann, indem gleiche Teile von Anion und Kation sich lösen oder ausfallen, so muss dS = dB und dieses =  $-\frac{B^2}{L} dA$  sein. Zur Vereinfachung der Formeln soll  $-\frac{B^2}{L} = v$  gesetzt werden. Aus Gleichung

(22) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dH} &= \frac{\partial f(H) \cdot S}{\partial H} + v \cdot f(H) \frac{dA}{dH} = \frac{\partial f(H) \cdot S}{\partial H (1 - v f(H))} = - \frac{k \cdot S}{(k + H)^2 \left( 1 - \frac{v \cdot k}{k + H} \right)} \\ &= - \frac{k \cdot S}{(k + H) (k + H - vk)} \end{aligned} \quad (33)$$

Da

$$\frac{k \cdot S}{(k + H)} = A = \frac{L}{B} \quad \text{und} \quad v = - \frac{B^2}{L}, \quad \frac{dA}{dH} = - \frac{L^2}{B[(k + H)L + B^2 \cdot k]}$$

Setzt man in (32) ein, so erhält man

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{L(B^2 + L)}{B[(k + H)L + B^2k]} \quad (34)$$

und

$$= - \frac{1}{\log e} \frac{L(B^2 + L)H}{B[(k + H)L + B^2k]} \quad (34a)$$

wobei keiner der Terme gegenüber den anderen zu vernachlässigen ist.

Hieraus folgt, dass die Pufferung in diesem Falle von zwei voneinander unabhängigen Grössen abhängig ist, nämlich von der Konzentration der H<sup>+</sup> und der Konzentration der B<sup>-</sup>-Ionen. Es lässt sich also die zeichnerische Wiedergabe nur im räumlichen System oder durch eine Kurvenschar geben.

Aus dieser komplizierten Formel ein Maximum zu berechnen erübrigt sich.

Pufferung in bezug auf das Kation der unlöslichen Verbindung bei einem H<sup>+</sup>-Zusatz.

Die Pufferung  $\frac{dH'}{dB}$  ergibt sich aus der eben abgeleiteten auf einfachste Weise, indem

$$\frac{dH'}{dH} \quad \text{mit} \quad \frac{dH}{dA} \quad \text{und} \quad \frac{dA}{dB}$$

multipliziert wird.

Da  $\frac{dH}{dA}$  bekannt und  $\frac{dA}{dB} = \frac{1}{v}$  ist, so erhält man durch diese Operation:

$$\frac{dH'}{dB} = 1 - \frac{1}{v} = 1 + \frac{L}{B^2} \quad (35)$$

$$\frac{dH'}{dpB} = - \frac{1}{\log e} \left( B + \frac{L}{B} \right) \quad (35a)$$

Die Pufferung ist also in diesem Falle nur von der Konzentration der Kationen abhängig. Sie weist in Analogie zu Formel (5) in der logarithmischen Form der Ableitung ein Maximum bei  $B = A$  auf. Die Übereinstimmung dieser Pufferung mit der reinen Phasempufferung ist evident.

Zur Illustration der Verhältnisse wurde die Wirkung des Zusatzes von Salzsäure auf eine wässrige Aufschwemmung von Calciumglycolat untersucht. Dieses Beispiel, bei dem zwei Äquivalente Säure auf ein Kation kommen, wurde gewählt, weil es schwer hielt eine einbasische Säure zu finden, die eine schwerlösliche Verbindung mit einem einwertigen Kation einging und die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auf elektrometrischem Wege ermöglichte. Für das Salz  $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2$  lauten die Formeln folgendermassen:

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{\sqrt{L}(4\sqrt{\text{Ca}^3} + \sqrt{L})}{\sqrt{\text{Ca}}[(k + H)\sqrt{L} + 2\sqrt{\text{Ca}^3 \cdot k}]} \quad (36)$$

$$\frac{dH'}{d\text{Ca}} = 2 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{\text{Ca}^3}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dH'}{dp\text{Ca}} = - \frac{1}{\log e} \left( 2\text{Ca} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{\text{Ca}}} \right) \quad (36a)$$

Vergleich von Säurepufferung und Phasenpufferung bei Calcium- und Natriumglycolat.

Zugesetzte cm<sup>3</sup>  
1,0-n. HCl

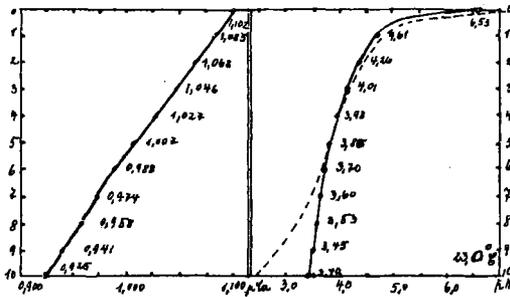


Fig. 3.

Zusatz zu 100,00 cm<sup>3</sup> wässriger Calciumglykolatlösung (—○—)

Zum Vergleich: Titrationskurve von 0,1-n. Glykolsäure mit 0,1-n. NaOH (.....)

### Beispiel III.

Als nächstes Beispiel soll eine schwerlösliche zweibasische, wenig dissoziierte Säure  $H_2A$  behandelt werden, die ein lösliches Alkalisalz bildet. (Im Experiment ist Kohlensäure gewählt.)

Diese Säure besitzt zwei Dissoziationskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ . Die Dissoziationsgleichungen lauten dann

$$\frac{[AH][H]}{[H_2A]} = k_1, \quad \frac{[A][H]}{[AH]} = k_2, \quad \text{also} \quad [AH] = \frac{[A][H]}{k_2} \quad (37)$$

Das Löslichkeitsprodukt der Säure wird durch Multiplikation der beiden Gleichungen erhalten:

$$[A][H]^2 = k_1 \cdot k_2 [H_2A] = L \quad (38)$$

Bei Zusatz von völlig dissoziierter Säure zu einer Lösung des Alkalisalzes der Säure gilt dann die Bedingung der Elektroneutralität:

$$-H' + H + 2B = OH + 2A + AH = OH + 2A + \frac{A \cdot H}{k_2} \quad (39)$$

Differenziert wird dieser Ausdruck unter den im Beispiel I auseinandergesetzten Vernachlässigungen zu

$$\frac{dH'}{dH} = -\frac{d2A}{dH} - \frac{dA}{dH} \frac{H}{k_2} - \frac{A}{k_2} \quad (40)$$

Aus dem Löslichkeitsprodukt ergibt sich

$$\frac{dA}{dH} = -\frac{2L}{H^3} \quad (41)$$

Also

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{4L}{H^3} + \frac{2L}{H^2 k_2} - \frac{L}{H^2 k_2} = \frac{4L}{H^3} + \frac{L}{H^2 k_2} \quad (42)$$

und

$$\frac{dH'}{dpH} = -\frac{1}{\log e} \left( \frac{4L}{H^3} + \frac{L}{H k_2} \right) \quad (42a)$$

Die Kurve 4 zeigt den Verlauf der Titration einer Natriumbicarbonatlösung mit Schwefelsäure, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass sich das Gleichgewicht zwischen dem Partialdruck des Kohlendioxyds in der Luft und in der Lösung stets sicher einstellte.

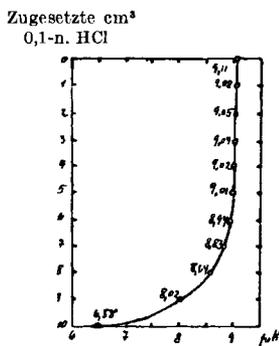


Fig. 4.

Titration von 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. durchlüfteter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mit 0,1-n. HCl

#### Beispiel IV.

Als 4. Beispiel soll ein schwerlösliches Salz AB betrachtet werden, das aus einem zweiwertigen Kation und dem Anion einer zweibasischen Puffersäure zusammengesetzt ist.

Aus den obigen Dissoziationsgleichungen der zweibasischen Puffersäure ergibt sich durch Umformung für A'':

$$A = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot S}{(k_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot H + H^2)} \quad (43)$$

Der Nenner sei fernerhin mit u bezeichnet.

Durch Differentiation der Elektroneutralitätsgleichung (39), bei der aber nun  $\frac{2 dB}{dH}$  nicht zu vernachlässigen ist, sondern wie in Formel (32) durch  $-\frac{2 B^2}{L} \frac{dA}{dH}$  darstellbar ist, ergibt sich:

$$\frac{dH'}{dH} = -\frac{dA}{dH} \left( 2 + \frac{H}{k_2} + \frac{2 B^2}{L} \right) - \frac{A}{k_2} \quad (44)$$

Der Ausdruck  $\frac{dA}{dH}$  unterscheidet sich von dem in Formel (22 bzw. 33) abgeleiteten nur durch das Glied  $f(H)$ , da aus Gleichung (43) folgt, dass

$$\begin{aligned} f(H) &= \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot H + H^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial f(H)}{\partial H} = -\frac{k_1 \cdot k_2 (k_1 + 2H)}{(k_1 k_2 + k_1 \cdot H + H^2)^2} \\ &= -\frac{k_1 \cdot k_2 (k_1 + 2H)}{u^2} \end{aligned} \quad (45)$$

Also wird

$$\frac{dA}{dH} = -\frac{k_1 \cdot k_2 (k_1 + 2H) \cdot L \cdot S}{u (uL + B^2 k_1 k_2)} = \frac{L^2 (k_1 + 2H)}{B (uL + B^2 k_1 \cdot k_2)} \quad (46)$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung (33) ein, so ist

$$\frac{dH'}{dH} = \frac{(k_1 + 2H)(2k_2L + HL + 2k_2B^2)L}{k_2B(uL + k_1 \cdot k_2B^2)} - \frac{L}{k_2B} \quad (47)$$

Durch die schon mehrfach ausgeführte Multiplikation dieses Ausdruckes mit  $\frac{dH}{dA}$  und  $\frac{dA}{dB}$  ergibt sich

$$\frac{dH'}{dB} = \frac{2L}{B^2} + \frac{L}{B^2} \frac{H}{k_2} + 2 - \frac{uL + k_1 \cdot k_2B^2}{(k_1 + 2H)LB} \quad (48)$$

Auch in dieser Gleichung ist kein Glied gegenüber den anderen zu vernachlässigen. Die Kompliziertheit der Formeln erschwert eine Nachprüfung, so dass hier auf ein Experiment verzichtet wurde. Bei höheren Verbindungstypen werden die Ausdrücke noch unübersichtlicher; infolgedessen haben fernere Ableitungen nur ein theoretisches Interesse.

### Beispiel V.

Als letztes Beispiel sei die praktisch wichtige Pufferung einer Lösung, die Calciumsalze und Kohlensäure gelöst enthält, und die mit festem Calciumcarbonat wie mit der Kohlensäure der Luft im Gleichgewicht ist, untersucht.

In einer solchen Lösung sind zwei Löslichkeitsprodukte massgeblich: das der Kohlensäure und das des Calciumcarbonats. Hierdurch nehmen die Formeln eine sehr einfache Gestalt an.

Aus  $[Ca][CO_3] = L$  und  $[CO_2][H]^2 = R$  folgt durch Division

$$\frac{[Ca]}{[H]^2} = \frac{L}{R} \quad (49)$$

Die Differentialgleichung (40) kann unter Hinzufügen von  $\frac{dCa}{dH}$  direkt übernommen werden und es ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dH'}{dH} &= \frac{2dCa}{dH} - \frac{2dCO_2}{dH} - \frac{dCO_2}{dH} \frac{H}{k_2} - \frac{CO_2}{k_2} = \frac{4LH}{R} + \frac{4R}{H^3} + \frac{2R}{H^2k_2} - \frac{R}{H^2k_2} \\ &= \frac{4L}{R} \cdot H + \frac{4R}{H^3} + \frac{R}{H^2k_2} \end{aligned} \quad (50)$$

sowie

$$\frac{dH'}{dpH} = - \frac{1}{\log e} \left( \frac{4LH^2}{R} + \frac{4R}{H^2} + \frac{R}{H \cdot k_2} \right) \quad (50a)$$

$\frac{dH'}{dCa}$  ergibt sich in bekannter Weise:

$$\begin{aligned} \frac{dH'}{dCa} &= \left( \frac{4LH}{R} + \frac{4R}{H^3} + \frac{R}{H^2k_2} \right) \left( - \frac{H^3}{2R} \right) \left( - \frac{L}{Ca^2} \right) \\ &= \frac{2H^4L^2}{R^2Ca^2} + \frac{2L}{Ca^2} + \frac{HL}{2k_2Ca^2} \end{aligned} \quad (51)$$

und indem überall H durch  $\sqrt{\frac{Ca \cdot R}{L}}$  ersetzt wird:

$$\frac{dH'}{dCa} = 2 + \frac{2L}{Ca^2} + \frac{1}{2k_2} \sqrt{\frac{L \cdot R}{Ca^3}} \quad (52)$$

sowie

$$\frac{dH'}{dpCa} = - \frac{1}{\log e} \left( 2Ca + \frac{2L}{Ca} + \frac{1}{2k_2} \sqrt{\frac{L \cdot R}{Ca}} \right) \quad (53)$$

Täufel und Wagner leiten unter den von ihnen geforderten (S. 628) Beschränkungen folgende Gleichung ab:

$$\frac{dH'}{dpCa} = - \frac{1}{\log e} 2 Ca, ^1)$$

die, wie man beim Vergleich mit der allgemeinen Formel (53) sieht, nur bei hohen Ca-Konzentrationen gute Werte ergeben kann, und schliesslich besagt, dass keine Pufferung vorhanden ist, da hiernach  $\frac{dH'}{dCa} = 2$ . Die hier abgeleitete Gleichung ist durchaus nicht umständlich und ergibt eine gute Übereinstimmung bei der experimentellen Prüfung.

Figur 5 zeigt den Verlauf der Veränderung von  $p_H$  und  $p_{Ca}$  bei Zusatz von Salzsäure zu einer wässrigen Aufschwemmung von Calciumcarbonat.

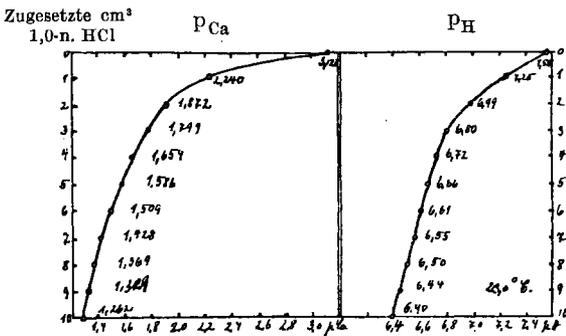


Fig. 5.

Säurezusatz zu 100,00 cm<sup>3</sup> wässriger CaCO<sub>3</sub>-Aufschwemmung bei konstantem CO<sub>2</sub>-Druck.

Nicht erfasst sind mit der Analyse der Phasenpufferung Systeme, in denen feste Phasen absorbierend auf den Elektrolytbestand der Lösung einwirken. Hierhin gehört die von Löffler und Spiro<sup>2)</sup> gefundene Veränderung des  $p_H$  von Pufferlösungen unter dem Einfluss des Schüttelns mit Tierkohle. Es ergab sich, dass dieses Schütteln imstande ist, in Citrat- und Boratpuffergemischen die aktuelle Reaktion dem Neutralpunkte von beiden Seiten her zu nähern. Derartige Pufferwirkungen zu erfassen stösst aber auf erhebliche Schwierigkeiten, so dass auf eine genaue Ableitung verzichtet wird; man könnte natürlich durch Differentiation der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme  $a = a \cdot c^{1/n}$  zu einer Formel kommen

$$\frac{da}{dc} = \frac{a}{n} c^{\frac{1-n}{n}}$$

1) Der Wert  $-\frac{Ca}{\log e}$  beruht wohl auf einem Versehen.

2) Löffler und Spiro, Helv. 2, 417 (1919).

Ob aber diese den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird, lässt sich schwer entscheiden, da ja die *Freundlich*'sche Formel selbst nur eine Annäherung, keine Erfassung der wirklichen Kräfte darstellt.

Bei den untersuchten Salzen spielt wohl die Adsorption nur eine geringe Rolle; erheblich ist der Einfluss bei der Pufferung des tertiären Calciumphosphates, das sich den einfachen abgeleiteten Formeln nicht fügt. Bei diesem Salz, das, trotzdem es ein Salz einer schwachen Säure und einer starken Base ist, in wässriger Lösung ein  $p_H$  von etwa 5,6–5,8 zeigt, muss eine Adsorption von Hydroxylionen stattgefunden haben; ob diese allerdings chemischer oder physikalischer Natur ist, ist nicht zu entscheiden.

Die analytische Bedeutung der Phasenpufferung in Verbindung mit der Säurepufferung liegt darin, dass derartige Aufschwemmungen gestatten, Lösungen von besonders hoher Pufferkapazität herzustellen. So ist nach den Kurven Calciumglykolat ein ausgezeichnete Puffer im Bereich von etwa 3,4–4,0, Calciumcarbonat im Bereich 6,4–6,8, Natriumcarbonat im Gleichgewicht mit dem Luftkohlendioxyd bei  $p_H$  9,0. Die Anwesenheit von Bodenkörper bedingt, dass solange Bodenkörper vorhanden ist, die Pufferkapazität kaum merklich geändert wird.

Von allergrösster Wichtigkeit ist diese Pufferung, insbesondere des Calciumcarbonates, für die Erhaltung der Reaktion des Wurzelbodens der Pflanze. In diesem Falle ist ja Bodenkörper im eigentlichen Wortsinne vorhanden, der die gewöhnlich saure Reaktion der Wurzelhaare abstumpfen und auf die für die Ernährung der Pflanze tunliche Höhe einstellen kann.

Die von *Kugelmass* für die Ionisationsverhältnisse der Calciumverbindungen im Blut supponierte Bedeutung besitzt aber die Pufferung der unlöslichen Calciumsalze nicht; *Verfasser*<sup>1)</sup> konnte zeigen, dass das Calcium im Blut zum grössten Teil als komplex gebundener Körper vorhanden ist.

Ferner dürfte die Pufferung überall dort von Bedeutung sein — wie *Täufel* und *Wagner* sehr richtig bemerken —, wo es sich darum handelt, Flüssigkeiten, die mit einem Bodensatz in Berührung stehen, in ihrer physikalisch-chemischen Charakteristik zu erfassen. Aus den dargelegten Unterschieden zwischen normaler und der Phasenpufferung erhellt in diesem Zusammenhange, dass die  $p_H$ -Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten nur beschränkter Wert hat. Das Bedeutungs-volle einer biologischen Flüssigkeit liegt ja nicht in ihrer aktuellen Reaktion, sondern in dem Widerstand, der einer Veränderung durch entstehende saure oder alkalische Valenzen entgegengesetzt werden kann. Jede biologische Flüssigkeit enthält aber kolloide Teilchen, die in unserem Sinne sich an der Phasenpufferung beteiligen. Und ferner steht die Flüssigkeit mit den Geweben in physikalisch-chemischem

<sup>1)</sup> *Klinke*, *Kli. Wo.* 1927, 693.

Gleichgewicht. Misst man also etwa die Pufferung des Serums ausserhalb der Gewebe, so bedeutet das fast dasselbe, als wenn aus einer Lösung mit Bodenkörper dieser entfernt wird. Die physikalisch-chemische Charakteristik der Lösung ist völlig geändert. Ebenso wenig ist es gerechtfertigt, etwa aus der aktuellen Reaktion der Faeces, also eines ganz kompliziert zusammengesetzten Systemes, das aus reichlich unlöslichen Salzen besteht, irgend etwas auf die Ausscheidung der H<sup>+</sup>-Ionen durch den Darm zu schliessen, wie dies wiederholt geschehen ist. Gerade bei den Faeces spielt Pufferung des Bodenkörpers (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>!) eine ganz erhebliche Rolle.

Basel, Physiol.-chemische Anstalt der Universität, August 1927.

## Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methylanthrachinons<sup>1)</sup>

von Arthur Locher und Hans Eduard Fierz.

(13. VIII. 27.)

### I. Über 1-Nitro-2-methylanthrachinon.

Ungenügende Literaturangaben einerseits und die Wichtigkeit der 2-Methylanthrachinon-1-sulfosäure als Zwischenprodukt andererseits gaben Anlass zu Versuchen, dieselbe durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 2-Methylanthrachinon herzustellen.

Durch den Eintritt der Methylgruppe in den Anthrachinonkern steigt die Zahl der möglichen Monosubstitutionsprodukte auf sieben (4  $\alpha$  und 3  $\beta$ ). Die Chemie des 2-Methylanthrachinons würde aus diesem Grunde eine bedeutend kompliziertere, wenn nicht das zur CH<sub>3</sub>-Gruppe o-ständige  $\alpha$ -Wasserstoffatom gegenüber den übrigen Wasserstoffatomen des Kerns eine wesentlich grössere Reaktionsfähigkeit besässe. Bei der Nitrierung entsteht z. B. in überwiegender Menge das 1-Nitro-2-methylanthrachinon. Man konnte deshalb erwarten, dass sich 2-Methylanthrachinon beim Sulfurieren, speziell bei Gegenwart von Quecksilber, analog verhalten würde.

Die Versuche ergaben jedoch Resultate, welche mit den Erwartungen in direktem Widerspruche standen. 2-Methylanthrachinon liess sich sehr schlecht sulfurieren. Die Ausbeute an Monosulfosäure konnte nicht über 15% gesteigert werden. Das Rohprodukt erwies sich als ein Gemisch verschiedener Monosulfosäuren. Durch fraktionierte Krystallisation der Kaliumsalze und der daraus hergestellten Chlorprodukte gelang es, einigermaßen einheitliche Produkte zu isolieren. Alle Fraktionen ergaben jedoch mit 1-Chlor-2-methylanthrachinon eine starke Schmelzpunktsdepression, ein Beweis dafür, dass sich die erwartete 2-Methylanthrachinon-1-sulfosäure überhaupt nicht gebildet hatte.

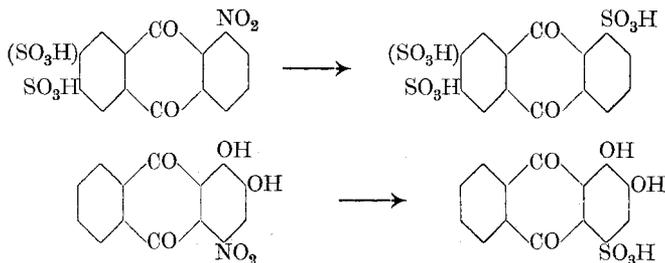
Die Erklärung für dieses scheinbar paradoxe Verhalten von 2-Methylanthrachinon wurde im Laufe der weiteren Untersuchungen gefunden und soll an anderer Stelle erwähnt werden.

#### 1. Über 1-Nitro-2-methylanthrachinon und 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure.

Nachdem eine Reihe von Versuchen gezeigt hatte, dass es nicht möglich ist, 2-Methylanthrachinon befriedigend zu sulfurieren, wurde

<sup>1)</sup> Die vorliegende Mitteilung ist ein nur unwesentlich gekürzter Auszug aus der Diss. A. Locher, E. T. H. Zürich 1925.

versucht, die 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure auf anderem Wege herzustellen. Nach *Robert E. Schmidt*<sup>1)</sup> werden glatt und in guter Ausbeute  $\alpha$ -Anthrachinon-sulfosäuren erhalten, wenn man die entsprechenden  $\alpha$ -Nitro-anthrachinone mit einer 10-proz. neutralen Natriumsulfitlösung kocht. Dieses Verfahren wird vorteilhaft zur Herstellung solcher Sulfosäuren verwendet, welche durch direkte Sulfuration nicht oder nur schwer zugänglich sind. Die *Farbwerke vorm. Friedr. Bayer*<sup>2)</sup> stellten nach dieser Methode eine ganze Reihe Anthrachinon-sulfosäuren her. Es seien hier nur erwähnt: 1,6- und 1,7-Anthrachinon-disulfosäure aus der *Claus*'schen 1-Nitro-6-(resp. 7)-anthrachinon-sulfosäure; ferner die „Alizarinpurpur-sulfosäure“ aus „Alizarinpurpur“ (1,2-Dioxy-4-nitro-anthrachinon):



Über die Anwendung dieses Verfahrens auf 1-Nitro-2-methylanthrachinon findet sich in einer Arbeit von *E. Hepp, R. Uhlenruth* und *Fr. Römer*<sup>3)</sup> eine kurze Notiz, wonach auch dieser Nitrokörper leicht in die Sulfosäure übergeführt werden kann. Die Verfasser beschränken sich darin leider lediglich auf die Feststellung. Versuche unsererseits ergaben ein anderes Ergebnis. Reines nach *Römer* und *Linck*<sup>4)</sup> hergestelltes 1-Nitro-2-methylanthrachinon wird selbst durch tagelanges Kochen mit einer Natriumsulfitlösung irgendwelcher Konzentration nicht verändert. Es wurden z. B. 15 gr 1-Nitro-2-methylanthrachinon (Smp. 268—269°) mit 750 cm<sup>3</sup> einer 20-proz. Natriumsulfitlösung 64 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit waren noch 14,5 gr unverändert.

Unterwirft man dagegen das rohe Nitroprodukt, das man mit einer Ausbeute von 97% erhält und das einen viel zu niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt zeigt, der Sulfitbehandlung, so gehen 15% davon in Lösung. Der Rückstand stellt fast reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon dar, durch wenig unverändertes Methylanthrachinon noch verunreinigt, welches leicht durch einmalige Extraktion mit Alkohol entfernt werden kann.

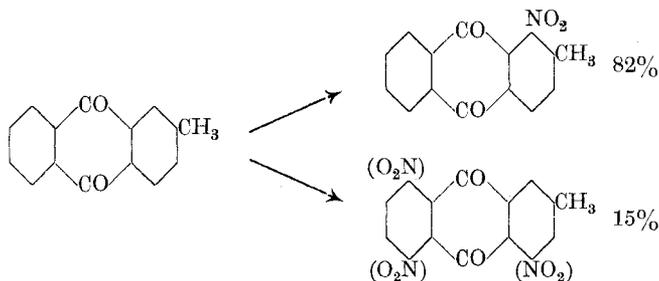
<sup>1)</sup> B. **37**, 66 (1904).

<sup>2)</sup> D. R. P. 164292, 167169 (By.); Frdl. **8**, 231.

<sup>3)</sup> B. **46**, 709 (1913).

<sup>4)</sup> B. **16**, 696 (1883).

Aus der Mutterlauge gelang es, ein Gemisch verschiedener Sulfosäuren in Form ihrer Kaliumsalze zu isolieren. Die Trennung derselben liess sich nicht einwandfrei durchführen. Wir beschränkten uns deshalb auf eine Analyse des Gemisches der Chlorderivate, um festzustellen, ob es sich um ein Gemisch verschiedener Isomere handle. Die Analysenwerte stimmten gut auf ein Monochlor-2-methylantrachinon. Damit war festgestellt, dass sich bei der Nitrierung neben 1-Nitro-2-methylantrachinon, das zu 82% entsteht, noch 15% isomere Nitrokörper bilden. (Vorausgesetzt ist eine niedrige Nitrierungstemperatur.) Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass es sich um gleiche Mengen der drei anderen möglichen  $\alpha$ -Nitro-2-methylantrachinone handelt:



Auffallend ist, dass die zur Methylgruppe nicht orthoständigen Nitrogruppen ein normales Verhalten zeigen, während das o-Nitro-methylantrachinon, offenbar wegen des Einflusses des Methylrestes, der Einwirkung von Natriumsulfit widersteht.

In praktischer Hinsicht eignet sich die Sulfitbehandlung des Rohproduktes vortrefflich zur Reindarstellung von 1-Nitro-2-methylantrachinon<sup>1)</sup>. Das Verfahren ist sehr einfach und liefert ein bedeutend reineres Produkt als die Extraktion mit Alkohol nach Römer und Linck<sup>2)</sup>. Ein annähernd chemisch reines Produkt wird erhalten bei Nitrierung des in konz. Schwefelsäure gelösten 2-Methylantrachinons mit der berechneten Menge Kaliumnitrat bei 0°. Die Reaktion verläuft bei dieser Temperatur entgegen den Angaben von Eder und seiner Mitarbeiter<sup>3)</sup> quantitativ. Die Bildung von Oxydationsprodukten und Dinitrokörpern, die schon bei wenig höherer Temperatur eintritt, wird dadurch vermieden.

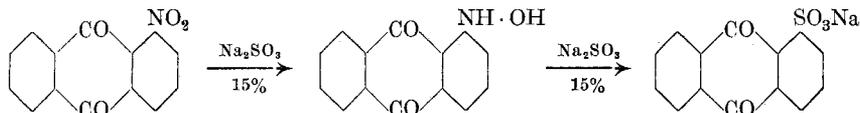
Die leichte Zugänglichkeit des reinen 1-Nitro-2-methylantrachinons ermöglichte es, daraus einige bisher in der Literatur noch nicht beschriebene homonukleare Derivate herzustellen, über welche im experimentellen Teile ausführlich berichtet werden soll.

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist patentiert worden; siehe D. R. P. 399741. Frdl. 14 und D. R. P. 413 380 Frdl. 15, Sandoz.

<sup>2)</sup> B. 16, 696 (1883).

<sup>3)</sup> Helv. 7, 341 (1924).

Der Ersatz der Nitrogruppe durch die Sulfogruppe beim Kochen der  $\alpha$ -Nitro-anthrachinone mit wässrigem Natriumsulfit verläuft, wie beim Nitro-anthrachinon beobachtet werden konnte, in zwei Stufen. Primär wird die Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe reduziert, welche dann bei weiterer Einwirkung von Natriumsulfit durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Nebenbei entstehen in geringen Mengen intensiv braun gefärbte, stickstoffhaltige Sulfosäuren:



Zweifellos liegt die Ursache des abnormalen Verhaltens von 1-Nitro-2-methylanthrachinon in der zu schwachen Reduktionswirkung des Natriumsulfites bei Kochtemperatur. Die schwere Reduzierbarkeit dieser Nitrogruppe zeigte sich übrigens auch beim Versuche, 1-Hydroxylamino-2-methyl-anthrachinon nach *Gattermann* und *R. E. Schmidt*<sup>1)</sup> herzustellen. Wässrig-alkoholisches Natriumstannit wirkt in der Kälte gar nicht reduzierend. Bei geringem Erwärmen erfolgt die Reduktion jedoch bis zur Aminogruppe.

Es wurde dann versucht, die Reduktion mit Natriumsulfit bei höherer Temperatur unter Druck zu erzwingen. Die ersten Versuche wurden im Bombenrohr ausgeführt; es gelang, wenn auch in schlechter Ausbeute, bei Temperaturen über 145° das Nitroprodukt in die 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure überzuführen.

In weiteren Versuchen konnte festgestellt werden, dass Eisen die Umsetzung dermassen ungünstig beeinflusst, dass überhaupt keine Sulfosäure mehr entsteht. Kupfer wirkt ebenfalls auf den Reaktionsverlauf, doch im Gegensatz zum Eisen in sehr günstigem Sinne. Bei Gegenwart von nur Spuren von Kupfer findet die Reaktion schon bei 130° statt, die Ausbeute steigt auf das Doppelte (60%). Neben der 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure entstehen in geringen Mengen braune, in Wasser unlösliche Nadeln, welche als 2-Methylanthrachinon erkannt wurden. Dasselbe entsteht dadurch, dass bei einem Teil der gebildeten Sulfosäure die Sulfogruppe wiederum abgespalten wird. Die Menge des gebildeten 2-Methylanthrachinons hängt lediglich von der Reaktionsdauer ab. Die Temperatur hat keinen merklichen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit. Es ist deshalb vorteilhaft, zur Erzielung einer bessern Ausbeute die Reaktionstemperatur etwas zu erhöhen, um die Reaktionsdauer abzukürzen. Die besten Resultate wurden erhalten bei 135–140°, mit einer Ausbeute an Kaliumsalz von 60%.

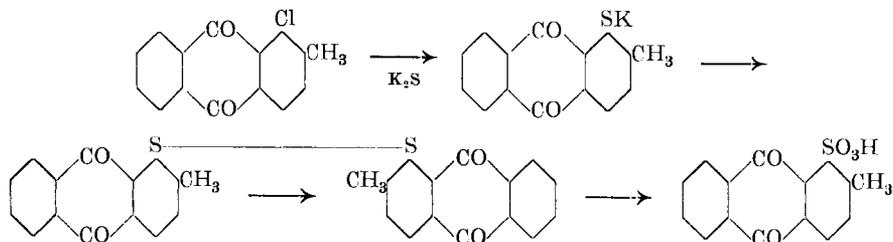
<sup>1)</sup> B. 29, 2935 (1896).

2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure wurde von *Ullmann* und *Bincer*<sup>1)</sup> auf etwas kompliziertem Wege aus 1-Chlor-2-methylanthrachinon hergestellt. Sie untersuchten dieselbe jedoch nicht, beschränkten sich lediglich auf die Beschreibung des Natriumsalzes.

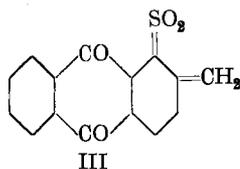
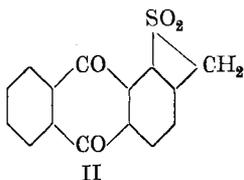
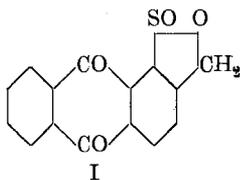
Ausser den wichtigsten Salzen (Natrium-, Kalium- und Bariumsalz) wurde auch die freie Säure hergestellt und näher untersucht. Letztere ist leicht erhältlich, wenn man das Bariumsalz mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure kochend umsetzt. Sie besitzt eine von allen bisher bekannten Anthrachinon-sulfosäuren abweichende Eigenschaft, die besonders hervorgehoben werden soll. Erhitzt man nämlich ihre Lösung in Schwefelsäuremonohydrat oder schwachem Oleum mit wenig Mercurisulfat auf 120—130°, so wird die Sulfogruppe glatt abgespalten, unter Bildung von 2-Methylanthrachinon. Es ist wohl allgemein bekannt, dass bei Anthrachinon-sulfosäuren die Sulfogruppen abgespalten werden können durch Erhitzen derselben mit wässriger Schwefelsäure und Mercurisulfat auf 180—190°<sup>2)</sup>. Im Falle der 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure findet eine Abspaltung schon statt unter Bedingungen, die sonst zu Sulfosäuren führen. Dieses eigentümliche Verhalten erklärt nun auch zur Genüge das negative Ergebnis der Sulfierungsversuche.

Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid entsteht in guter Ausbeute das 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfochlorid, welches mit Anilin glatt in Sulfanilid übergeführt werden kann. Beim Erhitzen des Sulfochlorides in Chlorbenzol entweicht Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen neuen, in gelben Nadeln kristallisierenden, chlorfreien Körper, der um ein Mol. Chlorwasserstoff ärmer ist. Chlorwasserstoffabspaltung ist nur denkbar in der Weise, dass das Chloratom des Sulfochlorides mit einem Wasserstoffatom der o-ständigen Methylgruppe in Reaktion tritt. Es können sich dabei folgende Körper bilden:

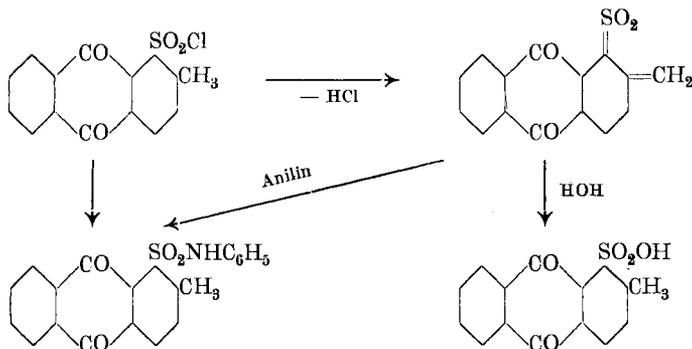
<sup>1)</sup> B. **40**, 734 (1916). Sie erhielten durch Einwirkung von alkoholischer Kalium-sulfidlösung auf 1-Chlor-2-methylanthrachinon das Kaliumsalz des 2-Methyl-1-merkaptoanthrachinon, welches sie durch Oxydation mittelst Luft in 2,2'-Dimethyl-dianthrachinon-1,1'-disulfid überführten. Dieses wurde durch wässrige Salpetersäure zur 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure oxydiert:



<sup>2)</sup> D. R. P. 160104 (By.); Frdl. **8**, 236.



Wasser lagert sich schon in der Kälte an die neue Verbindung an, unter Bildung von 2-Methyl-1-anthraquinon-sulfosäure; mit Anilin entsteht glatt 2-Methyl-1-anthraquinon-sulfanilid. Formel I, die den innern Ester der 2-Methyl- $\omega$ -oxy-1-anthraquinon-sulfinsäure darstellt, fällt ausser Betracht, weil sich aus ihr bei der Verseifung nicht die 2-Methyl-1-anthraquinon-sulfosäure bilden würde. Die Formeln II und III müssen zu den erhaltenen Spaltprodukten führen. Das 2-Methylen-1-anthraquinon-sulfon (II) dürfte sich in Anbetracht der an bekannten Sulfonen beobachteten Beständigkeit der Kohlenstoff-Schwefelbildung, trotz der Labilität des Vierringes, nicht so leicht aufspalten lassen. Am vollständigsten lässt sich das Verhalten der neuen Verbindung erklären durch die Formel eines 2-Methylen-1-anthraquinon-sulfens (Formel III):



## 2. Über 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon.

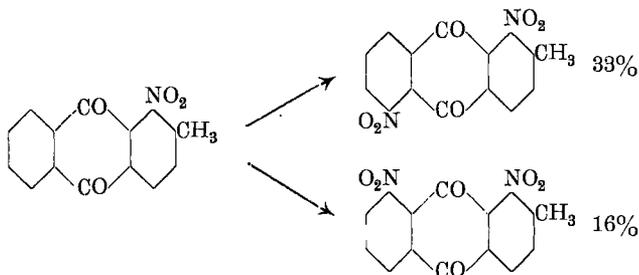
Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Methylgruppe auf die zu ihr o-ständige  $\alpha$ -Nitrogruppe stabilisierend wirkt derart, dass dieselbe der Einwirkung von wässrigem Natriumsulfit widersteht, während die Isomeren unter gleichen Bedingungen reduziert werden. Es war deshalb von Interesse, diese Untersuchungen auch auf diejenigen Dinitro-2-methylantrachinone auszudehnen, deren eine Nitrogruppe sich in o-Stellung zur Methylgruppe befindet. Diese werden erhalten durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf 1-Nitro-2-methylantrachinon bei höherer Temperatur. *Schaarschmidt* und *Stahlschmidt*<sup>1)</sup>, sowie *Eder*, *Bütler* und *Widmer*<sup>2)</sup> fanden, dass sich dabei in der Hauptsache die beiden Isomeren 1,5- und 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon

<sup>1)</sup> B. 45, 3452 (1912).

<sup>2)</sup> Helv. 7, 348 (1924).

bilden. Ihre Angaben über diese beiden Körper weichen aber stark voneinander ab, so dass die beiden Arbeiten vorerst nachgeprüft werden mussten. Als Ausgangspunkt diente bei allen Versuchen reines 1-Nitro-2-methylantrachinon. Die Angaben von *Schaarschmidt* erwiesen sich denn auch durchgängig als unrichtig. Die Anwendung von Eisessig als Trennungsmittel, wie *Schaarschmidt* sie vorschlägt, führt nicht zu einheitlichen Körpern. Die Trennungsmethode nach *Eder* mit Aceton ist sehr zeitraubend und zur Herstellung grösserer Mengen, infolge der geringen Löslichkeit der Dinitrokörper, nicht geeignet. Sehr einfach gelingt die Trennung der beiden Isomeren unter Benützung der Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Nitrokörper in Monohydrat. 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon ist darin auch in der Hitze fast unlöslich, während das 1,8-Isomere und der Mononitrokörper schon in der Kälte leicht aufgenommen werden. Es zeigte sich, dass auch *Eder* noch nicht völlig reines 1,5-Dinitroprodukt in den Händen gehabt hat. Dem reinen Körper kommt der Smp. 346—347° zu, nach *Eder* 329—331°. Hinsichtlich des 1,8-Dinitro-2-methylantrachinons konnte ich seine Angaben bestätigen.

Die Ausbeuten an Dinitrokörpern sind sehr unbefriedigend. Es bilden sich bei einer Gesamtausbeute von 95% nur 33% 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon und 16% 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon:



Die übrigen 46% bilden ein untrennbares Gemisch von Oxydationsprodukten, die zum Teil in Alkalien mit roter Farbe löslich sind. Es ist auffallend, wie empfindlich die in konz. Schwefelsäure gelösten Nitromethylantrachinone gegenüber Oxydationsmitteln sind, während sie sonst erst mit konz. Salpetersäure-Chromsäure oxydiert werden können.

Die Sulfitbehandlung zeitigte folgendes Ergebnis: 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon liess sich mit Natriumsulfit bei Kochtemperatur nicht umsetzen. Die 2-Methyl-1,5-antrachinon-disulfosäure konnte erst bei höherer Temperatur gewonnen werden. Auf eine nähere Untersuchung dieser Säure wurde jedoch verzichtet.

1,8-Dinitro-2-methylantrachinon konnte schon beim blossen Erwärmen auf dem Wasserbade in die entsprechende Disulfosäure umgewandelt werden.

Das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gegenüber Natriumsulfit kann natürlich auch zur Trennung derselben verwendet werden. Doch erhält man nach dieser Methode keine so reinen Produkte wie nach der oben beschriebenen.

### Experimenteller Teil.

#### *1-Nitro-2-methylantrachinon.*

200 gr 2-Methylantrachinon vom Smp. 170—172° werden in einem Rührkolben in 1800 gr Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und die Lösung mittels einer Kältemischung auf 0° abgekühlt. Hierauf gibt man unter kräftigem Rühren portionenweise 100 gr fein pulverisiertes Kaliumnitrat hinzu. Um die Bildung von Oxydationsprodukten und Dinitrokörpern zu vermeiden, soll die Temperatur nicht über 5° steigen. Das Nitroprodukt scheidet sich allmählich in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen aus. Nach ca. 15 Stunden ist die Reaktion beendet, man gibt dann auf die fünffache Menge Eis, filtriert das ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Produkt ab und wäscht neutral. Das saure Filtrat ist beinahe farblos, das neutrale Waschwasser dagegen goldgelb. Ein Farbenumschlag des Nitrokörpers tritt, wenn die Nitrierungstemperatur niedrig gehalten wird, nicht ein.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 97%, Smp. 229—245°. (Bestimmt, um das Trocknen zu vermeiden, an einem mit kleinerer Menge ausgeführten Parallelversuch.)

Zur Entfernung der Isomeren wird das Rohprodukt in einer Lösung von 200 gr Natriumsulfit in 2 Liter Wasser suspendiert und die Suspension während 6 Stunden gekocht. Man filtriert dann die dunkelbraune Lösung heiss ab, wäscht den Rückstand, bis das Filtrat farblos abläuft und trocknet. Die Ausbeute an gereinigtem 1-Nitro-2-methylantrachinon beträgt 82%. Dasselbe besteht aus feinen schwach grau gefärbten Kryställchen vom Smp. 265—267°. Nach einmaliger Extraktion mit Alkohol, zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Methylantrachinons, erhält man es chemisch rein. Smp. 269—270°. Die Nitrierung mit konz. Salpetersäure liefert infolge ihrer oxydativen Wirkung kein so reines Produkt. Doch verwendet man dieselbe vorteilhaft mit Schwefelsäuremonohydrat als Lösungsmittel, wenn ein amorpher Nitrokörper gewünscht wird.

Bezüglich der Eigenschaften von 1-Nitro-2-methylantrachinon sei verwiesen auf die Arbeiten von *Römer* und *Linck*<sup>1)</sup> und *Eder*<sup>2)</sup>.

#### Untersuchung der Natriumsulfitlösung.

Zur Isolierung der in die Sulfosäuren umgewandelten Isomeren des 1-Nitro-2-methylantrachinons wurde die dunkel gefärbte Natriumsulfitlösung auf 700 cm<sup>3</sup> eingengt, dann die heisse konzentrierte Lösung mit Kaliumchlorid versetzt. Dabei schieden sich die Kaliumsalze in braunen Flocken ab, von welchen noch warm abfiltriert wurde.

<sup>1)</sup> B. 16, 696 (1883).

<sup>2)</sup> Helv. 7, 341 (1924).

Die Entfernung der dunkelgefärbten Nebenprodukte gelang leicht durch Hinzufügen einiger Tropfen einer Natriumchloratlösung zur salzsauren Lösung der rohen Kaliumsalze. Nachdem von den ausgeschiedenen Harzen abfiltriert war, wurden aus der nunmehr hellgelben Lösung die Kaliumsalze wiederum mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Die Ausbeute betrug 12 gr.

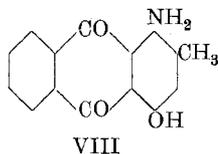
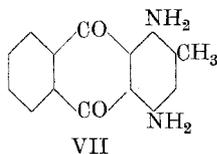
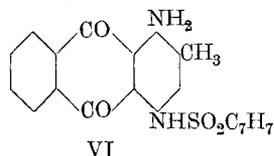
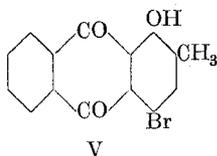
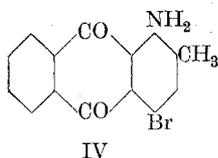
Die fraktionierte Krystallisation führte zu keinen ganz einheitlichen Produkten. Zur Analyse des Gemisches wurden die Kaliumsalze in die entsprechenden Chlorprodukte übergeführt. 4 gr der mehrmals aus Wasser umkrystallisierten Kaliumsalze wurden in 40 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure gelöst, die siedende Lösung tropfenweise mit einer Lösung von 7 gr Natriumchlorat in 25 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Das Chlorderivat begann sich sofort abzuscheiden. Nach einstündiger Reaktionsdauer wurde filtriert und gewaschen. Ausbeute 3 gr. Smp. 128—140°. Auch aus den Chlorderivaten konnte kein einheitlicher Körper gewonnen werden.

0,2396 gr Subst. gaben 0,1353 gr AgCl

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (256,5) Ber. Cl 13,82%

Monochlor-2-methylantrachinon. Gef. „ 13,97%

### Homonukleare Derivate von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon.



1-Amino-2-methylantrachinon wird erhalten durch einstündiges Kochen von 1 Teil 1-Nitro-2-methylantrachinon mit 3 1/2 Teilen Natriumsulfid und 20 Teilen Wasser. Ausbeute 97%. Smp. 199—200°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol ist es rein. Smp. 201 bis 202°.

1-Amino-2-methylantrachinon nimmt schon in der Kälte leicht 1 Atom Brom auf. Es bildet sich das:

#### 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon (Formel IV).

20 gr fein pulverisiertes 1-Amino-2-methylantrachinon, 200 cm<sup>3</sup> Eisessig und 14 gr Brom werden 10 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Bromprodukt scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit fast quantitativ aus. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wird filtriert, erst in wenig Eisessig, dann mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung geringer Mengen gebildeter Perbromide wird das Rohprodukt mit einer ca. 3-proz. Natriumbisulfidlösung aufgeköcht, wiederum filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 27 gr = 97% der Theorie eines

bei 242—243° schmelzenden Körpers. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Toluol schmilzt er konstant bei 346—347° unter Zersetzung. Feine braunrote Nadelchen.

0,2105 gr Subst. gaben 0,1243 gr AgBr  
 $C_{15}H_{10}O_2Br$  (315,9) Ber. Br 25,30%  
 Gef. „ 25,13%

1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon ist schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in siedendem Toluol und Eisessig, sehr leicht in heissem Nitrobenzol. Von konz. Schwefelsäure wird es mit grün-gelber Farbe aufgenommen.

*1-Oxy-2-methyl-4-bromanthrachinon* (Formel V).

Dieser Körper wurde gewonnen durch Diazotieren von 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon in konz. Schwefelsäure und nachträglichem Erhitzen des Diazokörpers. 10 gr 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon werden in 40 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 66° Bé gelöst. Man erwärmt auf 40—45° und trägt unter Rühren 2,5 gr Natriumnitrit portionenweise ein. Die dunkel gelbgrüne Farbe schlägt nach kurzer Zeit in braun-gelb um. Die Diazotierung ist beendet, wenn sich eine Probe vollständig in Wasser löst, was nach ca. 10 Minuten der Fall ist. Hierauf fügt man 4 gr Eis zu und erwärmt langsam auf 120°. (Erwärmt man ohne die Lösung vorher mit wenig Wasser zu verdünnen, so entweicht reichlich Schwefeldioxyd, es bilden sich in Soda mit violetter Farbe lösliche Oxydationsprodukte.) Es beginnt unter Schäumen eine lebhaft Stickstoffentwicklung, die Lösung färbt sich blutrot. Zur völligen Umsetzung erwärmt man noch kurze Zeit auf 150°, lässt dann erkalten, gibt auf Eis, filtriert den gelbgefärbten Oxykörper ab, wäscht neutral und trocknet. Die Ausbeute beträgt 9,1 gr = 92% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 166—168°. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig, aus welchem man den reinen Körper in gelben, filzigen Nadeln vom Smp. 176—177° erhält.

0,2755 gr Subst. gaben 0,1637 gr AgBr  
 $C_{15}H_9O_3Br$  (317,0) Ber. Br 25,21%  
 Gef. „ 25,29%

Das 1-Oxy-2-methyl-4-bromanthrachinon ist in der Wärme gut löslich in Eisessig und Toluol. Von verd. Natronlauge wird es beim Erwärmen mit rotvioletter Farbe aufgenommen. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

*1-Amino-2-methyl-4-toluolsulfamido-anthrachinon* (Formel VI).

8 gr 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon, 12 gr p-Toluolsulfamid, 8 gr Natriumacetat und 0,05 gr Kupferacetat werden mit 100 cm<sup>3</sup> Amylalkohol 12 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Kondensationsprodukt in feinen Schuppen. Diese werden abfiltriert, dann mit Wasser bis zum Verschwinden des Amylalkohols ausgekocht. Aus der amyalkoholischen Mutterlauge lässt sich durch Abblasen des Alkohols das überschüssige p-Toluolsulfamid leicht zurückgewinnen. Es krystallisiert aus der wässrigen Lösung, der man etwas Tierkohle zugesetzt hat, in weissen

Nadeln. Die Ausbeute an rohem Toluolsulfamidderivat beträgt 9,7 gr = 95% der Theorie. Smp. 252–253°. Aus o-Dichlorbenzol erhält man es in braunvioletten Schuppen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 271–272° schmelzen.

0,2846 gr. Subst. gaben 9,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 728 mm)  
 C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (406,1) Ber. N 3,45%  
 Gef. „ 3,51%

In o-Dichlorbenzol löst sich 1-Amino-2-methyl-4-toluolsulfamido-anthrachinon in der Hitze leicht mit braunroter Farbe. Schwerer wird es von Amylalkohol und Toluol aufgenommen. In den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich in gelb-brauner Farbe, welche beim Stehen infolge Verseifung zum 1,4-Diamino-2-methylanthrachinon in braun umschlägt.

#### 1,4-Diamino-2-methylanthrachinon (Formel VII).

Die Verseifung des Toluolsulfamidderivates zum Diamidkörper gelingt leicht durch schwaches Erwärmen seiner konzentrierten schwefelsauren Lösung. 6 gr 1-Amino-2-methyl-4-toluolsulfamido-anthrachinon werden in 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung während ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit lässt man erkalten und gibt auf die zehnfache Menge Eis. Zur Zersetzung des noch unzersetzten Sulfates kocht man auf, filtriert heiss, wäscht neutral und trocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3,7 gr = 97% der Theorie. Aus o-Dichlorbenzol erhält man den reinen Körper in Form violettschwarzer, metallisch glänzender Nadeln vom Smp. 247–248°.

0,1583 gr Subst. gaben 16,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 726 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (252,0) Ber. N 11,37%  
 Gef. „ 11,41%

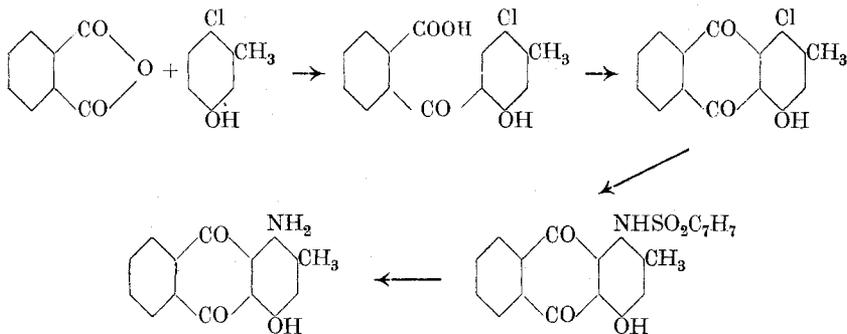
1,4-Diamino-2-methylanthrachinon ist schwer löslich in Äther und Alkohol, mässig in Toluol. Gut wird es in der Hitze aufgenommen von Eisessig und o-Dichlorbenzol mit blauvioletter Farbe. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braun. Beim Verdünnen der Lösung mit wenig Wasser scheidet sich das Disulfat in braunen Nadelchen ab.

#### 1-Amino-2-methyl-4-oxyanthrachinon (Formel VIII).

Der Ersatz der Oxygruppe des Bromatoms des 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinons durch die Oxygruppe wurde durchgeführt nach dem Verfahren des D.R.P. 203083<sup>1)</sup> der Farbwerke vormals *Friedr. Bayer*. Es ist vorteilhaft die Temperatur nicht über 150° zu steigern. Man erhält allerdings ein noch Brom enthaltendes Rohprodukt, dagegen bilden sich keine lästigen Oxydationsprodukte, welche bei höherer Temperatur unvermeidlich sind. Man erwärmt eine Lösung von 20 gr krystallisierter Borsäure in 100 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure auf 140° und trägt unter Rühren innerhalb 1 Stunde 10 gr 1-Amino-2-methyl-4-bromanthrachinon ein. Die Lösung färbt sich rasch blau-violett und es entweicht ein Gemisch von Brom und Bromwasserstoff. Nach dreistündiger Reaktionsdauer ist die Bromwasserstoffentwicklung nicht mehr merklich. Man lässt erkalten, giesst auf Eis, filtriert und wäscht neutral. Das feuchte Rohprodukt wird mit verd. Natronlauge ausgekocht, wobei der Oxykörper mit blauvioletter Farbe in Lösung geht. Hierauf wird vom Unlöslichen abfiltriert und mit verd. Salzsäure gefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 6,0 gr = 75% der Theorie. Aus Toluol erhält man das 1-Amino-2-methyl-4-oxyanthrachinon in violetten glänzenden Nadelchen vom Smp. 252–253°. Die Verbindung stimmt in allen Eigenschaften mit dem von *Ullmann* und *Schmidt*<sup>2)</sup> hergestellten 1-Amino-4-oxy-2-methylanthrachinon überein. Sie erhielten dasselbe durch Einwirkung von p-Toluolsulfamid auf 1-Chlor-2-methyl-4-oxyanthrachinon und nachheriger Verseifung des Toluolsulfamidderivates. 1-Chlor-2-methyl-4-oxyanthrachinon gewannen sie nach *Friedel-Crafts* aus Phtalsäure-anhydrid und o-Chlor-m-kresol.

<sup>1)</sup> Frdl. 9, 681.

<sup>2)</sup> B. 49, 739 (1916).



Damit ist die Konstitution der eben beschriebenen Verbindungen einwandfrei bewiesen.

### 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosaures Kalium.

20 gr reines 1-Nitro-2-methylantrachinon wurden in einem Rühr-autoklaven mit emailliertem Reaktionsgefäß, verkupferten Rührer und Thermometerrohr während sechs Stunden mit einer Lösung von 100 gr Natriumsulfit in 600 cm<sup>3</sup> Wasser auf 135° Innentemperatur erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz als Krystallbrei aus. Man filtriert mit dem noch unveränderten Ausgangsprodukt ab und wäscht mit wenig verd. Natriumchloridlösung. Das rohe Produkt ist braunrot gefärbt durch geringe Mengen bei der Umsetzung entstandener, intensiv gefärbter Aminverbindungen. Diese können leicht zerstört werden durch Oxydation mit Natriumnitrit oder Natriumchlorat. Zu diesem Zwecke versetzt man die heisse salzsaure Lösung des Natriumsalzes, nachdem man vom Unlöslichen abfiltriert hat, mit einigen Tropfen einer Natriumchloratlösung. Die dunkle Farbe hellt sich rasch auf unter Ausscheidung der harzartigen Oxydationsprodukte. Hierauf wird von diesen wiederum abfiltriert. Aus der nunmehr hellgelb gefärbten Lösung wird das Kaliumsalz durch Hinzufügen von Kaliumchlorid in mikroskopisch kleinen Nadelchen erhalten. Die Ausbeute beträgt 12 gr. Der unlösliche Teil (4 gr) besteht aus unverändertem Nitro-methylantrachinon neben wenig braun gefärbten Nadeln von 2-Methylantrachinon. Letzteres lässt sich isolieren durch Sublimation des Gemisches bei 180°. Man erhält orange gefärbte Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 174—175° zeigen. Die rote Farbe rührt von geringen Verunreinigungen her, die leicht durch Umlösen des Sublimates in natriumnitrithaltiger konz. Schwefelsäure entfernt werden können.

Smp. der Mischprobe mit 2-Methylantrachinon 173—174°.

Unter Zugrundelegung von 16 gr umgesetztem Nitroprodukt ergibt sich eine Ausbeute an Kaliumsalz von 60% der Theorie.

Das 2-methyl-1-anthrachinon-sulfosaure Kalium krystallisiert wasserfrei in fast farblosen Nadelchen.

0,2568 gr Subst. gaben 0,0654 gr K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>SK (340,2) Ber. K 11,50%  
 Gef. „ 11,43%

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisieren der freien Säure mit Soda in langen, filzigen, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten. Es krystallisiert mit zwei Mol. Krystallwasser (nicht wie *Ullmann*<sup>1)</sup> angibt wasserfrei).

0,4976 gr Subst. verloren 0,0507 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_{15}H_9O_5SNa + 2 H_2O$  (360,1) Ber. H<sub>2</sub>O 10,01%  
 Gef. „ 10,20%  
 0,3125 gr Subst. gaben 0,0613 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 $C_{15}H_9O_5SNa + 2 H_2O$  (360,1) Ber. Na 6,47%  
 Gef. „ 6,35%

Die freie Säure liess sich leicht gewinnen durch Kochen des Bariumsalzes mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure. Beim Ansäuern der stark eingeeengten wässrigen Lösung mit konz. Salzsäure scheidet sie sich in gelben filzigen Nadeln aus. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus 25-proz. Salzsäure umkrystallisiert. Sie enthält zwei Mol. Krystallwasser.

0,5005 gr Subst. verbrauchten 7,51 cm<sup>3</sup> 0.2-n. NaOH  
 $C_{15}H_{10}O_5S + 2 H_2O$  (338,1) Ber. NaOH 11,83%  
 Gef. „ 12,01%

2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, mit hellgelber Farbe. In der Hitze wird sie von konz. Salzsäure und Eisessig gut aufgenommen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist organe-gelb.

Abspaltung der Sulfogruppe: 3 gr der freien Säure wurden mit 0,1 gr Quecksilberoxyd innig verrieben und in 40 cm<sup>3</sup> 15-proz. Oleum gelöst. Nach halbstündigem Erwärmen auf 120—130° wurde erkalten gelassen, auf Eis gegeben, vom ausgeschiedenen 2-Methyl-anthrachinon abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Es wurden erhalten:

1,8 gr vom . . . . . Smp. 173—174°  
 Mischprobe mit 2-Methylanthrachinon . . . . Smp. 172—173°

*2-Methyl-1-anthrachinon-sulfochlorid.*

10 gr scharf getrocknetes, fein pulverisiertes Kaliumsalz werden mit 40 gr Phosphoroxychlorid und 10 gr Phosphorpentachlorid in einem Rundkolben mit eingeschlifffem Rückflusskühler und aufgesetztem Calciumchloridrohr allmählich auf 120° erwärmt. Die Reaktion tritt schon bei 60° ein und ist nach einer Stunde beendet. Nach dem Erkalten gibt man vorsichtig unter starkem Rühren auf Eis. Das Sulfochlorid scheidet sich dabei als gelbes Pulver ab. Dieses wird sofort abgesaugt, auf einem Tonteller gut verrieben und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 8,8 gr = 92% der Theorie. Smp. ca. 165°.

Das Sulfochlorid ist infolge seiner Zersetzlichkeit schwer zu krystallisieren. Aus diesem Grunde wurde auf seine Reindarstellung verzichtet.

*2-Methyl-1-anthrachinon-sulfanilid.*

4 gr 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfochlorid werden in 12 cm<sup>3</sup> trockenem Chlorbenzol gelöst. Zur heissen Lösung fügt man 2,5 gr Anilin in 3 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol, kocht nochmals auf und lässt erkalten. Das Anilid scheidet sich nach einiger Zeit in feinen,

<sup>1)</sup> B. 49, 739 (1916).

gelb gefärbten Nadelchen ab. Ausbeute 4,0 gr (87% der Theorie). Smp. des Rohanilids 125—127°. Aus Chlorbenzol erhält man es in gelben Nadelchen vom Smp. 132—133°.

0,3297 gr Subst. gaben 11,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 725 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS (377,1) Ber. N 3,71%

Gef. „ 3,80%

Das 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfanilid ist in Äther und Alkohol schwer löslich. Von Toluol und Chlorbenzol wird es in der Hitze leicht aufgenommen. Durch schwaches Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird es verseift, unter Bildung der Sulfosäure.

#### 2-Methylen-1-anthrachinon-sulfen.

(Formel III, Seite 647.)

Diese Verbindung erhält man in schlechter Ausbeute beim Erhitzen von 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfochlorid in Chlorbenzol. Es entwickelt sich dabei reichlich Chlorwasserstoffsäure. Beim Erkalten krystallisiert das Sulfen vollständig chlorfrei in schwach gelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol bei 221—222° schmelzen.

0,2187 gr Subst. gaben 0,5059 gr CO<sub>2</sub> und 0,0528 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S (284,1) Ber. C 63,36 H 2,84%

Gef. „ 63,11 „ 2,70%

2-Methylen-1-anthrachinon-sulfen wird schon durch kaltes Wasser hydrolysiert. Es entsteht eine schwach gelb gefärbte Lösung der 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure, welche durch Überführen in 1-Chlor-2-methylanthrachinon nachgewiesen wurde. Mit Anilin in Chlorbenzollösung entsteht 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfanilid.

#### 1-Chlor-2-methylanthrachinon.

Nach dem Verfahren des D. R. P. 205 195 der *Farbwerke vorm. Friedr. Bayer* erhält man aus 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure in vorzüglicher Ausbeute ein sehr reines Chlorderivat. Man löst 10 gr des Kaliumsalzes in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, fügt dann 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu und lässt zu der siedenden Lösung unter kräftigem Turbinieren 16 gr Natriumchlorat als wässrige Lösung langsam zutropfen. Das Chlorderivat scheidet sich rasch krystallinisch aus. Nach 1 ½ Stunden ist die Reaktion beendet. Man filtriert vom ausgeschiedenen Produkt ab. Ausbeute 6,5 gr = 93% der Theorie. Smp. 169—170°. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhält man es rein. Smp. 170—171°. Die Mischprobe mit 1-Chlor-2-methylanthrachinon, gewonnen aus 1-Amido-2-methylanthrachinon durch die *Sandmeyer'sche* Reaktion, gab keine Depression.

#### Dinitro-2-methylanthrachinone.

##### 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon.

Man löst in einem Rührkolben 20 gr reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon in 200 gr Schwefelsäuremonohydrat und erwärmt die Lösung auf 80°. Dann lässt man 50 gr Mischsäure (bestehend aus 10 gr Salpetersäure von 65% und 40 gr Monohydrat) zutropfen. Die Temperatur steigt auf 90—95°. Das 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon scheidet sich schon nach wenigen Minuten in feinen Nadeln aus. In einer Viertelstunde ist die Nitrierung beendet, man saugt auf einer Asbestnutsche ab und wäscht den Rückstand erst mit konz. Schwefel-

säure, dann mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Man erhält nach dieser Vorschrift 7,4 gr = 33% der Theorie. Smp. 343 bis 344°. Das 1,5-Dinitroprodukt ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Das Rohprodukt wird deshalb am besten durch Auskochen mit Eisessig gereinigt. Der reine Körper schmilzt bei 346—347° (nach *Eder*<sup>1)</sup> 329—331°). In konz. Schwefelsäure wie auch in Monohydrat löst er sich nur schwer mit gelber Farbe. Von Nitrobenzol wird er leicht aufgenommen, unter teilweiser Zersetzung.

*1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon.*

Das Filtrat, das die Waschschwefelsäure nicht mehr enthalten soll, wird auf Eis gegeben. Dabei scheidet sich das Gemisch des 1,8-Isomeren und der Oxydationsprodukte in gelben Flocken aus. Diese werden filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt ist stark rot gefärbt, wiegt 15,3 gr, es schmilzt sehr unsharp von 220—235°. Die Entfernung der Nebenprodukte gelingt am besten durch Extraktion mit Eisessig. Nach dreimaligem Auskochen mit je 100 cm<sup>3</sup> zeigen der Rückstand und die aus dem Eisessig sich ausscheidenden Nadeln denselben Schmelzpunkt von 292—294° (nach *Eder* Smp. 293—294°). Ausbeute 3,7 gr = 16% der Theorie.

Aus den verschiedenen Essigsäurefraktionen konnte kein krystallinischer Körper isoliert werden.

Die Gesamtausbeute bei der Dinitrierung beläuft sich auf 95%.

Ausbeute an 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon . . . . .	33%
Ausbeute an 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon . . . . .	16%
Oxydationsprodukte . . . . .	46%

Einwirkung von wässrigem Natriumsulfit.

a) Auf 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon.

10 gr 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon vom Smp. 343—344° wurden mit einer Lösung von 50 gr Natriumsulfit in 400 cm<sup>3</sup> Wasser während 48 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. 9,7 gr waren nach dieser Zeit noch unverändert.

b) Auf 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon.

Unter denselben Bedingungen wie sub a) tritt schon nach 6-stündigem Erhitzen völlige Lösung ein. Aus der auf 200 cm<sup>3</sup> eingeeengten Lösung scheidet sich das Natriumsalz der

*2-Methyl-1,8-anthrachinon-disulfosäure*

krystallinisch ab. Ausbeute an wasserfreiem Produkt: 10,4 gr = 75% der Theorie. Nach der Reinigung mit Salzsäure und Natriumchlorat erhält man das Natriumsalz in schwach gelben, filzigen Nadeln. Zur

<sup>1)</sup> Helv. 7, 348 (1924).

Analyse wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2961 gr Subst. gaben 0,0970 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> (426,1) Ber. Na 10,80%  
 Gef. „ 10,61%

Die freie Säure lässt sich am einfachsten über das Bleisalz gewinnen. 10 gr des Natriumsalzes werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Bleiacetatlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Bleisalz der Disulfosäure in feinen Nadeln ab. Es wird filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Umsetzung wird das Salz in einem Kolben mit 200 cm<sup>3</sup> essigsäurehaltigem Wasser aufgeschlemmt und auf dem Wasserbade solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, als sich Bleisulfid abscheidet. Dann wird von letzterem abfiltriert und die gelbgefärbte Lösung der Disulfosäure auf ca. 30 cm<sup>3</sup> eingengt. Durch konz. Salzsäure wird sie in derben Nadeln ausgeschieden. Ausbeute 8 gr. Aus 25-proz. Salzsäure wird die reine 2-Methyl-1,8-anthrachinon-disulfosäure in gelben Prismen erhalten. Sie krystallisiert mit fünf Mol. Krystallwasser.

0,3894 gr Subst. verbrauchten 8,20 cm<sup>3</sup> 0,2-n. NaOH  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O (472,12) Ber. NaOH 16,94%  
 Gef. „ 16,71%

Die 2-Methyl-1,8-anthrachinon-disulfosäure ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich. Konz. Salzsäure und Eisessig lösen sie leicht bei Siedehitze. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

### 1,5-Diamino-2-methylantrachinon.

10 gr fein pulverisiertes 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon werden in einem Rundkolben mit einer konzentrierten Lösung von 35 gr Natriumsulfid angeteigt. Es bildet sich rasch eine dunkel blaugrüne Lösung des Hydroxylaminderivats. Lässt sich kein unverändertes Dinitro-methylantrachinon mehr erkennen, so verdünnt man mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser und erhitzt unter starkem Rühren allmählich zum Sieden. Das Diamin scheidet sich als rotbrauner Krystallbrei aus. Nach halbstündigem Erhitzen ist die Reduktion beendet. Man filtriert und wäscht gut mit Wasser. Ausbeute 7,8 gr = 97% der Theorie. Smp. des Rohproduktes 208—210°. Zur Reinigung wird es am besten aus Amylalkohol umkrystallisiert: man erhält es in dunkel rotbraunen Nadeln vom Smp. 213—214° (nach *Schaarschmidt*<sup>1)</sup> 201—202°).

0,1613 gr Subst. gaben 16,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 724 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (252,01) Ber. N 11,37%  
 Gef. „ 11,50%

1,5-Diamino-2-methylantrachinon ist schwer löslich in Äther und Ligroin, mässig in Alkohol. Leicht wird es aufgenommen von siedendem Eisessig, Toluol und Amylalkohol mit rotbrauner Farbe. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

<sup>1)</sup> B. 45, 3452 (1912).

*1,5-Dibenzoylamino-2-methylantrachinon.*

4 gr 1,5-Diamino-2-methylantrachinon werden mit 30 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol und 12 gr Benzoylchlorid unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach zirka einer Stunde hat die Salzsäureentwicklung aufgehört. Man lässt erkalten, wobei das benzoyleerte Produkt in bräunlichen Krystallen sich abscheidet. Man filtriert und wäscht gut mit Äther. Aus Nitrobenzol erhält man den reinen Farbstoff in gelb-orange Blättchen, die bei 286–287° schmelzen.

Er lässt sich braunrot verküpen, zeigt aber im Gegensatz zu Dibenzoyl-amino-anthrachinon nur wenig Affinität zur vegetabilischen Faser.

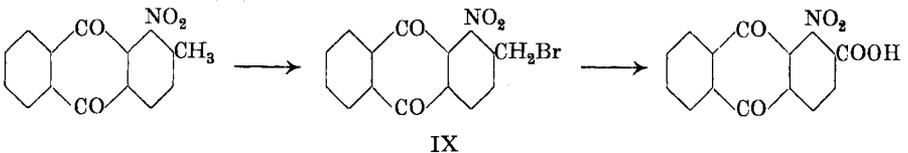
**II. Über 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon.**

Allgemeines.

*Fr. Ullmann*<sup>1)</sup> hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Brom auf 2-Methyl-anthrachinon, beziehungsweise seine o-Chlorsubstitutionsprodukte (1- und 3-Chlor-2-methylantrachinon) bromierte Körper entstehen, welche das Brom in der Seitenkette enthalten. Er erhielt immer als Hauptprodukt ein  $\omega$ -Dibromid. Beim 2-Methylantrachinon entstand nebenbei etwas Tribromid, während bei den Chlor-methylantrachinonen auch die Bildung von Monobromid beobachtet werden konnte. Die Dibromide erwiesen sich als recht reaktionsfähige Verbindungen. Sie liessen sich beim Erhitzen mit halogenentziehenden Mitteln wie Naturkupfer C oder Dimethylanilin zu Stilbenderivaten kondensieren (Anthraflavon<sup>2)</sup>), mittelst konz. Schwefelsäure wurden sie zu den entsprechenden Aldehyden verseift, welche ihrerseits leicht zu den Carbonsäuren oxydiert werden konnten.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Einwirkung von Brom auf 1-Nitro-2-methylantrachinon zu untersuchen und hofften, über die Bromprodukte zu neuen Nitro- bzw. Amidoderivaten des 2-Methylantrachinons zu gelangen.

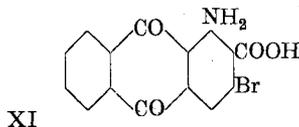
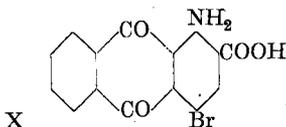
Beim Behandeln von 1-Nitro-2-methylantrachinon mit Brom in Nitrobenzollösung bildete sich als Hauptprodukt ein Monobromderivat. Die Stellung des Bromatoms konnte durch Oxydation mit Salpetersäure-Chromsäure nach dem D. R. P. 229 394 ermittelt werden. Es bildete sich die bekannte 1-Nitro-2-anthrachinon-carbonsäure, woraus hervorging, dass der Eintritt des Broms in die Seitenkette erfolgt war. Die Bromierung erwies sich als etwas heikel, weil das 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon (IX) bei zu hoher Temperatur und zu langer Reaktionsdauer grundlegende Veränderungen erleidet, auf die wir später ausführlich zurückkommen werden.



<sup>1)</sup> B. **46**, 712 (1913); **47**, 553 (1914); **49**, 739 (1916).

<sup>2)</sup> D. R. P. 199156, 260662; Frdl., **11**, 709.

Die Verseifung mit konz. Schwefelsäure führte nicht zu dem erwarteten 2-Oxymethyl-1-nitro-anthrachinon, sondern es entstand als Hauptprodukt (67%) ein in Soda mit tief roter Farbe löslicher bromhaltiger Körper. Schon *Römer* und *Linck*<sup>1)</sup> beobachteten, dass bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 1-Nitro-2-methylantrachinon in Ammoniak lösliche tief gefärbte Produkte entstehen, die sie aber nicht weiter untersuchten. Das aus dem bromierten Nitrokörper erhaltene Produkt zeichnet sich durch eine grosse Krystallisierfähigkeit aus. Bei näherer Untersuchung erwies es sich als eine Amino-brom-anthrachinon-carbonsäure. Ihre Konstitution konnte durch nachstehende Beobachtungen ermittelt werden. Bei der Zersetzung des Silbersalzes der Amino-oxy-anthrachinon-carbonsäure, welche aus der Bromverbindung leicht hergestellt werden konnte, durch Erhitzen im Vakuum, bildete sich Phtalsäure-anhydrid; alle heteronuklearen Säuren fallen daher ausser Betracht. Homonukleare Aminobromcarbonsäuren sind aber bei der bekannten 1,2-Stellung der Amino- bzw. der Carboxylgruppe nur noch zwei möglich. Es sind dies die 1-Amino-4-brom-2-anthrachinon-carbonsäure (X) und die 1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure (XI):



Von diesen beiden konnte die erstere synthetisch hergestellt werden durch Bromieren der 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure. Sie erwies sich aber als verschieden von dem Umlagerungsprodukt. Damit war die Konstitution desselben als 1,3-Amino-brom-anthrachinon-carbonsäure (XI) festgestellt.

Die Bildung dieser Säure ist nur denkbar durch intramolekulare Umlagerung. Aus der Stellung des Broms (o-Stellung zur Carboxylgruppe) geht klar hervor, dass die Wanderung des Bromatoms in den Kern vor der Veränderung der Methylgruppe stattgefunden haben muss. Als erste Phase des innern Verlaufs der Umlagerung ist somit die Bildung von 1-Nitro-2-methyl-3-brom-anthrachinon zu betrachten. Dieses lagert sich dann in die entsprechende Aminocarbonsäure um. Wir haben es in dieser wechselseitigen Oxydations- und Reduktionswirkung mit einer analogen Erscheinung zu tun, wie sie beim o-Nitrotoluol von *Preuss*, *Binz* und *Seidel*<sup>2)</sup>, beim 1-Nitro-2-methylantrachinon von *R. Scholl*<sup>3)</sup> beobachtet wurden. Ein äusserer Unterschied besteht allerdings darin, dass in den beiden erwähnten Fällen die Umlagerung durch wässriges bzw. alkoholisches Alkali bewirkt wird, während sie beim 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -bromantrachinon durch wässrige Schwefelsäure hervorgerufen wird. Nach *W. Löb*<sup>4)</sup> vollzieht sich die Umwandlung beim o-Nitrotoluol

<sup>1)</sup> B. 16, 696 (1883).

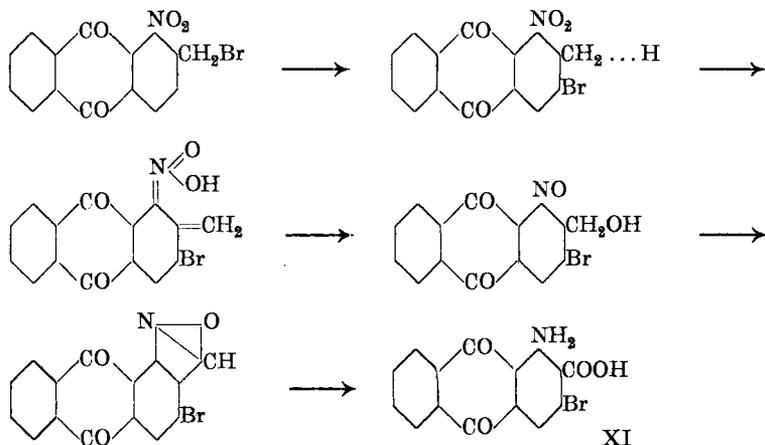
<sup>2)</sup> Z. angew. Ch. 1900, 385.

<sup>3)</sup> M. 34, 1011 (1913).

<sup>4)</sup> Z. El. Ch. 8, 775 (1902).

schon durch Wasser; dem Alkali bzw. dem Alkohol kommen nur beschleunigende bzw. lösende Wirkungen zu. Als Lösungsmittel wirkt aber auch die Schwefelsäure. Die Ursachen der überaus glatten Umlagerung liegt in dem labilen Zustand des intermediär sich bildenden 1-Nitro-2-methyl-3-brom-anthrachinons.

Bei Übertragung des von Scholl<sup>1)</sup> für die Umlagerung von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure aufgestellten Reaktionsmechanismus auf den Übergang von 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -bromanthrachinon in 1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure ergibt sich folgende Formelreihe:

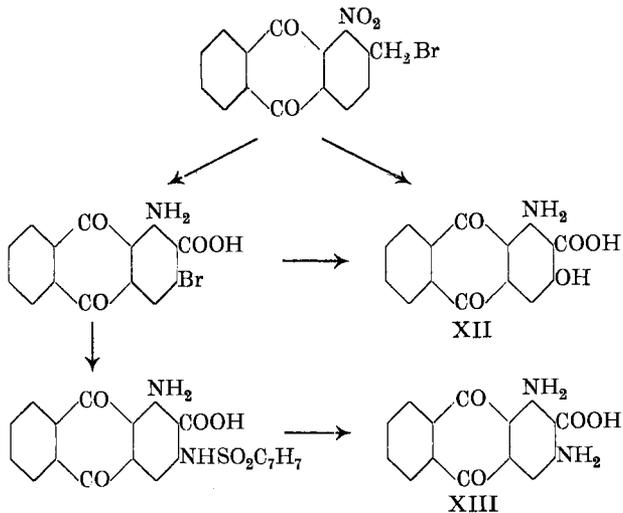


Der Reaktionsverlauf besteht im wesentlichen in einer Wasserabspaltung zum 3-Brom-1,2-anthrachinon-isoxazol, welches durch Hydratisierung in die 3-Brom-1,2-amino-anthrachinon-carbonsäure übergeführt wird. Die Umlagerung erfolgt auch nur in wässriger Schwefelsäure. Bei Abwesenheit von Wasser, z. B. in Monohydrat, bildet sich keine Carbonsäure.

Das Brom der 1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure zeigt eine bei  $\beta$ -ständigen Bromatomen nicht oft beobachtete Reaktionsfähigkeit<sup>2)</sup>. Bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Borsäure wird die entsprechende Oxycarbonsäure (XII) erhalten. Sie lässt sich nach dieser Methode auch direkt aus 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthraquinon gewinnen, und zwar mit einer Ausbeute von 85%. Mit Toluolsulfamid lässt sich die 1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure ebenfalls kondensieren. Man gelangt nach dem Verseifen des Toluolsulfamid-derivates zur 1,3-Diamino-2-anthrachinon-carbonsäure (XIII):

<sup>1)</sup> M. 34, 1011 (1913).

<sup>2)</sup> Die Reaktionsfähigkeit scheint durch den Einfluss der Carboxylgruppe hervorgerufen zu werden. Das Brom in der 3-Brom-2-anthrachinon-carbonsäure (Ullmann, B. 47, 553 [1914]) erwies sich ebenfalls als sehr beweglich. Es liess sich leicht durch die Amino- und Anilidgruppe, sowie durch den Anthrachinoniminrest ersetzen.



Die Brom- sowohl als die Oxamino-anthrachinon-carbonsäure lassen sich leicht diazotieren. Aus den Diazo-körpern konnten jedoch weder durch Kochen noch durch die *Sandmeyer'sche* Reaktion einheitliche, krystallisierbare Körper gewonnen werden. Es trat immer eine starke Verharzung ein.

1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon erleidet, wie schon eingangs angedeutet wurde, bei seiner Herstellung in Nitrobenzollösung leicht Veränderungen. Man erhält bei zu langer Reaktionsdauer, sowie bei zu hoher Temperatur neben einem unreinen Bromprodukt in Alkalien mit tieferer Farbe lösliche Körper. Dieselben werden auch erhalten bei längerem Erhitzen des reinen Bromproduktes in Nitrobenzol. Sie erwiesen sich als ein Gemisch einer Amino- und Amino-brom-anthrachinon-carbonsäure. Nach zahlreichen Versuchen wurde gefunden, dass sich bei Anwendung von o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Bromwasserstoff reine 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure bildet. Brom-amino-anthrachinon-carbonsäure, in Nitrobenzol als Lösungsmittel, bildet sich infolge Oxydation des Bromwasserstoffes durch Nitrobenzol.

Die Bildung von 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure zeigt zweifellos eine starke Analogie mit der Bildung von 3,5-Dibrom-anthranilsäure bei der Einwirkung von Brom auf o-Nitrotoluol. Sie wurde von *Wachendorf*<sup>1)</sup> erhalten beim Versuche, o-Nitro-benzylchlorid herzustellen. Als solche erkannt wurde sie jedoch erst viel später durch *Friedländer* und *Laske*<sup>2)</sup>.

Die Stellung der Bromatome in o- und p-Stellung zur Amino-gruppe deutet auf eine Bromierung erst nach der Umlagerung. *Scholl* erklärt den Reaktionsmechanismus auf folgende Weise:

<sup>1)</sup> A. 185, 281 (1877).

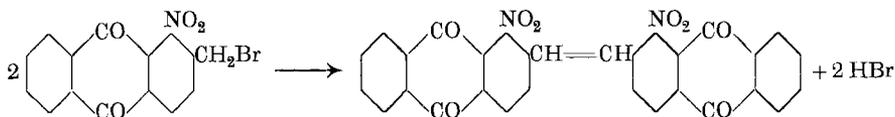
<sup>2)</sup> M. 28, 987 (1907).

- 1) Bromierung des Methyls.
- 2) Reduktion der Nitrogruppe durch den nach 1) gebildeten Bromwasserstoff.
- 3) Umsetzung des gebromten Methyls mit dem nach 2) gebildeten Wasser.
- 4) Bromierung der so gebildeten Anthranilsäure.

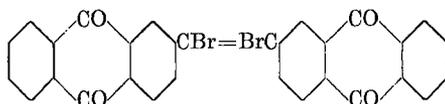
Diese Erklärung ist nur haltbar unter der Voraussetzung einer erschöpfenden Bromierung der Seitenkette. *Wachendorf*<sup>1)</sup> und *Ph. Greiff*<sup>2)</sup>, der die Versuche *Wachendorfs* wiederholte, verwendeten zur Bromierung stets einen Unterschuss an Brom, konnten aber neben der Dibrom-anthranilsäure immer nur unverändertes o-Nitrotoluol feststellen, eine Tatsache, die sehr gegen die Annahme *Scholls* spricht.

Das Beispiel des 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinons zeigt nun, dass die Umlagerung schon aus dem Monobromderivat erfolgt, ferner dass der Bromwasserstoff an der Reaktion nicht teilnimmt. Diese verläuft nämlich sogar in besserer Ausbeute bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat.

Die Reaktionsbedingungen und der Reaktionsverlauf machen es daher sehr wahrscheinlich, dass primär ein Stilbenderivat sich bildet, dem folgende Konstitution zukommen müsste:



*Ullmann*<sup>3)</sup> erhielt unter denselben Bedingungen aus 2-Methyl- $\omega$ -dibrom-anthrachinon das 2,2'-Dianthrachinoyl-acetylen-dibromid:



Über den weiteren Verlauf der Umlagerung liegt zur Zeit kein genügendes Versuchsmaterial vor, so dass darüber noch nichts ausgesagt werden kann.

Es steht fest, dass die Umlagerung beim o-Nitrotoluol und beim 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -bromanthrachinon nach demselben Reaktionsmechanismus verläuft, und zwar nicht nach dem von *Scholl* angegebenen.

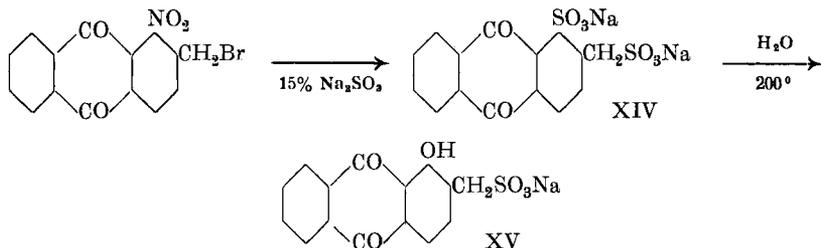
Die Verseifung von 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon wurde noch auf anderem Wege probiert. Reduktionsversuche scheiterten an der Beweglichkeit des Broms. Die Verseifung nach dem Verfahren der *Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning*<sup>4)</sup> mit Eisessig und Metallsalzen führte ebenfalls zu keinem Ergebnis. Schliesslich gelang es, durch Einwirkung von wässrigem Natriumsulfid, 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon in eine Sulfosäure überzuführen, und zwar zeigte es sich, dass sowohl die Nitrogruppe als auch das Brom in Reaktion getreten waren. Es bildete sich die 1,2- $\omega$ -Methyl-anthrachinon-disulfosäure (XIV):

<sup>1)</sup> A. **185**, 281 (1877).

<sup>2)</sup> B. **13**, 288 (1880).

<sup>3)</sup> B. **43**, 715 (1913).

<sup>4)</sup> D. R. P. 361043.



Die aliphatisch gebundene Sulfogruppe sitzt ausserordentlich fest, während die kernsubstituierte schon beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  durch die Oxygruppe ersetzt wird. Diese Oxysulfosäure löst sich in verd. Alkalien mit karminroter Farbe. Ihr Kaliumsalz zeigt die für Anthrachinon-sulfosäuren charakteristische Schwerlöslichkeit nicht mehr.

### Experimenteller Teil.

#### *1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon* (Formel IX).

40 gr reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon werden in einem Rundkolben mit eingeschlipfemem Rückflusskühler mit  $80\text{ cm}^3$  trockenem Nitrobenzol auf dem Ölbade auf  $175^\circ$  erwärmt. Ohne die völlige Lösung abzuwarten, wird mit dem Zusetzen des Broms begonnen. Sobald die Bromwasserstoffentwicklung eingesetzt hat, lässt man die Temperatur des Ölbades auf  $155^\circ$  sinken. Man reguliert die Bromzufuhr so, dass durch den Tropftrichter, der, um Bromverluste durch den entweichenden Bromwasserstoff tunlichst zu vermeiden, bis fast zur Reaktionsflüssigkeit reichen soll, innerhalb 3 Stunden 50 gr Brom, die man zweckmässig mit  $30\text{ cm}^3$  Nitrobenzol verdünnt, zutropfen. Nachdem alles Brom zugesetzt ist, erwärmt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $160^\circ$ , lässt dann, obwohl die Bromwasserstoffentwicklung immer noch erheblich ist, auf ca.  $100^\circ$  abkühlen und gibt durch den Kühler vorsichtig  $200\text{ cm}^3$  Alkohol zu. Das Reaktionsprodukt erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei; dieser wird noch warm filtriert und gut mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 40 gr oder 80% der Theorie. Smp.  $207\text{--}208^\circ$ . Aus der Mutterlauge lassen sich nach dem Erkalten noch ca. 3 gr unreineres Produkt gewinnen. Aus Eisessig krystallisiert das Produkt in schwach gelb gefärbten Prismen vom Smp.  $210\text{--}211^\circ$  unter Zersetzung.

0,2564 gr Subst. gaben 0,1044 gr AgBr

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$  (346,0) Ber. Br 23,10%

Gef. „ 23,38%

1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon ist in Äther und Alkohol fast unlöslich. Leichter wird es von Toluol und Eisessig in der Hitze aufgenommen. In siedendem Nitrobenzol löst es sich sehr leicht, doch wird es bei dieser Temperatur zersetzt. In konz. Schwefelsäure löst es sich nur schwer, leicht dagegen in Schwefelsäuremonohydrat mit gelber Farbe.

Wird die Bromierung bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung fortgesetzt, so erhält man in schlechterer Ausbeute ein sehr unreines Produkt, das in Soda mit roter Farbe lösliche Umwandlungsprodukte enthält. Derselbe Übelstand tritt auch ein bei höherer Temperatur. Stärker bromierte Produkte konnten auch bei Anwendung eines grossen Bromüberschusses nicht beobachtet werden.

Erhitzt man den reinen Körper längere Zeit mit Nitrobenzol unter Rückfluss zum Sieden, so erhält man unter Bromwasserstoffabspaltung ein in Alkalien mit tief roter Farbe lösliches Produkt, welches sich als Gemisch von 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure und 1-Amino-4-brom-2-anthrachinon-carbonsäure erwies. Letztere bildet sich durch Einwirkung des Broms, welches infolge der reduktiven Wirkung des Bromwasserstoffs auf Nitrobenzol entsteht.

Wird endlich 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon mit Nitrobenzol bei Gegenwart von Brom unter Ausschluss von Feuchtigkeit erhitzt, so findet merkwürdigerweise keine Umlagerung statt. Man erhält einen einheitlichen, in Soda unlöslichen, in gelben Blättchen kristallisierenden Körper vom Smp. 245—246°. Er enthält neben der Nitrogruppe 2 Atome Brom und stellt höchstwahrscheinlich das 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -dibrom-anthrachinon dar.

#### *Oxydation von 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon.*

1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon erwies sich gegenüber den meisten Oxydationsmitteln als sehr widerstandsfähig. Die Oxydation gelang schliesslich nach dem Verfahren des D. R. P. 229 394<sup>1)</sup> der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* mit konz. Salpetersäure und Chromsäure. 2 gr des Bromproduktes wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 zum Sieden erhitzt und im Verlaufe von 2 Stunden mit 12 gr Chromsäure versetzt. Es entwich ein Gemisch von Brom und nitrosen Gasen; die Reaktionsflüssigkeit färbte sich allmählich grün. Nach 12-stündiger Reaktionsdauer war der grösste Teil in Soda löslich. Der Versuch wurde unterbrochen, die Reaktionslösung, aus welcher sich das Oxydationsprodukt zum Teil in fast weissen Blättchen ausgeschieden hatte, auf 200 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Nach dem Filtrieren und Waschen wurde das Rohprodukt in Soda aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert, die Carbonsäure durch verd. Salzsäure wiederum gefällt. Es wurden erhalten 0,7 gr eines bei 279—280° schmelzenden Körpers, welcher mit 1-Nitro-2-anthrachinon-carbonsäure keine Schmelzpunktsdepression gab.

#### *1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure (Formel XI).*

20 gr 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon werden in 150 cm<sup>3</sup> Schwefelsäuremonohydrat gelöst und in die Lösung unter Turbinieren

<sup>1)</sup> Frdl. 10, 601.

6 gr Eis eingetragen; dabei scheidet sich ein Teil in feinen Flocken wiederum aus. Man erhitzt dann auf dem Ölbad auf 155° und verfolgt die Umlagerung durch zeitweilige Probenahme. Ist an zwei aufeinanderfolgenden mit Ammoniak versetzten Proben keine Farbverstärkung mehr zu konstatieren, so ist die Reaktion beendet, was nach 10 Stunden immer der Fall ist. Man lässt erkalten, gibt die schwarzbraun gefärbte Reaktionslösung auf die 10-fache Menge Eis. Das Umlagerungsprodukt scheidet sich in dunkel rotbraunen Flocken aus. Hierauf wird aufgeköcht, filtriert und neutral gewaschen. Das Rohprodukt enthält immer eine gewisse Menge alkaliunlöslicher Bestandteile. Man rührt deshalb mit Wasser an, versetzt mit Ammoniak, und filtriert vom Unlöslichen ab. Aus der tiefrot gefärbten Lösung des Ammoniumsalses wird die Carbonsäure am besten heiss mit Salzsäure gefällt. Man erhält sie als rotbraunes glänzendes Pulver in einer Ausbeute von 13,6 gr = 67%. Smp. 292—294°. Die rohe Säure ist immer verunreinigt durch 1-Amino-3-oxy-2-anthrachinon-carbonsäure (XII), welche durch Abspaltung des Broms entstanden ist. Die Entfernung derselben gelingt infolge der geringen Löslichkeitsunterschiede nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Man erhält die reine Verbindung in feinen, grün bronzierenden Nadelchen vom Smp. 326—327°.

0,2557 gr Subst. gaben	0,1011 gr AgBr
C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NBr (346,0)	Ber. Br 23,10%
	Gef. „ 22,71%

1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure ist in Äther und Alkohol unlöslich, schwer löst sie sich in siedendem Toluol und Eisessig. Leicht wird sie von o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol in der Hitze aufgenommen. In Alkalien löst sie sich mit tieferer Farbe. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen mit Borsäure schlägt sie in blauviolett um.

*1-Amino-3-oxy-2-anthrachinon-carbonsäure* (Formel XII).

Das Bromatom der Amino-brom-anthrachinon-carbonsäure lässt sich nach dem Verfahren von D. R. P. 203 083<sup>1)</sup> sehr leicht durch die Oxygruppe ersetzen. Man erwärmt in einem Rundkolben eine Lösung von 100 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 66 Bé und 13 gr krystallisierter Borsäure auf 130°, trägt bei dieser Temperatur 10 gr des Umlagerungsproduktes portionenweise ein. Die Lösung färbt sich rasch tief blauviolett. Nachdem alles eingetragen ist, wird die Temperatur auf 150 bis 160° erhöht. Zur Entfernung der sich entwickelnden Brom- und Bromwasserstoffdämpfe leitet man zweckmässig einen mässigen Kohlendioxidstrom durch die Lösung. Nach 5 Stunden ist die Reaktion beendet, man lässt erkalten, gibt auf Eis, filtriert, wäscht neutral und trocknet. Ausbeute 7,9 gr = 98% der Theorie. Smp. 300—302°. Aus Nitrobenzol

<sup>1)</sup> By, Frdl. 9, 681.

krystallisiert der Oxykörper in metallisch glänzenden, violettschwarzen Nadelchen, die rein bei 322—323° schmelzen.

0,2545 gr Subst. gaben 0,4482 gr CO<sub>2</sub> und 0,0523 gr H<sub>2</sub>O

0,1928 gr Subst. gaben 8,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 731 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N (283,0) Ber. C 63,61 H 3,20 N 4,95%

Gef. „ 63,43 „ 3,09 „ 4,89%

1-Amino-3-oxy-2-anthrachinon-carbonsäure ist fast unlöslich in den niedrig siedenden Lösungsmitteln, schwer in siedendem Toluol und Eisessig. o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol nehmen sie in der Hitze gut auf. Verdünnte Alkalien lösen sie mit blauvioletter, konzentrierte mit blauer Farbe. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen, die auf Zusatz von Borsäure in ein rot irisierendes Blau umschlägt.

Vorchromierte Wolle wird in lebhaften blauvioletten Tönen angefärbt, die jedoch nicht walkecht sind. Auf chromgebeizter Baumwolle entsteht ein Braun.

Diese Oxycarbonsäure kann auch direkt aus 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon gewonnen werden. Es werden z. B. 10 gr dieser Verbindung bei 150—160° in eine Lösung von 14 gr krystallisierter Borsäure in 100 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 8-stündiger Reaktionsdauer löst sich eine Probe vollständig in Ammoniak. Die Aufarbeitung ist analog derjenigen der Amino-brom-carbonsäure. Ausbeute 7 gr = 85% der Theorie. Smp. 303—304°. Die Mischprobe mit der aus dem Brom-Umlagerungsprodukt hergestellten Säure ergab keine Depression.

*Silbersalz der 1-Amino-3-oxy-2-anthrachinon-carbonsäure.*

Man versetzt die heisse Lösung des Ammoniumsalzes, die frei von Ammoniak sein soll, mit einem Überschuss von Silbernitrat. Das Silbersalz fällt in violetten Flocken aus. Diese werden heiss abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Violettschwarzes Pulver. Zur Analyse wurde bei 105° getrocknet.

0,2547 gr Subst. gaben 0,0701 gr Ag

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NAg (389,9) Ber. Ag 27,67%

Gef. „ 27,53%

Beim Erhitzen des Silbersalzes im Vakuumsublimierapparat trat teilweise eine Aufspaltung des Anthrachinonkerns ein. Es bildeten sich schöne Nadeln von Phtalsäureanhydrid.

*1,3-Diamino-2-anthrachinon-carbonsäure (Formel XIII).*

Diese Säure wurde hergestellt aus 1,3-Amino-brom-2-anthrachinon-carbonsäure über das entsprechende p-Toluolsulfamidderivat. 6 gr der rohen Amidobromcarbonsäure werden mit 120 cm<sup>3</sup> trockenem Amylalkohol, 10 gr p-Toluolsulfamid und einer Spur Kupferacetat 14 Stunden lang rückfließend erhitzt. Man giesst dann die violett gefärbte Lösung auf Wasser und bläst den Amylalkohol mit Wasserdampf ab. Dabei geht das Natriumsalz der Säure mit violettblauer Farbe in Lösung. Nachdem von den ausgeschiedenen, alkaliunlöslichen Kondensations-

produkten abfiltriert ist, versetzt man das Filtrat mit Salzsäure, filtriert das ausgeschiedene Produkt, wäscht neutral und trocknet. Ausbeute 5,4 gr. Das Toluolsulfamidderivat ist wegen seiner Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln schwer zu reinigen. Es wurde deshalb nicht weiter untersucht, sondern direkt verseift. 5 gr desselben werden in 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und auf dem Wasserbade während 1 Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man auf Wasser, wobei sich das Diamin in dunkel violettblauen Flocken ausscheidet. Diese werden filtriert und mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Ausbeute 2,9 gr (= 66% der Theorie). Aus Nitrobenzol krystallisiert es in blauschwarzen Nadelchen. Ihr Schmelzpunkt lässt sich der dunkeln Farbe und des starken Sublimierens wegen nur schwer bestimmen. Er liegt zwischen 320 und 325°.

0,0658 gr Subst. gaben 5,85 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 732 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (282,0) Ber. N 9,93%  
Gef. „ 9,90%

Die 1,3-Diamino-2-anthrachinon-carbonsäure ist in Äther und Alkohol fast unlöslich, nur schwer löst sie sich in siedendem Toluol und Eisessig. Von heissem Nitrobenzol wird sie mit rein blauer Farbe aufgenommen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit brauner, stark grün fluoreszierender Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit wenig Wasser erhält man das Sulfat in feinen rotbraunen Nadeln.

#### *1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure.*

Bei längerem Erhitzen von 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon in Nitrobenzol erhält man, wie schon erwähnt wurde, ein Gemisch von Amino- und Amino-brom-anthrachinon-carbonsäure. Die Bildung der letzteren kann vermieden werden bei Verwendung eines indifferenten Lösungsmittels. Als solches eignet sich besonders o-Dichlorbenzol. 5 gr 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon, 5 gr Natriumacetat und 20 cm<sup>3</sup> o-Dichlorbenzol werden im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich grösstenteils beim Erkalten aus. Es besteht aus braun gefärbten Krystallen neben unverändertem Ausgangsmaterial. Die Trennung dieser beiden Körper gelang leicht. Beim Kochen mit verd. Ammoniak geht der erstere mit tieferer Farbe in Lösung. Man trennt durch Filtrieren vom Unlöslichen und arbeitet die Amino-carbonsäure in üblicher Weise auf. Man erhält 1 gr vom Smp. 286—287°. Aus Nitrobenzol krystallisiert die Verbindung in filzigen rotbraunen Nadeln, die rein bei 295—296° schmelzen. Die Mischprobe mit 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure, hergestellt durch Reduktion von 1-Nitro-2-anthrachinon-carbonsäure, zeigte keine Depression. Der Schmelzpunkt dieser Amino-anthrachinon-carbonsäure wird von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup>, die sie nach ganz verschiedenen Methoden

<sup>1)</sup> Scholl, M. 34, 1011 (1913); B. 46, 1639 (1913); Ullmann, B. 46, 747 (1913).

herstellten, übereinstimmend bei 286° angegeben, doch dürfte dieser einem noch nicht völlig reinen Produkt zukommen.

Die 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelb-brauner Farbe. (Nach Scholl<sup>1</sup>) braunschwarz; die dunkle Lösungsfarbe seines Produktes rührte höchst wahrscheinlich von geringen Verunreinigungen her).

*1-Amino-4-brom-2-anthrachinon-carbonsäure.*

Die Carboxylgruppe erschwert den Eintritt des Broms in erheblichem Masse. Scholl<sup>2</sup>), der diese Säure schon herstellte, verwendete zur Bromierung einen ca. 20-fachen Überschuss an Brom. Dabei erleidet aber anscheinend die Aminogruppe zum Teil Veränderungen. Ein sehr reines Produkt wird nach folgender Vorschrift erhalten: Man löst 1 gr 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure in 10 cm<sup>3</sup> o-Dichlorbenzol, versetzt dann die heisse Lösung mit 0,5 gr Brom in 2 cm<sup>3</sup> Dichlorbenzol. Die Bromierung ist in einigen Minuten beendet. Das Bromprodukt ist auch in Hitze fast unlöslich und scheidet sich in mikroskopischen Krystallen ab. Man filtriert und wäscht gut mit Äther. Ausbeute 1,1 gr Smp. des Rohproduktes 314—315°. Aus Nitrobenzol wird es in braunroten glänzenden Nadelchen vom Smp. 324—325° erhalten. (Scholl gibt einen Smp. von 296—298° an).

0,2678 gr Subst. gaben 0,1086 gr AgBr

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NBr (346,0) Ber. Br 23,10%

Gef. „ 23,29%

1-Amino-4-brom-2-anthrachinon-carbonsäure ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln beinahe unlöslich, schwer auch in siedendem Toluol, Eisessig und o-Dichlorbenzol. Von Nitrobenzol wird es leicht in rotbrauner Farbe aufgenommen. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

*1,2-ω-methylanthrachinon-disulfosaures Kalium (Formel XIV).*

20 gr 1-Nitro-2-methyl-ω-brom-anthrachinon werden in einem Rührautoklaven während 5 Stunden auf 120° erwärmt. Die Berührung der Reaktionsflüssigkeit mit Eisen ist tunlichst zu vermeiden. Nach Ablauf der Reaktionsdauer ist das Ausgangsprodukt vollständig in Lösung gegangen. Das Natriumsalz der Disulfosäure lässt sich wegen seiner grossen Löslichkeit nicht isolieren. Man versetzt deshalb die braun gefärbte, heisse Lösung desselben mit Kaliumchlorid, wobei sich das Kaliumsalz krystallinisch abscheidet. Ausbeute an Rohprodukt 16 gr = 58% der Theorie. Die Reinigung erfolgt analog derjenigen der 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure mit Natriumchlorat in salzsaurer Lösung. Die wässrige Lösung des vorgereinigten Produktes färbt sich bei Zusatz von verd. Natronlauge rot. Die rote Farbe wird verursacht

<sup>1</sup>) M. 34, 1011 (1913).

<sup>2</sup>) M. 34, 1011 (1913).

durch geringe Mengen bei der Reaktion durch Abspaltung der kernsubstituierten Sulfogruppe entstandener Oxysulfosäure. Das reine Salz, welches leicht durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser erhalten wird, ist auch in alkalischer Lösung mit gelber Farbe löslich. Es bildet gelbliche, mikroskopisch kleine Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0,2424 gr Subst. gaben 0,0912 gr  $K_2SO_4$   
 $C_{15}H_8O_6S_2K_2$  (458,3) Ber. K 17,07%  
 Gef. „ 16,90%

Das Kaliumsalz dieser Disulfosäure löst sich in kaltem Wasser nur schwer, leicht dagegen in heissem. Von konz. Schwefelsäure wird es in gelber Farbe aufgenommen.

*1-oxy-anthrachinon-2-methyl- $\omega$ -sulfosaures Kalium* (Formel XV).

6 gr 1,2- $\omega$ -methyl-anthrachinon-disulfosaures Kalium und 30 cm<sup>3</sup> Wasser wurden in einem Bombenrohr 24 Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil der Oxysulfosäure neben unverändertem Ausgangsprodukt aus. Man nutsch ab und wäscht mit ca. 50 cm<sup>3</sup> Wasser. Aus dem Filtrat, das goldgelb gefärbt ist, erhält man die Oxysulfosäure durch Aussalzen mit Kaliumchlorid fast rein. Durch Digerieren des Rückstandes mit kaltem Wasser, in welchem das Kaliumsalz der Disulfosäure nur schwer löslich ist, lässt sich noch etwas Oxysäure gewinnen. Die Ausbeute an derselben ist schlecht, sie beträgt nur ca. 30%. Die Reinigung gelingt infolge der grossen Löslichkeit dieses Kaliumsalzes am besten durch abwechselungsweise Eindampfen und Digerieren mit kaltem Wasser. Zur Analyse wurde bei 140° getrocknet.

0,2097 gr Subst. gaben 0,0501 gr  $K_2SO_4$   
 $C_{15}H_8O_6SK$  (356,2) Ber. K 10,98%  
 Gef. „ 10,73%

Das Kaliumsalz der 1-Oxy-anthrachinon-2-methyl- $\omega$ -sulfosäure ist in Wasser leicht löslich. Von Alkalien wird es mit karminroter Farbe aufgenommen. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde gezeigt, dass sich 2-Methylanthrachinon nicht direkt sulfurieren lässt.
2. 1-Nitro-2-methylanthrachinon wird durch wässriges Natriumsulfit bei Siedetemperatur nicht verändert, im Gegensatz zu seinen Isomeren. Dieses verschiedene Verhalten eignet sich sehr gut zur Reinigung des rohen Nitrierungsproduktes.
3. 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfosäure wird nach dem Natriumsulfitverfahren erst bei höherer Temperatur erhalten. Eisen verhindert ihre Bildung, während Kupfer den Reaktionsverlauf begünstigt.
4. 2-Methyl-1-anthrachinon-sulfochlorid spaltet leicht Chlorwasserstoff ab unter Bildung des 2-Methylen-1-anthrachinon-sulfens.

5. Bei der Einwirkung von Brom auf 1-Nitro-2-methylanthrachinon entsteht 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon. Dieses lagert sich beim Erhitzen mit wässriger Schwefelsäure in 1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure um. Beim Erhitzen mit Borsäure-Schwefelsäure entsteht die entsprechende Oxycarbonsäure.
6. Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon in *o*-Dichlorbenzol entsteht 1-Amino-2-anthrachinon-carbonsäure.
7. 1-Nitro-2-methyl- $\omega$ -brom-anthrachinon wird durch wässriges Natriumsulfit bei 120° in eine Disulfosäure übergeführt, deren kernsubstituierte Sulfogruppe schon beim Erhitzen mit Wasser durch die Oxygruppe ersetzt wird.

Zürich, Organ.-techn. Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule,  
Frühling 1925.

### Konstitution und Farbe XIV

von F. Kehrman.

(25. VIII. 27.)

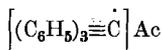
Bald nach Erscheinen meiner XI. Mitteilung<sup>1)</sup> über Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe von Kohlenstoffverbindungen hat *W. Dilthey* eine umfassende neue Theorie der Konstitution der Farbstoffsalze veröffentlicht<sup>2)</sup>.

Dieser Forscher betrachtet mit koordinativen Lücken behaftete Atome als Haupt-Chromophore sämtlicher Farbstoffsalze, der basischen sowohl wie der sauren Farbstoffe.

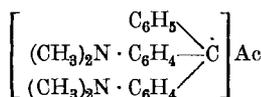
Beispielsweise ist das Chromogen der basischen Triphenyl-methanfarbstoffe nach ihm durch Formel I auszudrücken.

Der Punkt bedeutet die koordinative Lücke, welche er hier am koordinativ in der Regel vierwertigen zentralen Kohlenstoffatom annimmt.

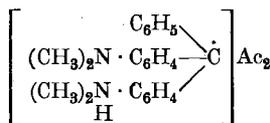
Er bildet die durch *A. v. Baeyer* entwickelte Vorstellung von der ionisierbaren Kohlenstoffvalenz weiter aus, indem er sie mit der *Werner*-schen Koordinationshypothese kombiniert. Die drei Salzreihen des Malachitgrüns erhalten die Formeln II bis IV.



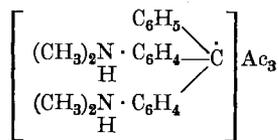
I gelb



II grün



III orangefot

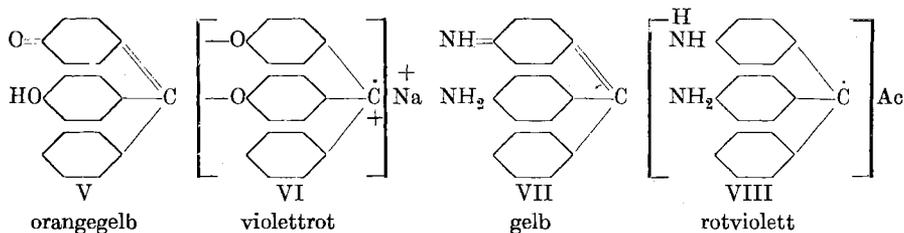


IV gelb

<sup>1)</sup> Helv. 7, 1057 (1924).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 109, 273 (1925).

Die mehrsäurigen Salze entstehen aus dem einsäurigen, indem die dort bathochrom wirkenden dimethylierten Aminogruppen der Reihe nach abgesättigt werden, womit bekanntlich hypsochromer Effekt verbunden ist. Die Formeln des Benzaurins und seines Natriumsalzes stellen sich wie folgt dar (F. V und VI)



Für die freien Farbbasen und Farbsäuren dieser Reihe behält er die alten Chinonimidformeln bei (F. V und VII). Der Übergang dieser chinoiden Körper in den ionoiden Zustand, also in Salze mit Säuren oder Basen ist immer mit sprunghafter Farbvertiefung verbunden, was übrigens ebenfalls schon bekannt ist<sup>1)</sup>. Benzaurin ist orange-gelb, sein Natriumsalz violettrot; die Base des *Doebner*-Violetts ist gelb, ihre Säuresalze (F. VIII) rotviolett usw.

In ganz entsprechender Weise werden alle übrigen Farbstoffsalze formuliert, indem die koordinativen Lücken jeweils entweder am Kohlenstoff, oder am Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel auftreten.

Diese Theorie hat viel Verlockendes; sie räumt anscheinend mühelos eine Anzahl Schwierigkeiten aus dem Weg, die sich einer einheitlichen Betrachtungsweise der Farbstoffsalze bisher entgegenstellten.

Sie erklärt beispielsweise die kürzlich von uns<sup>2)</sup> festgestellte Tatsache, dass die drei Salzreihen, einerseits des *Bindschedler*'schen Grüns, andererseits des *O. Fischer*'schen Malachitgrüns sich optisch völlig entsprechen, indem sie erlaubt, diese Analogie durch Formeln auszudrücken, was bisher in völlig befriedigender Weise nicht möglich gewesen ist, wie wir l. c. auseinandergesetzt hatten.

Bei eingehender Prüfung sind jedoch Zweifel aufgestiegen und es hat sich gezeigt, dass sowohl theoretische Bedenken, wie vor allem fundamentale Tatsachen ihrer Verallgemeinerung zunächst noch im Wege stehen.

#### A. Theoretische Bedenken.

Ich möchte solche zunächst an dem Beispiel der Säuresalze des Azobenzols illustrieren.

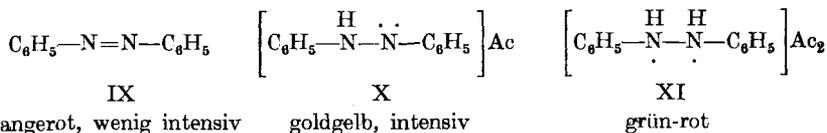
Dieses bildet, wie ich früher<sup>3)</sup> festgestellt habe, zwei Salzreihen mit Säuren, intensiv gelbe einsäurige und dichroitisch grünrote

<sup>1)</sup> Vergl. *Helv.* **5**, 158 (1922).

<sup>2)</sup> *Helv.* **10**, 33 (1927) mit *Goldstein* und *v. Salis*.

<sup>3)</sup> *B.* **48**, 1933 (1915)

zweisäurige, deren Formeln nach *Dilthey's* Theorie die folgenden sind (F. IX, X und XI).



Da bei der Bildung des einsäurigen Salzes nach dieser Formulierung die Doppelbindung verschwindet und weil das eine Stickstoffatom den Wasserstoff der Säure koordinativ bindet, müssen am andern Stickstoffatom zwei koordinative Lücken entstehen.

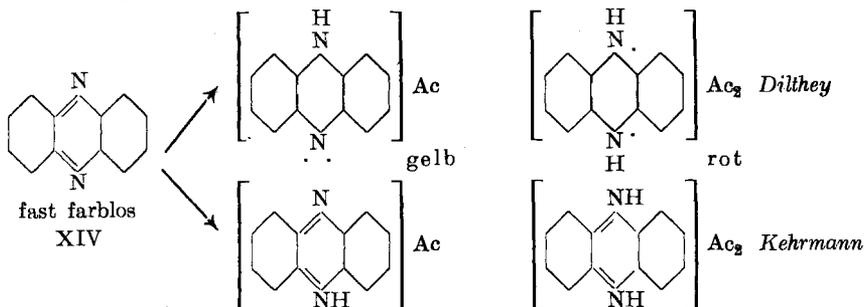
Ich frage mich nun, ist die neugebildete NH-Gruppe im einsäurigen Salz jetzt identisch mit einer gewöhnlichen nicht ionoiden NH-Gruppe, also beispielsweise identisch mit einer NH-Gruppe des Hydrazobenzols geworden, oder, anders ausgedrückt, ist das doppelt gebunden gewesene Stickstoffatom jetzt zu NH reduziert worden. Wenn nicht, worin besteht der Unterschied? Die Formel zeigt ihn nicht auf.

Diese Schwierigkeit verschwindet aber, wenn man, wie ich es früher<sup>1)</sup> vorgeschlagen habe, an der chemischen Struktur des Gebäudes, in diesem Falle des Azokomplexes, nichts ändert, demnach auch bei der Salzbildung die Doppelbindungen bestehen lässt, wie es die Formeln XII und XIII ausdrücken.



*Diese Formeln enthalten implicite, sei es an einem, sei es an beiden Stickstoffatomen koordinative Lücken, falls man annimmt, dass die Doppelbindung koordinativ einwertig wirkt<sup>2)</sup>.*

Genau dasselbe gilt für die Salzbildung des Phenazins und ähnlicher Körper.



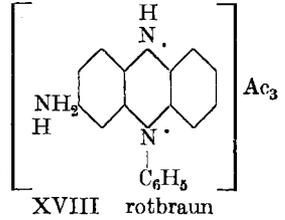
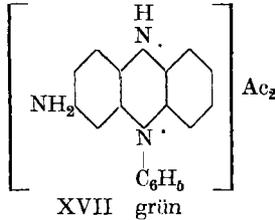
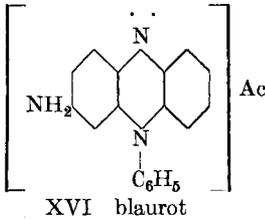
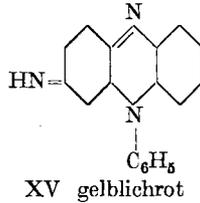
<sup>1)</sup> l. c. S. 1935 und dann *Helv.* **4**, 527 (1921) und *Helv.* **5**, 69 (1922).

<sup>2)</sup> *Jean Piccard et Jean Henri Dardel*, *Helv.* **4**, 408 (1921). Siehe besonders S. 409 oben. Diese Ausführungen scheinen mir in einigen Punkten fundamental.

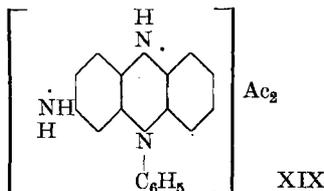
Meine Formeln zeigen die Verschiedenheit der NH-Gruppen in den Salzen des Azobenzols und Phenazins von den NH-Gruppen des Hydrazobenzols und Dihydro-phenazins.

Andere Bedenken sind bei der Nachprüfung der Formeln entstanden, welche *Dilthey* für die ein- und mehrsaurigen Salze der Azin-farbstoffe, insbesondere des Aposafranins und seiner Isomeren vorgeschlagen hat.

Nach seiner Theorie erklärt sich der Übergang dieses Körpers in die ein- und mehrsaurigen Salze wie folgt<sup>1)</sup>.



Er trägt hier im Rahmen seiner Theorie teilweise der von mir früher<sup>2)</sup> nachgewiesenen Tatsache Rechnung, dass die erste Säuremolekel an die Iminogruppe, die zweite an den Azinstickstoff tritt, während erst die Bindung der dritten Säuremolekel den Übergang in die Azoniumform zur Folge hat. Gleichzeitig mit dem Übergang des einsäurigen roten ins zweisäurige grüne Salz soll das phenylierte Ringstickstoffatom zwangsläufig heteropolar werden, was in die Sprache der Valenzchemie übersetzt heisst: schon das zweisäurige grüne Salz ist eine Azoniumverbindung mit freier Aminogruppe, die in dem dreisäurigen rotbraunen dann mit hypsochromem Effekt neutralisiert wird. Nun, diese Zwangsläufigkeit des Heteropolarwerdens des phenylierten Ringstickstoffs beim Übergang vom einsäurigen ins zweisäurige Salz vermag ich nicht einzusehen, da man doch wohl die Formel des grünen zweisäurigen Salzes auch so schreiben kann,



<sup>1)</sup> J. p. [2] 109, 300 (1925).

<sup>2)</sup> A. 414, 141 (1917); Helv. 4, 31 (1921).

jedoch ist dann das Heteropolarwerden des phenylierten Stickstoffs zwangsläufig beim Übergang vom zweisäurigen ins dreisäurige Salz.

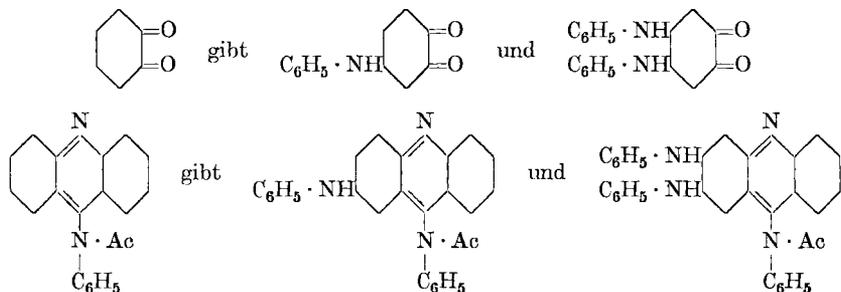
Wenn seine Formel XVI des einsäurigen roten Salzes besagen soll, dass die Iminogruppe zu einer gewöhnlichen Aminogruppe geworden ist, so steht dieses im Widerspruch mit der Tatsache, dass sich das einsäurige Salz des Aposafranins nicht diazotieren lässt<sup>1)</sup>.

Mir scheint auch in der Gruppe der Safranine und noch mehr in der Gruppe der Azoxin- und Thiazinfarbstoffe, dass meine Formelschreibung<sup>2)</sup> manchen Tatsachen besser gerecht zu werden vermag, besonders wenn man die nachfolgend angeführten tatsächlichen Bedenken in Betracht ziehen will.

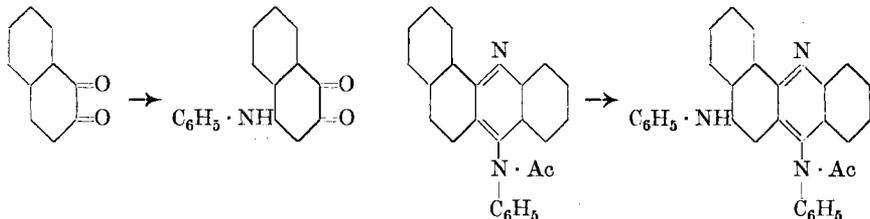
### B. Tatsächliche Bedenken.

Das ganze chemische Verhalten der Azonium-, Azoxin- und Thiazinfarbsalze beweist, dass sie den einfachen Chinonen sehr nahe stehen, jedenfalls näher als die Triphenyl-methanfarbsalze, denn

1. werden sie durch Alkalien und Aminbasen unter Ersatz von Kernwasserstoff durch Amin- und Hydroxylreste in ganz derselben Weise substituiert, wie die Chinone, von denen sie sich ableiten. So verwandelt sich Phenyl-phenazoniumsalz durch Anilin der Reihe nach in ein Mono- und Dianilinoderivat, genau wie o-Benzochinon. *Die Substitution betrifft dieselben Wasserstoffatome.*



Gerade so wie  $\beta$ -Naphthochinon ins Anilinderivat verwandelt wird, geht Phenyl-naphtho-phenazonium in Phenyl-rosindulin über.



Die entsprechenden Azoxonium- und Azthioniumsalze verhalten sich ebenso.

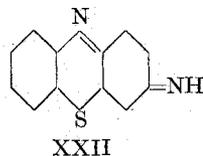
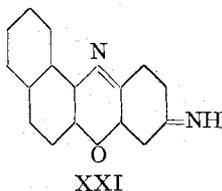
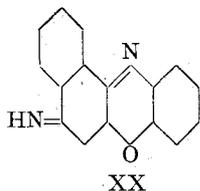
<sup>1)</sup> B. 29, 2316 (1896).

<sup>2)</sup> Helv. 5, 71 (1922).

Ausser diesen gibt es noch eine grosse Zahl von Beobachtungen, die sich nur durch die Annahme chinoider Konstitution dieser Farbsalze gut erklären lassen, so diejenigen über die Erscheinungen des Platzwechsels der chinoiden Doppelbindung<sup>1)</sup>.

2. Dass im Aposafrafin, Rosindulin und analogen Verbindungen im einsäurigen Zustand keine gewöhnlichen Aminogruppen vorhanden sind, wird durch die Tatsache evident, dass diese Salze sich nicht diazotieren lassen. Dieses gelingt im allgemeinen erst bei den mehrsäurigen Salzen, so bei Aposafrafin, Rosindulin, Iso-rosindulin und vielen andern.

Bei den analogen Azoxinfarbstoffen versagt die Diazotierung bisweilen sogar bei den mehrsäurigen Salzen. So wird Naphtho-phenoxazim (F. XX) sogar in stark schwefelsaurer Lösung durch Salpetrigsäure nicht angegriffen, während sein Isomeres mit der Iminogruppe im Benzolkern (F. XXI) nur als dreisäuriges Salz diazotiert werden kann<sup>2)</sup>. Thiazim



(F. XXII), welches dem Aposafrafin entspricht, und diesem sehr ähnlich ist, wird nur in konzentriert schwefelsaurer Lösung und nur langsam diazotiert<sup>3)</sup>.

Meine Erklärung<sup>4)</sup> aller dieser Beobachtungen durch die Theorie von den desmotropen Zuständen, Bestehen von Gleichgewichten zwischen ortho- und parachinoiden Formen, ist bisher durch keine bessere ersetzt worden.

3. Wäre *Diltheys* Theorie der Farbsalze des Triphenyl-methans völlig ausreichend, so müsste sie erklären, warum solche Salze nur bei Para-Stellung und andeutungsweise bei Ortho-Stellung von Amino- oder Hydroxylgruppen existieren, während bisher kein einziger Fall der Existenz von derartigen Salzen bei Meta-Stellung dieser Substituenten bekannt geworden ist. Es gibt weder meta-Malachitgrün, noch meta-Fuchsin oder meta-Aurin usw.

Diese fundamentale Tatsache beweist meiner Auffassung nach, dass man bei Aufstellung einer allgemeinen Theorie der Farbsalze die Chinontheorie nicht einfach über Bord werfen darf. Die chinoider Konstitution der Farbbasen muss auch mit deren Salzen in Wirklichkeit enger verknüpft sein, als es die Theorie von den chromophoren koordinativen Lücken bisher zum Ausdruck brachte.

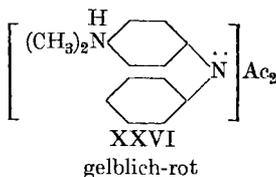
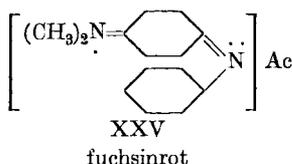
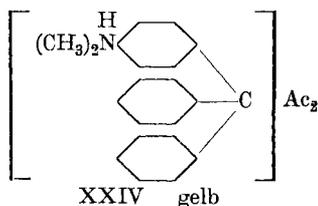
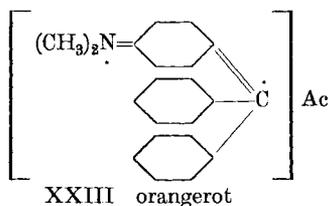
<sup>1)</sup> B. **31**, 977 (1898); **33**, 395 (1900).

<sup>3)</sup> A. **322**, 65 (1902).

<sup>2)</sup> B. **40**, 2071 (1907).

<sup>4)</sup> B. **31**, 984 (1898).

Ich möchte deswegen die folgende Formulierung der Triphenylmethanfarbsalze, eine Art von Synthese der beiden Theorien, der chinoiden und der Lückenbindungen, vorschlagen und sie an den Beispielen des Dimethyl-fuchsimoniums und des Dimethyl-phenyl-chinon-imoniums erläutern.



Im einsäurigen Salz der Formel XXIII befindet sich je eine<sup>1)</sup> koordinative Lücke am Stickstoff und am Kohlenstoff. Sie rühren daher, dass Doppelbindungen koordinativ einfach wirken. Beim Übergang ins zweisäurige Salz, Formel XXIV, verschwindet die Lücke am Stickstoff und es bleibt nur diejenige am Kohlenstoff übrig. Ganz entsprechend bei den zwei Salzen des Dimethyl-phenyl-chinon-imoniums. Da der Stickstoff koordinativ vierwertig ist, so befinden sich hier am zentralen Stickstoffatom zwei koordinative Lücken, während wie oben die Lücke an der Dimethylaminogruppe bei der Verwandlung ins zweisäurige Salz verschwindet.

Es liegt nun auf der Hand, dass man ähnliche Formeln allen Triphenyl-methan-Farbsalzen erteilen kann und so die Vorstellung von der chinoiden Natur der nicht höchst-säurigen eigentlichen Farbsalze beibehalten darf. Ich habe den Eindruck, dass sich so die beiden Grundideen, diejenige der chinoiden Bindungen und diejenige der als Chromophor wirkenden koordinativen Lücken, miteinander vereinigen lassen.

In vorstehenden Zeilen glaube ich gezeigt zu haben, dass, wenn auch auf dem von *Dilthey* eingeschlagenen Wege ein unleugbarer Fortschritt erzielt worden ist, seine Theorie in der bisherigen Form noch nicht imstande ist, die Konstitution sämtlicher Farbsalze erschöpfend zu interpretieren, es sei denn, dass man sich entschliesse, dem Kaiser zu geben, was des Kaisers ist, und den oben angedeuteten Kompromissvorschlag zu akzeptieren.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität, 23. August 1927.

<sup>1)</sup> Ich sehe ab von den Lücken im Benzolkern.

## Über die Einwirkung von sulfoessigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid auf aliphatische Doppelbindungen

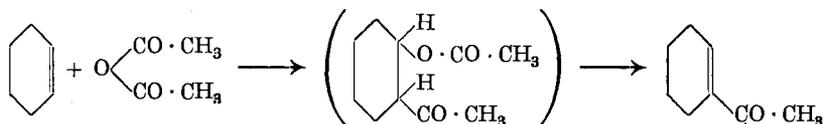
von F. Ebel und M. W. Goldberg.

(4. VIII. 27.)

1-Acetyl-cyclohexen-(1) entsteht nach *Darzens*<sup>1)</sup> mit verhältnismässig guter Ausbeute bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexen in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid und darauffolgender Abspaltung des Chlorwasserstoffs mit Diäthylanilin. Auf bequemere Art erhielten wir dieses  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton, indem wir das Gemisch von Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure mit Cyclohexen reagieren liessen. Die stark acetylierende Wirkung eines solchen Gemisches ist schon lange bekannt. Nach *Franchimont*<sup>2)</sup> enthält es Sulfoessigsäure oder, wenn bei niedriger Temperatur hergestellt, Acetylschwefelsäure als Katalysator. Das Reagens wurde seitdem von einer Reihe von Forschern benützt, um in aromatische Verbindungen die Acetylgruppe einzuführen<sup>3)</sup>.

Durch neuere Arbeiten ist bewiesen worden, dass Reaktionen, die für die aromatische Reihe charakteristisch sind — *Friedel-Crafts*'sche Reaktion besonders — unter einigen Vorsichtsmassregeln auch auf aliphatische Verbindungen übertragen werden können<sup>4)</sup>. Ein weiteres Beispiel für eine derartige Übertragbarkeit glauben wir durch unsere Darstellungsweise des Tetrahydro-acetophenons (Acetyl-cyclohexens) gefunden zu haben.

Die Analogie zur *Friedel-Crafts*'schen Reaktion ist nicht vollständig. Während man dort im allgemeinen stöchiometrische Mengen von Aluminiumchlorid benützt, genügt bei uns ein Bruchteil eines Mols der Sulfoessigsäure, und während man dort bei der Anwendung auf aliphatische Verbindungen die  $\beta$ -Chlorketone als Zwischenkörper fassen konnte — sie geben uns einen genauen Einblick in den Mechanismus der Reaktion — gelang es uns nicht, ein primäres Additionsprodukt zu isolieren:



<sup>1)</sup> *G. Darzens*, C. r. **150**, 708 (1910); *H. Wieland* und *L. Bettag*, B. **55**, 2246 (1922).

<sup>2)</sup> *A. P. N. Franchimont*, B. **12**, 1938 u. zw. 1941 (1879); C. r. **92**, 1054 (1881); *O. Stille*, B. **38**, 1241 (1905).

<sup>3)</sup> *W. Schneider*, B. **53**, 1459 (1920); **54**, 1484, 2298, 2302 (1921); **55**, 1892 (1922); **56**, 1786 (1923). An diesen Stellen ist auch die frühere Literatur zu finden.

<sup>4)</sup> *H. Wieland* und *L. Bettag*, l. c. ; dort auch die frühere Literatur.

Das von uns unmittelbar erhaltene Endprodukt, das Acetylcyclohexen, stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von *Darzens* dargestellten überein. Die Ausbeute ist etwas weniger gut; trotzdem glauben wir, dass wegen der Einfachheit des Verfahrens das Tetrahydro-acetophenon zweckmässig auf dem neuen Weg gewonnen werden kann.

Die Anwendung der Methode auf andere Äthylenbindungen blieb ohne Erfolg. Wir untersuchten Äthylen, Zimtsäure-methylester, Safrol und Pinen. Im letzteren Fall erhielten wir jedoch einige Körper, über deren Natur wir zwar noch nicht ganz im klaren sind, die wir aber der leichten Darstellbarkeit wegen hier beschreiben<sup>1)</sup>.

Bei der milden Einwirkung des Acylierungsgemisches auf Pinen bekamen wir zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine als Gemisch von  $C_{10}H_{18}$  mit  $C_{10}H_{16}$  — wahrscheinlich Pinen — anzusehen ist und der andere als Diterpen  $C_{20}H_{32}$ . Analyse und Eigenschaften deuten darauf hin, dass der Körper  $C_{10}H_{18}$  ein monocyclisches Terpen mit einer Doppelbindung ist. Das Diterpen dokumentiert sich als solches durch Analyse, Molekulargewicht, Refraktion, Siedepunkt und Zähflüssigkeit. Auf Grund der Molekularrefraktion müssen wir in ihm drei Doppelbindungen annehmen, wofür auch die Reaktion mit Kaliumpermanganat spricht. Die Ausbeuten betragen 20%.

Die Einwirkungen bei höherer Temperatur gestaltet sich anders. Wir konnten in diesem Fall einen Körper  $C_{10}H_{16}O$  isolieren. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp.<sub>720 mm</sub> = 215°. Ausbeute 25%. Die Molekularrefraktion lässt ein monocyclisches, ungesättigtes Keton vermuten. Nicht identisch mit Pulegon. Ein Semicarbazon herzustellen gelang uns nicht.

## Experimenteller Teil.

### *Cyclohexen und Sulfoessigsäure.*

98 cm<sup>3</sup> frisch destilliertes Essigsäure-anhydrid werden mit 2 cm<sup>3</sup> reiner, konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion auf Schwefelsäure verschwunden. Zu 40 gr Cyclohexen<sup>2)</sup> lassen wir allmählich 100 gr des so hergestellten Katalysatorgemisches fließen,

<sup>1)</sup> *P. Lipp, P. Küppers* und *Maria Holl* haben in einer soeben erschienenen Arbeit gezeigt (B. **60**, 1575 (1927)), dass Camphen mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid ebenfalls nicht ohne weiteres in dem gewünschten Sinn reagiert. Sie konnten aber durch Milderung der Versuchsbedingungen (Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Äther und des Aluminiumchlorids durch Magnesiumbromid) in geringer Ausbeute das  $\omega$ -Acetylcamphen erhalten.

<sup>2)</sup> Darstellung des Cyclohexens durch katalytische Wasserabspaltung aus Cyclohexanol mittels 2-proz. konz. Schwefelsäure; *J. B. Senderens*, C. r. **154**, 1168 (1912); *A. E. Osterberg* und *E. C. Kendall*, Am. **42** 2616 (1920).

unter Vermeidung einer Erwärmung über 70°. Nachdem diese Temperatur noch 1,5 Stunden beibehalten worden ist, wird das überschüssige Essigsäure-anhydrid mit Wasser zersetzt, das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Sdp.<sub>720 mm</sub> = 200°. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Ausbeute 30%.

Semicarbazon: Smp. korr. (Berl) 22°

2,596 mgr Subst. gaben 0,550 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> korr. (23°, 715 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 23,19%

Gef. „ 22,99% (H. Lutz)

Bei Verwendung von 4-proz. Katalysatorgemisch anstelle von 2-proz. geht man zweckmässig nicht über 50°. Die Ausbeute ist dieselbe.

### *Pinen und Sulfoessigsäure.*

50 gr Rechts-Pinen und 150 gr 1-proz. Acetylierungsgemisch, bei Wasserbadtemperatur zwei Stunden erhitzt, geben, wie beim Cyclohexen aufgearbeitet, zwei scharf getrennte Fraktionen.

1. Fraktion: Sdp.<sub>720 mm</sub>, 156°—158°. Angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Entfärbt sodaalkalisches Permanganat. Ausbeute 20% berechnet auf Pinen.

Zur Analyse wurde viermal destilliert.

0,1032 gr Subst. gaben 0,3280 gr CO<sub>2</sub> und 0,1126 gr H<sub>2</sub>O

0,1122 gr Subst. gaben 0,3558 gr CO<sub>2</sub> und 0,1224 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 88,17 H 11,83%

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> Ber. „ 86,89 „ 13,11%

Gef. „ 86,68; 86,48 „ 12,21; 12,20%

Molekularrefraktion:

$$d_4^{20} = 0,853; n_D^{23} = 1,4683$$

M<sub>D</sub> Ber. (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>,  $\bar{1}$ ) 43,51

Ber. (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>,  $\bar{1}$ ) 45,71

Gef. (Mol.-Gew. 136,1) 44,38

Gef. (Mol.-Gew. 138,1) 45,03

2. Fraktion: Sdp.<sub>12 mm</sub>, 170°. Dickes, schwach gelbliches Öl von dillähnlichem Geruch. Entfärbt in Eisessig Kaliumpermanganat sehr schnell. Ausbeute 20% berechnet auf Pinen.

0,1570 gr Subst. gaben 0,5080 gr CO<sub>2</sub> und 0,1700 gr H<sub>2</sub>O

0,6015 gr Subst., 17,58 gr Benzol, Gefrierpunktniedrigung 0,632°

(C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>) Ber. C 88,17 H 11,83% Mol.-Gew. 272,3

Gef. „ 88,25 „ 12,12% „ 277

Molekularrefraktion:

$$d_4^{20} = 0,923; n_D^{20} = 1,5143$$

M<sub>D</sub> ber. (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>,  $\bar{3}$ ) = 88,75

M<sub>D</sub> gef. (M. G. 272,3) = 88,86

Einen ganz anderen Körper erhielten wir, als wir auf 30 gr heisses (120°) Acetylierungsgemisch 15 gr Pinen einwirken liessen. Aufarbeitung wie üblich. Sdp.  $727 \text{ mm}$ ,  $215^\circ$ . Farbloses Öl. Angenehmer, terpenartiger Geruch. Entfärbt sodaalkalisches Permanganat. Ausbeute 30%.

3,326 mgr Subst. gaben 9,63 mgr  $\text{CO}_2$  und 3,10 mgr  $\text{H}_2\text{O}$  (Pregl)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  Ber. C 78,88 H 10,60%  
Gef. „ 78,97 „ 10,43%

Molekularrefraktion:

$$d_4^{20} = 0,956; n_D^{23} = 1,4853$$

$M_D$  gef. (M. G. 152,1) 45,65

ber. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $\bar{1}$ , 1 Carbonylsauerstoff) 45,72

Safrol, Äthylen, Zimtsäure-methylester konnten nicht acetyliert werden. Das Ausgangsprodukt blieb jeweils unverändert.

Zürich, Chem. Labor. der Eidgen. Techn. Hochschule.

## Gewinnung einiger mit der Untersuchung des Muscons zusammenhängender Methyl-polymethylen-dicarbonensäuren I.

### Synthesen ausgehend von Citronellal

von L. Ruzicka und R. Steiger.

(27. VIII. 27.)

Bei den Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des Muscons wurden für Vergleichszwecke einige monomethylierte Polymethylen-dicarbonensäuren benötigt<sup>1)</sup>. Weiter waren solche Säuren auch erwünscht als Ausgangskörper für Versuche, hochgliedrige methylierte Cyclo-polymethylen-ketone herzustellen, die wiederum für vergleichende Geruchstudien dienen sollten<sup>2)</sup>. Die Synthesen solcher Säuren wurden grösstenteils von Herrn Dr. P. Chwit<sup>3)</sup> gemeinsam mit seinen Mitarbeitern, den Herren Dr. F. Boelsing, Dr. J. Hausser und Dr. G. Malet durchgeführt, denen auch hier für die wertvolle Hilfe bestens gedankt sei. Ein anderer Teil solcher synthetischen Versuche ist in dieser und der folgenden Arbeit beschrieben. Diese Abhandlung handelt von der Gewinnung einer ganzen Reihe von methylierten Polymethylen-dicarbonensäuren nach einem einheitlichen Schema.

Es wurde hiezu die Citronelliden-essigsäure (I) benützt, die nach H. Rupe und W. Lotz<sup>4)</sup> durch Kondensation von Citronellal und Malonsäure mittels Pyridin gewonnen wurde. Man stellte daraus durch

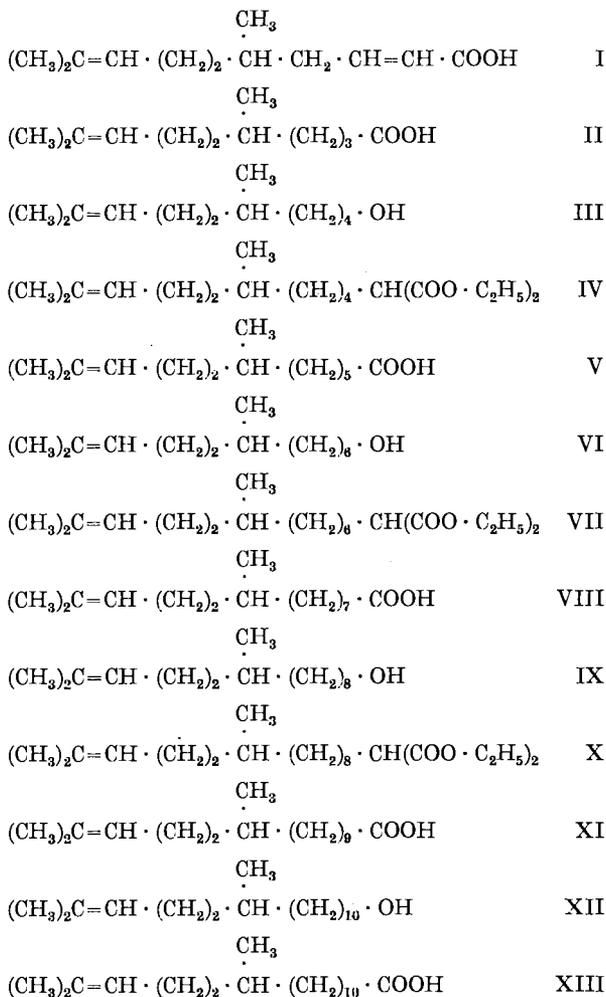
<sup>1)</sup> Vergl. darüber Helv. **9**, 1010 (1926).

<sup>2)</sup> Vergl. darüber spätere Mitteilungen.

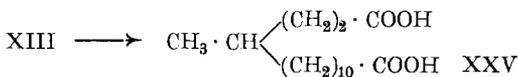
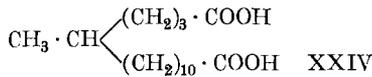
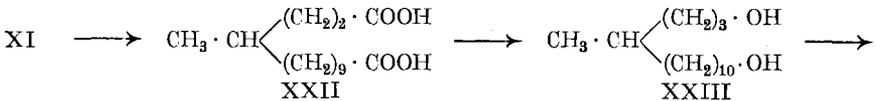
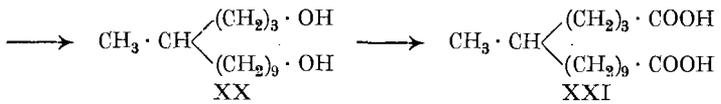
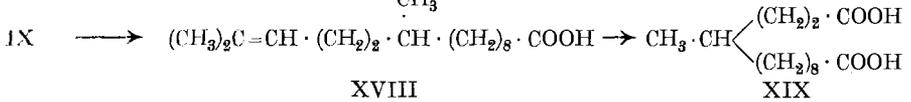
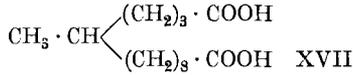
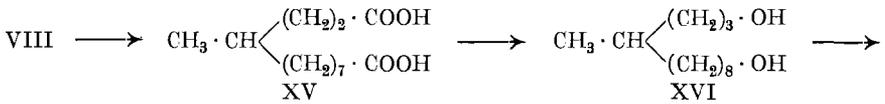
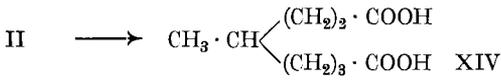
<sup>3)</sup> Helv. **9**, 1074 (1926), **10**, 113, 167 (1927) und spätere Mitteilungen.

<sup>4)</sup> B. **36**, 2798 (1903).

Reduktion mit Natrium und Alkohol die Citronellyl-essigsäure (II) her, die weiter durch *Bouveault*'sche Reduktion ihres Esters in den  $\beta$ -Citronellyl-äthylalkohol (III) übergeführt wurde. Die Kette wurde nun um weitere Methylengruppen stufenweise verlängert, indem dieser Alkohol



ins Bromid verwandelt, letzteres mit Malonester zu IV umgesetzt wurde, woraus man nach Verseifung und Destillation die  $\gamma$ -Citronellyl-buttersäure (V) gewann. Die analogen Operationen wurden noch zweimal (von VI zu VIII und dann von IX zu XI) wiederholt und die schliesslich erhaltene  $\eta$ -Citronellyl-octansäure (XI) wurde über den Ester in den  $\delta$ -Citronellyl-octylalkohol (XII) und dieser über das Bromid und Cyanid in die  $\delta$ -Citronellyl-nonansäure (XIII) übergeführt.



Ausgehend von einzelnen Gliedern dieser Reihe wurden nun fünf verschiedene methylierte Polymethylen-dicarbonensäuren gewonnen. 1. Durch Ozonisation der Citronellyl-essigsäure (II) entstand die  $\gamma$ -Methylkorksäure. 2. Die beim Ozonisieren der  $\varepsilon$ -Citronellyl-capronensäure (VIII) gewonnene 3-Methyl-decan-1,10-dicarbonensäure (XV) wurde über das Glykol (XVI) und das entsprechende Dicyanid zur 4-Methyl-dodecan-1-12-dicarbonensäure (XVII) umgewandelt. 3. Der  $\zeta$ -Citronellyl-hexylalkohol (IX) wurde über das Cyanid zur  $\zeta$ -Citronellyl-heptylsäure (XVIII) verlängert, diese mit Ozon zur 3-Methyl-undecan-1,11-dicarbonensäure (XIX) abgebaut und über das entsprechende Glykol (XX) und Dicyanid in die 4-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure (XXI) übergeführt. 4. Die  $\eta$ -Citronellyl-octansäure (XI) wurde mit Ozon zur 3-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure (XXII) oxydiert und daraus wie in den zwei vorhergehenden Beispielen die um zwei Kohlenstoffatome reichere 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonensäure (XXIV) gewonnen. 5. Die  $\theta$ -Citronellyl-nonansäure (XIII) wurde zur 3-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure (XXV) ozonisiert.

Es ist dann noch von allgemeinerem Interesse, auf gewisse Beobachtungen bezüglich des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens

der dargestellten Methyl-polymethylen-dicarbonsäuren etwas näher einzugehen.

a) Schmelzpunkt. Es wurde schon früher beobachtet, dass die nach den meisten Gewinnungsarten hergestellten normalen Polymethylen-dicarbonsäuren sehr oft umkristallisiert werden müssen, um auf den höchsten Schmelzpunkt gebracht zu werden. Dies ist im allgemeinen noch im erhöhten Masse der Fall bei den methylierten Säuren. Da auch die Präparate mit um mehrere Grade zu tiefem Smp. „analysenrein“ sind, so kann diese Erscheinung nur durch Annahme einer geringfügigen, schwer zu entfernenden Verunreinigung oder aber durch die Annahme des Vorliegens von Gemischen allotroper Substanzen erklärt werden. Da sowohl von *Chuit, Boelsing, Hausser* und *Malet*<sup>1)</sup>, wie auch von dem einen von uns<sup>2)</sup> in einigen Fällen bei methylierten Polymethylen-glykolen und entsprechenden Säuren und Estern eine Umwandlung der einen Form in eine solche mit anderem Smp. beobachtet wurde, so ist es gut denkbar, dass auch in den anderen Fällen, wo bisher noch keine verschiedenen Substanzen isoliert werden konnten, Gemische von Allotropen vorliegen, deren Bildungs- und Umwandlungsbedingungen sehr nahe beieinanderliegen.

b) Drehungsvermögen. Die Synthese dieser methylierten Dicarbonsäuren wurde ausgehend von optisch aktivem Citronellal ( $\alpha_D = +9,3^0$ ) ausgeführt, weil so gehofft wurde, zu optisch aktiven Endprodukten zu gelangen, um dann daraus die Gewinnung optisch aktiver cyclischer Methyl-ketone, speziell des Muscons und isomerer Methyl-cyclopentadecanone, zu versuchen. Es erwiesen sich aber alle die dargestellten Dicarbonsäuren mit Ausnahme der 3-Methylkorksäure als optisch inaktiv. Die Citronelliden-essigsäure war noch beträchtlich linksdrehend ( $\alpha_D = -4,2^0$ ). Die daraus durch Verlängerung der Kette gewonnenen Derivate waren alle linksdrehend, doch nahm die Drehung mit Zunahme der Kettenlänge allmählich ab, so dass sie bei den Verbindungen IX—XI zwischen  $-0,5$  und  $-1,0^0$  lag. Aus dem Beispiel der 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure, die durch Abbau des Muscons gewonnen wurde<sup>3)</sup> und deren  $[\alpha]_D = ca +5,0^0$  beträgt, kann man folgern, dass den obigen Methyl-dicarbonsäuren eine deutlich wahrnehmbare spezifische Drehung zukommen sollte, und dass daher im Laufe der synthetischen Operationen durch die energische Einwirkung der Alkalien Racemisation eingetreten sein müsse. Auch bei der 3-Methylkorksäure war zu beobachten, dass ihr Drehungsvermögen grösser war, wenn man die zu ihrer Entstehung nötige Oxydation ohne Anwendung von Alkali durchführte.

Auf diese bemerkenswerte Tatsache, dass gerade die in der 3-Stellung vom Carboxyl substituierten Verbindungen relativ leicht zu race-

<sup>1)</sup> Vergl. die Bemerkungen *Helv.* **10**, 184—185 (1927).

<sup>2)</sup> *Helv.* **9**, 1013 (1926). Vergl. auch die folgende Abhandlung, S. 694.

<sup>3)</sup> *Helv.* **9**, 1017 (1926).

misieren sind, im Gegensatz zu den in 2-Stellung substituierten, die unter den gleichen Bedingungen beständig sind, soll später nochmals an Hand eines grösseren experimentellen Materials zurückgekommen werden.

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung und Veresterung der Citronelliden-essigsäure (I).*

Diese Säure wurde nach der Vorschrift von *Rupe* und *Lotz* (l. c.) auch bei Verarbeitung grosser Mengen in einer Portion in gut 90-proz. Ausbeute erhalten. In einem 15-Liter-Kolben wurden 2,65 kg Malonsäure, 4,6 l Pyridin und 2,8 l Citronellal ( $\alpha_D = + 9,3^0$ ) am Wasserbade innerhalb 3 Stunden bis auf  $70^0$  erwärmt und noch etwa 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Pyridin wurde mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder Wasser gewaschen. Bei der Destillation im Vakuum geht die gesamte Menge, fast ohne Vor- und Nachlauf, bei  $168-173^0$  (15 mm) über,  $\alpha_D = - 4,2^0$ .

*Rupe* und *Lotz* hatten den Methylester der Säure (Sdp.  $135-137^0$ , 14 mm) durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid hergestellt und zeigten, dass man beim Kochen der Säure mit 2-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure ein höher und unscharf (Sdp.  $142$  bis  $164^0$ , 14 mm) siedendes Estergemisch erhält. Wir fanden, dass die höher siedenden Esteranteile Oxyester enthalten, der durch Wasseranlagerung an eine der Doppelbindungen entstanden ist. Wird die Veresterung mit nur 1-proz. äthylalkoholischer Schwefelsäure durchgeführt, so tritt die Bildung des Oxyesters stark zurück, und man bekommt einen bei  $145-155^0$  (13 mm) siedenden Ester mit  $\alpha_D = - 2,1^0$ . Dieser Ester siedet wohl nicht so scharf wie die Ausgangssäure oder der übers Silbersalz hergestellte Ester, aber auch bei der Veresterung der Säure durch Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat oder durch Erhitzen des Natriumsalzes in absolut alkoholischer Lösung mit Äthylbromid im Autoklaven werden Ester mit einem Siedeintervall von ca.  $10^0$  erhalten. Übrigens war der geringe Gehalt an Verunreinigungen nicht hinderlich für die Reindarstellung der späteren Produkte.

#### *Citronellyl-essigsäure (II).*

Zu 230 gr Natrium wurde die gleiche Gewichtsmenge Säure I gelöst in  $300 \text{ cm}^3$  absolutem Alkohol aus einem Tropftrichter zulaufen gelassen und dann unter Kochen am Wasserbade durch allmählichen Zusatz von etwa 1,5 l Alkohol das Natrium in Lösung gebracht. Der Alkohol wurde dann durch Wasserdampf abgeblasen und die isolierte Säure siedet vollständig von  $165-170^0$  (12 mm), wovon mindestens 80% bei  $168-169^0$ , als dickflüssiges farbloses Öl.

$$d_4^{18} = 0,9211; \quad n_D^{18} = 1,4595; \quad M_D \text{ ber. für } C_{12}H_{22}O_2 \bar{1} = 58,68, \quad \text{gef.} = 58,82$$

0,1326 gr Subst. gaben	0,3544 gr CO <sub>2</sub> und	0,1321 gr H <sub>2</sub> O
0,1525 gr Subst. gaben	0,4071 gr CO <sub>2</sub> und	0,1533 gr H <sub>2</sub> O
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (II) Ber.	C 72,7	H 11,1%
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (I) „ „	73,5	„ 10,2%
Gef. „	72,93; 72,85	„ 11,15; 11,22%

Die beiden Analysen wurden von je einem Anteil des Vor- und des Nachlaufes ausgeführt. Da auch die Daten beider Fraktionen identisch waren, so ist über die vollständige Reduktion der  $\alpha$ , $\beta$ -Doppelbindung kein Zweifel möglich.

Der Äthylester der Säure wurde mit 1-proz. alkoholischer Schwefelsäure hergestellt und siedet in der Hauptsache bei 145—155° (12 mm). Der etwas unscharfe Sdp. ist auch hier durch einen Gehalt an Oxyester bedingt,  $\alpha_D = -2,0^\circ$ .

*$\beta$ -Citronellyl-äthylalkohol (III) und  $\beta$ -Citronellyl-äthylbromid.*

Der Alkohol III wurde sowohl ausgehend vom Ester der Säure I wie auch von dem der Säure II hergestellt. Zur Durchführung der Reduktion nach *Bouveault* wurden auf 750 gr Ester 5 kg absoluter Alkohol und 500 gr Natrium angewendet. Es war dabei gleichgültig, ob das Natrium in die alkoholische Lösung des Esters eingetragen wurde oder ob man den Ester zunächst in konzentrierter alkoholischer Lösung zum Natrium zulaufen liess und dann den Rest des Natriums durch allmählichen Zusatz des Alkohols zur Auflösung brachte. Die Ausbeute an destilliertem Alkohol III vom Sdp. 140—150° (12 mm),  $\alpha_D = -1,25^\circ$  und  $d_4^{15} = 0,865$ , war etwa 70% ausgehend vom Ester I und bis 80% ausgehend vom Ester II. Der so gewonnene Alkohol bildet ein farbloses dickflüssiges Öl von wenig charakteristischem Geruche und enthält noch eine kleine Menge des Glykols, das vom Gehalte des Ausgangsesters an Oxyester herrührt.

Bromid. Dieses wurde entsprechend der Vorschrift von *J. Dupont* und *L. Labaune*<sup>1)</sup> durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in die 50-proz. Toluollösung des Alkohols III bei 100° hergestellt. Für die Zusammensetzung des destillierten Bromids ist es nicht ganz gleichgültig, ob man die berechnete Menge Bromwasserstoff einleitet oder aber einen kleinen Überschuss, da im ersteren Falle noch unveränderter Alkohol dabei bleibt, indem ein Teil der Bromwasserstoffsäure sich an die Doppelbindung anlagert. Es schadet auch nichts einen ziemlichen Überschuss von Bromwasserstoff einzuleiten, da sich der an die Doppelbindung angelagerte Bromwasserstoff bei der nachfolgenden Destillation wieder abspaltet. Die Hauptmenge des Bromids siedet nach zweimaliger Destillation bei 145—150° (15 mm),  $d_4^{15} = 1,06$ .

0,2600 gr Subst. gaben	0,2007 gr AgBr
C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> Br Ber.	Br 32,4 Gef. 32,9%

<sup>1)</sup> Ber. der Firma *Roure-Bertrand Fils*, Grasse, 1911, 3.

Die Herstellung des Bromids ist mit annähernd dem gleichen Effekt auch ohne Lösungsmittel möglich. Es wurde dann so auch die Hauptmenge verarbeitet. In Portionen von 1—2 kg war die Umsetzung in 4—7 Stunden beendet und das destillierte Bromid enthielt gewöhnlich etwa 1% Brom unter der Theorie.

*γ-Citronellyl-buttersäure (V).*

Bromid III + Malonester. Es ist für die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes gleichgültig, ob man die Malonesterkondensation zunächst in der Kälte beginnt, entsprechend der Vorschrift von Dupont und Labaune (l. c. für ein ähnliches Beispiel) oder aber indem man sofort am kochenden Wasserbade erhitzt. Die Ausbeute an Ester IV ist aber in letzterem Falle besser und beträgt etwa 50% der Theorie. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist so zwar nicht ganz analysenrein, wohl aber die daraus (vgl. unten) hergestellte Monocarbonsäure. Die bei 160—165° (0,5 mm) siedende Hauptfraktion besitzt 69,1% C und 10,2% H, während sich für C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (Ester IV) 69,9 bzw. 10,4% berechnen.  $\alpha_D = -2,0^\circ$ .

*Darstellung der Säure V.* Der Ester IV wurde durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und die Dicarbonsäure durch Erhitzen zersetzt, wobei sich die Hauptmenge des Kohlendioxyds gegen 170° abspaltet, und dann destilliert. Der Sdp. liegt bei 178—180° (12 mm) und die Ausbeute beträgt etwa 80% der theoretischen, berechnet auf den angewandten Ester IV.  $\alpha_D = -1,6^\circ$ .

0,1220 gr Subst. gaben 0,3324 gr CO<sub>2</sub> und 0,1293 gr H<sub>2</sub>O  
 0,0822 gr Subst. gaben 0,2247 gr CO<sub>2</sub> und 0,0881 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,3 H 11,5%  
 Gef. „ 74,32; 74,57 „ 11,85; 11,99%

Der Äthylester der Säure wurde durch 1-proz. alkoholische Schwefelsäure hergestellt und siedet bei 155—165° (12 mm).  $\alpha_D = -1,6^\circ$ .

*δ-Citronellyl-butylalkohol (VI).*

Derselbe wurde durch Reduktion des Esters V nach Bouveault hergestellt und dabei eine 60-proz. Ausbeute erhalten. Das farblose dickflüssige Öl siedet bei 160—165° (13 mm),  $\alpha_D = -1,0^\circ$ .

0,1473 gr Subst. gaben 0,4252 gr CO<sub>2</sub> und 0,1767 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O Ber. C 79,2 H 13,2%  
 Gef. „ 78,72 „ 13,42%

Bromid. Die Darstellung geschah durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf den Alkohol ohne Lösungsmittel. Die Ausbeute an zweimal destilliertem Produkt von Sdp. 155—160° (12 mm) beträgt 80%.

C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>Br Ber. Br 29,09 Gef. 29,04%

*ε-Citronellyl-capronsäure (VIII).*

Bromid von VI + Malonester. Das in 63-proz. Ausbeute gewonnene Kondensationsprodukt (VII) siedet als dickflüssiges Öl bei 180—185° (1 mm),  $\alpha_D = -1,0^\circ$ .

0,1416 gr Subst. gaben 0,3702 gr CO<sub>2</sub> und 0,1400 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,2 H 10,7%

Gef. „ 71,34 „ 11,06%

*Überführung in Säure VIII.* Das Kondensationsprodukt VII wurde verseift und die erhaltene Dicarbonsäure zur Kohlendioxidabspaltung erhitzt. Die Monocarbonsäure siedet nach zweimaligem Destillieren als dickflüssiges farbloses Öl bei 160—165° (1 mm).

0,1616 gr Subst. gaben 0,4469 gr CO<sub>2</sub> und 0,1779 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 75,6 H 11,9%

Gef. „ 75,46 „ 12,32%

Der Äthylester der Säure siedet bei 185—190° (12 mm) und besitzt  $\alpha_D = -1,0^\circ$ .

*ζ-Citronellyl-hexylalkohol (IX).*

Hergestellt durch Reduktion des Esters von Säure VIII mit Natrium und absoluten Alkohol. Das in der Hauptsache bei 178—182° (12 mm) siedende Produkt entstand in mindestens 80-proz. Ausbeute.  $\alpha_D = -0,85^\circ$ .

0,1117 gr Subst. gaben 0,3274 gr CO<sub>2</sub> und 0,1351 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O Ber. C 80,3 H 13,3%

Gef. „ 79,97 „ 13,53%

Bromid. Das in über 80-proz. Ausbeute durch Behandlung des Alkohols mit Bromwasserstoff nach der oben beschriebenen Methode gewonnene Bromid siedet bei 170—175° (12 mm).

0,2592 gr Subst. gaben 0,1589 gr AgBr

C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Br Ber. Br 26,40 Gef. Br 26,10%

*η-Citronellyl-octansäure (XI).*

Bromid von IX + Malonester. Das in über 80-proz. Ausbeute entstandene Kondensationsprodukt X siedet als dickflüssiges farbloses Öl bei 175—180° (0,5 mm),  $\alpha_D = -0,6^\circ$ .

0,1681 gr Subst. gaben 0,4458 gr CO<sub>2</sub> und 0,1684 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 72,3 H 11,0%

Gef. „ 72,33 „ 11,21%

*Überführung in die Säure XI.* Die durch Verseifung und Kohlendioxidabspaltung aus X gewonnene Säure siedet bei 175—180° (1 mm).

0,1022 gr Subst. gaben 0,2870 gr CO<sub>2</sub> und 0,1144 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,6 H 12,15%

Gef. „ 76,63 „ 12,52%

Der Äthylester der Säure siedet bei etwa 200° (11 mm).

*Darstellung der  $\delta$ -Citronellyl-nonansäure (XIII).*

$\delta$ -Citronellyl-octylalkohol (XII) wurde in 65-prozentiger Ausbeute bei der Reduktion des Esters der Säure XI mit Natrium und absolutem Alkohol erhalten. Der Sdp. liegt bei 195—200° (13 mm).

Das Bromid des Alkohols siedet bei 190—200° (10 mm) und wurde nicht in analysenreinem Zustande erhalten. Zur Umsetzung ins Nitril wurden 27 gr Bromid mit einer Lösung von 6,5 gr Kaliumcyanid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> Alkohol 2 Tage gekocht und dann gleich durch Zusatz von alkoholischem Kali und noch zweitägiges Kochen verseift. Die Säure XIII siedet bei etwa 190° (0,5 mm) als dickflüssiges schwach gefärbtes Öl.

0,1263 gr Subst. gaben 0,3547 gr CO<sub>2</sub> und 0,1396 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{36}O_2$  Ber. C 76,96 H 12,26%  
 Gef. „ 76,63 „ 12,35%

*Darstellung der  $\gamma$ -Methyl-korksäure (XIV).*

Bei der Oxydation der Citronellyl-essigsäure mit Kaliumpermanganat und nachher mit Chromsäure ist es nicht gelungen, reine Methylkorksäure zu isolieren. Es wurde daher die Ozonisation angewendet.

Die Citronellyl-essigsäure wurde in Portionen von 50 gr in 500 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bis zur Sättigung Ozon durchgeleitet. Dieses Produkt wurde mit einer Lösung von 20 gr Chromtrioxyd (entspr. 1 $\frac{1}{3}$  Atom Sauerstoff) in 20 gr Wasser und 100 cm<sup>3</sup> Eisessig allmählich versetzt und dann in einer Porzellanschale am Dampfbade unter Wasserzusatze eingedampft. Da sich dabei teilweise komplexe Chromsalze bilden, die durch Salzsäure nicht mehr zerlegt werden, so wurde mit 1 l 20-proz. Natronlauge 24 Stunden am Dampfbade weiter erwärmt, wonach beim Ansäuern einer kleinen Probe völlige Lösung eintritt, also das Komplexsalz wieder ganz zerlegt war. Es wurde hierauf vom Chromhydroxyd abfiltriert, mit heissem Wasser gut gewaschen und das Filtrat im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach dem Trocknen des öligen Extraktes durch Erwärmen im Vakuum auf 100° werden die erhaltenen 46 gr mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und die Ester einer fraktionierten Destillation unterzogen. Nach einem ganz geringen Vorlauf siedet die Hauptmenge (30 gr) von 150—160° (13 mm). Die Analyse zeigt etwa 1% C weniger als sich für den Methylkorksäure-ester berechnen würde. Der Ester wurde durch Kochen mit 20-proz. Salzsäure verseift und dann die Säure durch Umkrystallisieren gereinigt. Es kann aber zur Reinigung der Säure auf die Zwischenbildung des Esters verzichtet werden und der Ätherextrakt direkt fraktioniert destilliert werden. Man bekommt so eine bei 190—210° (12 mm) siedende Hauptfraktion, die beim Stehen grösstenteils erstarrt. Durch Digerieren mit Benzin in der Wärme kann das Produkt in zwei Teile zerlegt werden: einen unlöslichen und einen löslichen Teil. Ersterer kann dann leicht aus Wasser umkrystallisiert

werden, während der letztere dabei nur schwer krystallisiert erhalten werden kann. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser werden beide Teile schliesslich als bei 81° schmelzendes Krystallpulver erhalten.

0,1458 gr Subst. gaben 0,3058 gr CO<sub>2</sub> und 0,1115 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 57,4 H 8,5%  
Gef. „ 57,16 „ 8,55%

*Darstellung der 4-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonensäure (XVII).*

Die Carbonsäure VIII wurde in der gleichen Weise ozonisiert und weiter verarbeitet, wie es oben bei der Darstellung der  $\gamma$ -Methyl-korksäure aus Citronellyl-essigsäure geschah. Die bei der Destillation des Ätherextraktes erhaltene rohe 3-Methyl-decan-1, 10-dicarbonensäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch gereinigt und schmolz schliesslich bei 71°.

4,856 mgr Subst. gaben 11,320 mgr CO<sub>2</sub> und 4,25 mgr H<sub>2</sub>O

4,800 mgr Subst. gaben 11,210 mgr CO<sub>2</sub> und 4,22 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 63,87 H 9,91%  
Gef. „ 63,60; 63,70 „ 9,80; 9,84%

Der Diäthyl-ester der Säure siedet bei etwa 140° (0,5 mm) und wurde durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol zum Glykol XVI reduziert, das ohne weitere Reinigung ins zugehörige Bromid und dieses durch Umsetzung mit Kaliumcyanid ins Dinitril der Säure XVII verwandelt wurde. Dasselbe wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift und die erhaltene 4-Methyl-dodecan-1, 12-dicarbonensäure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch gereinigt. Der Smp. lag bei 74—75°.

3,468 mgr Subst. gaben 8,425 mgr CO<sub>2</sub> und 3,23 mgr H<sub>2</sub>O

3,701 mgr Subst. gaben 9,016 mgr CO<sub>2</sub> und 3,45 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 66,13 H 10,36%  
Gef. „ 66,25; 66,42 „ 10,43; 10,46%

*Darstellung der 4-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure (XXI).*

Das Bromid des Alkohols IX wurde durch Kaliumcyanid ins Nitril umgewandelt und dieses ohne weitere Reinigung durch Kochen mit Salzsäure verseift. Die in fast 80-proz. Ausbeute entstandene  $\zeta$ -Citronellyl-heptansäure (XVIII) siedet bei etwa 170° (0,5 mm) als dickflüssiges wenig gefärbtes Öl.

0,1343 gr Subst. gaben 0,3728 gr CO<sub>2</sub> und 0,1408 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,07 H 12,00%  
Gef. „ 75,71 „ 11,73%

Durch Ozonisation wurde daraus in der oben (bei  $\gamma$ -Methyl-korksäure) beschriebenen Weise die 3-Methyl-undecan-1, 11-dicarbonensäure (XIX) gewonnen. Diese wird bei der Destillation des Ätherextraktes zunächst als bei 190—200° (0,5 mm) siedendes dickes Öl erhalten, dessen Analysenwerte annähernd auf diese Dicarbonensäure stimmen, und das allmählich krystallisiert. Die Säure war nur schwierig

durch Umkrystallisieren aus Petroläther und wenig Benzol in krystallisierter Form zu gewinnen. Durch mehrmaliges Umlösen erhält man schliesslich ein bei 47° schmelzendes Produkt.

3,926 mgr Subst. gaben 9,370 mgr CO<sub>2</sub> und 3,59 mgr H<sub>2</sub>O  
 3,848 mgr Subst. gaben 9,165 mgr CO<sub>2</sub> und 3,46 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 65,04 H 10,19%  
 Gef. „ 65,12; 64,95 „ 10,23; 10,06%

Durch Reduktion des daraus hergestellten Esters nach *Bouveault* wurde das Glykol XX gewonnen, das in üblicher Weise ins Dibromid verwandelt wurde und weiter ins Dinitril. Die nach dem Verseifen desselben erhaltene 4-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure (XXI) schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 54—55<sup>01</sup>).

4,069 mgr Subst. gaben 10,000 mgr CO<sub>2</sub> und 3,80 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 67,07 H 10,58%  
 Gef. „ 66,99 „ 10,46%

*Darstellung der 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure (XXIV).*

Die Säure XI wurde durch Ozon und Chromsäure in der bei der  $\gamma$ -Methyl-korksäure beschriebenen Weise oxydiert. Die entstandene 3-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonsäure (XXII) ( $\alpha_D = 0$ ) wurde aus Benzol-Petroläther wiederholt umkrystallisiert, wobei mit fortschreitender Reinigung die Löslichkeit abnimmt und man somit zum Umkrystallisieren den Gehalt des Lösungsmittelgemisches an Benzol immer mehr steigern kann. Schliesslich wurde noch aus Benzol umkrystallisiert und ein bei 76—77° schmelzendes Produkt erhalten.

0,1250 gr Subst. gaben 0,3014 gr CO<sub>2</sub> und 0,1186 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 66,13 H 10,35%  
 Gef. „ 66,37 „ 10,62%

Der Äthylester der Säure wurde durch Natrium und absoluten Alkohol zum 4-Methyl-1,14-dioxy-tetradecan (XXIII) reduziert, das bei etwa 200° (0,4 mm) als dickflüssiges farbloses Öl siedet.

0,1240 gr Subst. gaben 0,3353 gr CO<sub>2</sub> und 0,1462 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,68 H 13,22%  
 Gef. „ 73,77 „ 13,19%

Das aus dem Glykol hergestellte Dibromid siedet als dickflüssiges farbloses Öl bei 165—170° (0,5 mm). Weiter wurde daraus das Dinitril gewonnen und durch Verseifen mit kochender Salzsäure in die gewünschte 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure umgewandelt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch wurde die Säure mit einem Smp. von 75—76° erhalten<sup>2)</sup>.

3,480 mgr Subst. gaben 8,609 mgr CO<sub>2</sub> und 3,38 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 67,95 H 10,73%  
 Gef. „ 67,47 „ 10,86%

<sup>1)</sup> *Chuit, Boelsing, Hausser und Malet, Helv. 10, 185 (1927)* beobachteten einen Smp. von 60—61°.

<sup>2)</sup> *Chuit und Mitarbeiter, l. c. 194*, beobachteten einen Smp. von 78,8—79°.

*Darstellung der 3-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure (XXV).*

Die Säure XIII wurde durch Ozon und Chromsäure in der bei der  $\gamma$ -Methyl-korksäure beschriebenen Weise oxydiert. Bei der Destillation des Ätherextraktes siedet die darin enthaltene Dicarbonsäure XXV bei etwa 200° (0,5 mm) als dickes fast farbloses Öl. Sie wurde aus Benzol-Petroläther und hierauf aus viel Petroläther allein umkrystallisiert, wodurch der Smp. schliesslich auf 62—63° steigt<sup>1)</sup>.

4,074 mgr Subst. gaben 9,965 mgr CO<sub>2</sub> und 3,81 mgr H<sub>2</sub>O

3,438 mgr Subst. gaben 8,460 mgr CO<sub>2</sub> und 3,31 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 67,07 H 10,58%

Gef. „ 66,71; 67,15 „ 10,47; 10,74%

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

**Gewinnung einiger mit der Untersuchung des Muscons zusammenhängender Methyl-polymethylen-dicarbonsäuren II<sup>2)</sup>.**

**Über eine Synthese der 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure**

von **L. Ruzicka** und **M. Stoll.**

(27. VIII. 27.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben *P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser* und *G. Malet*<sup>3)</sup> die Synthese einer Reihe von methylierten Polymethylen-dicarbonsäuren vornehmlich unter Benützung von Undecylensäure als Ausgangsmaterial beschrieben. Den Gegenstand der vorhergehenden Arbeit bilden derartige Synthesen ausgehend von Citronellal. Durch die Wahl dieser Ausgangsmaterialien war natürlich die Anzahl und Art der zu gewinnenden Säuren einer gewissen Beschränkung unterworfen. Im folgenden ist eine dritte Methode zur Gewinnung höherer methylierter Polymethylen-dicarbonsäuren beschrieben, die sowohl die Gewinnung solcher Glieder dieser Reihe erlaubt, die auf den zwei obigen Wegen nicht erhältlich sind, wie auch schon bekannte Säuren in gewissen Fällen leichter zugänglich macht.

Als Grundlage der Methode dient das Verfahren zur Herstellung von Ketosäuren nach *E. E. Blaise*<sup>4)</sup>: die Einwirkung von Methyl-zinkjodid auf Chloride von Estersäuren.

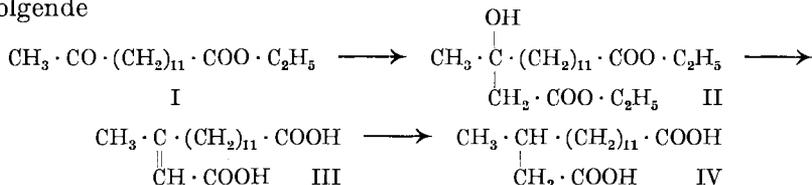


Es wurde zunächst an den Beispielen der Chloride des Azelainsäure-monoäthylesters ( $x = 7$ ), des Sebacinsäure-monoäthylesters ( $x = 8$ ) und des Brassylsäure-monoäthylesters ( $x = 11$ ) gezeigt, dass die Reaktion

<sup>1)</sup> *Chuit* und Mitarbeiter, l. c. 185, beobachteten einen Smp. von 69—69,5°.

<sup>2)</sup> *Helv.* **10**, 680 (1927). <sup>3)</sup> *Helv.* **10**, 167 (1927). <sup>4)</sup> *C. r.* **157**, 1440 (1913).

auch in der Reihe der höheren Homologen glatt verläuft. Es wurde dann der aus Brassylsäure gewonnene Ketoester (I) zur Synthese der im Titel genannten Dicarbonsäure, deren d-Form als Abbauprodukt des Muscons erhalten wird<sup>1)</sup>, benützt. Bei der Umsetzung des Ketoesters I mit Zink und Bromessigester entsteht ein Gemisch des Oxyesters II und des ungesättigten Esters (Ester von III), das durch nacheinander erfolgende



Behandlung mit Phosphortribromid und alkoholische Kalilauge völlig in die ungesättigte Säure III umgewandelt werden konnte. Bei katalytischer Hydrierung<sup>2)</sup> entsteht daraus die gewünschte Säure IV, die *Chuit*, *Boelsing*, *Hausser* und *Malet*<sup>3)</sup> auch auf anderem Wege hergestellt haben. Diese Präparate, sowie daraus hergestellte Derivate wurden für den Vergleich mit aus Muscon gewonnenen Verbindungen benützt<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung des Chlorids des Brassylsäure-monoäthylesters.*

Zur Herstellung des Monoesters wurden 780 gr Brassylsäure-diäthylester, der aus durch Ozonisation von Brassidinsäure gewonnener Brassylsäure herrührte, unter Rühren langsam mit einer Lösung von 400 cm<sup>3</sup> 10-proz. wässriger Kalilauge und 780 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen bis zu neutraler Reaktion der Lösung wurde durch Erhitzen in einer Porzellanschale am Dampfbade der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, der unverseifte Anteil des Diäthylesters in Äther aufgenommen und dann mit 400 cm<sup>3</sup> normaler Salzsäure angesäuert, wobei fast reiner Monoester als flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren im Vakuum getrocknet und so direkt für die Darstellung des Chlorids benützt.

Zu 146 gr des Monoesters und 500 cm<sup>3</sup> tiefsiedenden Petroläthers wurden 100 gr Thionylchlorid nach und nach zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdunsten im Vakuum wurde der Rückstand destilliert. Bei einem Druck von etwa 5 mm siedet das Chlorid des Brassylsäure-monoäthylesters bei 185—188° als farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl. Zur Charakterisierung wurde eine kleine Probe durch Versetzen mit konzentriertem Ammoniak ins Amid verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 91—92° schmilzt.

5,179 mgr Subst. gaben 12,650 mgr CO <sub>2</sub> und 5,07 mgr H <sub>2</sub> O
4,873 mgr Subst. gaben 11,930 mgr CO <sub>2</sub> und 4,74 mgr H <sub>2</sub> O
C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N
Ber. C 66,4                      H 10,7%
Gef. „ 66,63; 66,61            „ 10,96; 10,89%

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 1017 (1926).

<sup>2)</sup> Diese wurde mit dem Dimethylester durchgeführt.

<sup>3)</sup> l. c. 184.

*Darstellung des Äthylesters der 12-Keto-tridecan-1-carbonsäure (I).*

130 gr feiner Zinkspäne (Durchmesser etwa 2—3 mm) wurden mit 15 gr Kupferpulver nach der Vorschrift von *Gladstone* und *Tribe*<sup>1)</sup> in einem mit Kapillare versehenen Rundkolben erhitzt und dann nach der Vorschrift von *E. E. Blaise* (l. c.) mit 145 gr Methyljodid in Essigester-Toluollösung umgesetzt. 85 gr des Chlorids des Brassylsäure-monoäthylesters wurden in der gleichen Menge Xylol gelöst und unter Eiskühlung zur obigen Lösung des Methyl-zinkjodids zugegeben. Nach 2-tägigem Stehen wurde auf Eis gegossen, mit Salzsäure versetzt und vom überschüssigen Metall abfiltriert. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde mit Sodalösung geschüttelt und das neutrale Produkt destilliert, wobei 60 gr des bei 164—166° (1 mm) siedenden Ketoesters als farbloses Öl erhalten wurden. Die chlorfreie Substanz ist zwar nicht völlig analysenrein (ca. -0,6% C), aber doch für die weitere Verarbeitung gut geeignet. Zur Charakterisierung wurde das Semicarbazon hergestellt, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 105—106° schmilzt.

4,759 mgr Subst. gaben 10,900 mgr CO<sub>2</sub> und 4,43 mgr H<sub>2</sub>O

4,861 mgr Subst. gaben 11,150 mgr CO<sub>2</sub> und 4,51 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 62,4 H 10,1%

Gef. „ 62,50; 62,56 „ 10,42; 10,48%

*Darstellung der Ketoester aus Azelainsäure und Sebacinsäure*  
(bearbeitet von *W. Brugger*).

In der beschriebenen Weise wurden die Chloride aus den Monoäthylestern der Azelain- und der Sebacinsäure hergestellt und mit Methyl-zinkjodid umgesetzt.

Das bei 155—158° (15 mm) siedende Chlorid des Azelainsäure-monoäthylesters liefert so den bei 151—153° (11 mm) siedenden Äthylester der 8-Keto-nonan-1-carbonsäure. Der Ketoester bildet mit Natriumbisulfit eine feste Additionsverbindung. Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 102—103°.

4,881 mgr Subst. gaben 10,320 mgr CO<sub>2</sub> und 4,05 mgr H<sub>2</sub>O

4,926 mgr Subst. gaben 10,345 mgr CO<sub>2</sub> und 4,19 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,6 H 9,2%

Gef. „ 57,65; 57,27 „ 9,29; 9,52%

Das Chlorid des Sebacinsäure-monoäthylesters siedet bei 168—170° (15 mm) und liefert den Äthylester der 9-Keto-decan-1-carbonsäure vom Sdp. 161—163° (12 mm).

*Herstellung der 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure (IV).*

56 gr des Ketoesters I und 37 gr Bromessigester wurden in 200 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit 17 gr Zink in der üblichen Weise umgesetzt. Die neutralen Reaktionsprodukte wurden im Vakuum destilliert, wobei neben 28 gr unveränderten Ketoesters 25 gr von 190—210° (1 mm) siedenden

<sup>1)</sup> Nach den Angaben bei *Houben-Weyl*, Die Methoden der organischen Chemie, IV. Bd., S. 899 (1924).

und wohl aus einem Gemisch von II und III<sup>1)</sup> bestehen. Dieses Öl wurde in 150 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und 2 Tage mit 25 gr Phosphortribromid stehen gelassen. Nach dem Durchschütteln mit Eiswasser wurde mit Äther verdünnt und mit Sodalösung ausgezogen. Das neutrale Produkt wurde mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge einige Stunden gekocht, der Alkohol vollständig verdampft, mit Wasser verdünnt, mit Benzol überschichtet und in der Wärme mit Salzsäure gefällt. Die nach dem Verdampfen des Benzols erstarrende 2-Methyl-1-tridecan-1, 13-dicarbonensäure wurde zur Reinigung für die katalytische Hydrierung durch methylalkoholische Schwefelsäure verestert und der bei 186—187<sup>0</sup> (2 mm) siedende Ester (III) mit Platinschwarz und Wasserstoff hydriert. Nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde der erhaltene Ester, der etwa den gleichen Sdp. wie der ungesättigte Ester besitzt, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach dem Entfernen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wurde die Dicarbonensäure durch Salzsäure gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther schmilzt sie bei 68—70<sup>0</sup>). Beim nochmaligen Erhitzen der erstarrten Schmelze verflüssigt sich die Säure schon bei 60—61<sup>0</sup> 3).

Um weitere krystallisierte Produkte für den Vergleich mit der d-Säure aus Muscon zu haben, wurde über das Chlorid die Gewinnung einiger der gewöhnlich für diesen Zweck dienenden Derivate versucht.

Das Chlorid wurde durch 7-tägiges Stehenlassen der Säure mit dem gleichen Gewicht Thionylchlorid in Petroläther hergestellt, wobei nur allmählich Auflösung eintritt. Das Lösungsmittel und der Überschuss des Thionylchlorids wurden im Vakuum entfernt und das Chlorid zur Reinigung im Hochvakuum destilliert.

Das daraus hergestellte Diphenylhydrazid krystallisiert schlecht und wurde daher nicht näher untersucht.

Das Dihydrazid schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 148—152<sup>0</sup>.

Das Diamid, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 145—150<sup>0</sup> schmolz, änderte bei weiterem dreimaligen Umlösen den Smp. nicht.

5,099 mgr Subst. gaben 12,690 mgr CO<sub>2</sub> und 5,29 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 67,53 H 11,36%  
Gef. „ 67,90 „ 11,61%

Das Dianilid schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131—133<sup>0</sup>.

4,920 mgr Subst. gaben 13,940 mgr CO<sub>2</sub> und 4,17 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 77,00 H 9,24%  
Gef. „ 77,25 „ 9,48%

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

<sup>1)</sup> Hier ist selbstverständlich der Diäthylester gemeint.

<sup>2)</sup> Bei oftmaligem Umkrystallisieren steigt der Smp. bis auf 76—77<sup>0</sup>; vgl. Helv. **10**, 184 (1927).

<sup>3)</sup> Vgl. darüber Helv. **9**, 1017 (1926).

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes IX<sup>1)</sup>.  
Über den Abbau von Zibeton, Zibetol und Zibetan**

von L. Ruzicka, H. Schinz und C. F. Seidel.

(30. VIII. 27.)

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurden verschiedene Abbaureaktionen des Zibetons beschrieben, die zur Aufstellung der Formel I für dieses Keton führten. Bevor noch die Arbeiten, die zur Begründung dieser Formel dienten, beendet waren, wurde die Untersuchung einer anderen Abbaureihe begonnen, über deren Resultate hier zunächst berichtet werden soll.

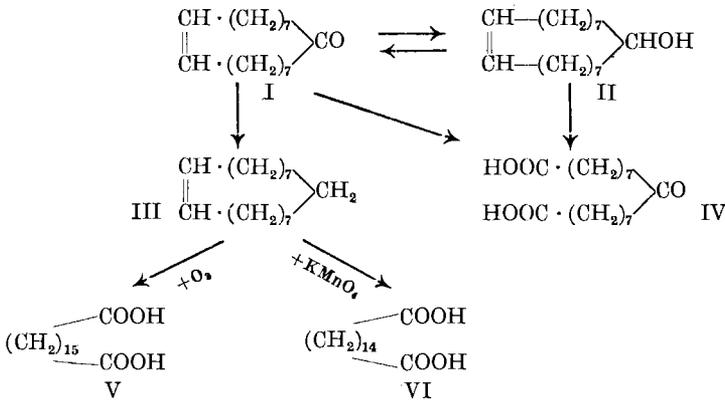
Nach drei verschiedenen Methoden wurde das Zibeton in den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Zibetan übergeführt. 1. Beim Erhitzen des Semicarbazons mit Natriumäthylat nach der Methode von *Wolff* entsteht neben dem Zibetan auch noch eine gewisse Menge Zibetol, das durch Phtalsäure-anhydrid abgetrennt werden konnte und mit dem Zibetol, welches durch Reduktion des Zibetons mit Natrium und Alkohol hergestellt wurde, identisch ist. 2. Bei der Reduktion des Zibetons nach *Clemmensen* bildet sich neben Zibetan etwas Dihydro-zibetan, das mit dem Cyclo-heptadecan (aus synthetischem Cyclo-heptadecanon gleichfalls nach *Clemmensen* gewonnen) identisch ist. Die Bildung von Dihydro-zibetan beruht auf einer Chlorwasserstoffanlagerung an die Kohlenstoffdoppelbindung des Zibetons und nachherigem Ersatz des Chlors durch Wasserstoff. Die andere Entstehungsmöglichkeit, Wanderung der Doppelbindung in die Nachbarschaft des Carbonyls verbunden mit nachfolgender Hydrierung, ist unwahrscheinlich, da Zibeton gegen konzentrierte Salzsäure beständig ist. 3. Das durch energische katalytische Hydrierung gewonnene Dihydro-zibetol liefert bei der Wasserabspaltung mit Phosphortribromid oder Kaliumbisulfat Zibetan.

Das nach den Methoden 1 und 3 gewonnene Zibetan konnte in reiner Form erhalten werden und die beiden Präparate stimmen in allen Eigenschaften vollständig überein. Das von Methode 2 herführende konnte, da es mit Dihydro-zibetan verunreinigt ist, nur durch seine Oxydationsprodukte, die mit denen der anderen beiden Präparate übereinstimmen, als solches charakterisiert werden. Bei der Oxydation des Zibetans mit Kaliumpermanganat bildet sich neben einem Gemisch von Dicarbonsäuren mit geringerer Zahl von Kohlenstoffatomen eine beträchtliche Menge der Tetradecan-1, 14-dicarbonsäure (VI). Da bei der Ozonisation des Zibetans dagegen Pentadecan-1, 15-dicarbonsäure (VII) gebildet wird, so ergibt sich für diesen Kohlenwasserstoff die Formel III.

<sup>1)</sup> VIII. Mitt. Helv. **9**, 1008 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 231 (1926).

Es ist auch weiter klar, dass bei der Kaliumpermanganatoxydation des Zibetans ein Kohlenstoffatom abgespalten wird.

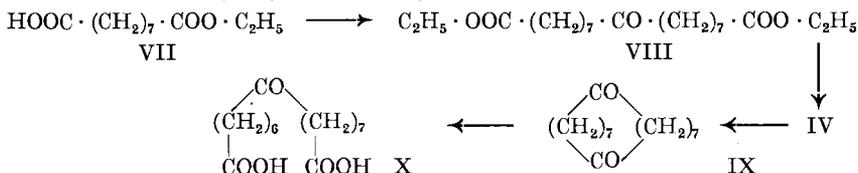


Im Zusammenhange damit ist der Verlauf der Kaliumpermanganatoxydation des Zibetols und des Zibetons von Interesse. Der Anlass auf diese schon früher untersuchte Oxydationsart des letzteren nochmals einzugehen, ergab sich im Anschluss an die Beobachtung, dass im Zibet neben dem zu etwa 3% enthaltenen Zibeton etwa in gleicher Menge der zugehörige Alkohol, das Zibetol (II) vorkommt. Nach der Entfernung des Zibetons mit Semicarbazid besteht der noch übrigbleibende, bei ca. 160—170° (1 mm) siedende neutrale Anteil, zu über 90% aus Zibetol, das bei der Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid in eine Estersäure übergeht und durch deren Verseifung regeneriert werden kann. Dass hier tatsächlich Zibetol vorliegt, folgt schon aus der Oxydation zu einem Keton, das nach Smp. und Mischprobe des Semicarbazons mit Zibeton identisch ist. Da sowohl Zibetol wie auch Dihydrozibetol im Gegensatz zu den Ketonen einen wenig charakteristischen Geruch aufweisen, so kommt dieser Umwandlung des Zibetols in Zibeton auch praktische Bedeutung zu, indem man so die aus Zibet erhaltliche Menge des Zibetons annähernd verdoppeln kann<sup>1)</sup>.

Es war dadurch allerdings nicht absolut sichergestellt, dass die Lage der Doppelbindung im Zibeton und Zibetol die gleiche ist, wenn auch das durch Reduktion des Zibetons mit Natrium und Alkohol gewonnene Zibetol mit dem aus Zibet in allen physikalischen Eigenschaften identisch war. Denn man beobachtet ab und zu, dass z. B. gewisse ungesättigte und die entsprechenden gesättigten Stoffe miteinander keine Schmelzpunktsdepressionen geben und ebenso, dass isomere Verbindungen mit verschiedener Lage der Doppelbindung auch den Smp. gegenseitig nicht beeinflussen. Es war so immerhin in Erwägung zu ziehen, dass im natürlichen Zibetol die Doppelbindung eine

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren ist zuerst in dem Schweiz. Pat. 118,717 der Firma *M. Naef & Co.* in Genf beschrieben.

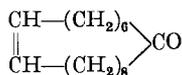
andere Lage einnehmen könnte als im Zibeton. Um in dieser Beziehung Klarheit zu bekommen, wurde das Zibetol mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei die Bildung der 8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbonsäure ( $C_{17}H_{30}O_5$ ) beobachtet wurde. Diese Säure erwies sich nach der Mischprobe als identisch mit einem synthetisch durch Erhitzen von Azelain-estersäure (VII) mit Eisen<sup>1)</sup> hergestelltes Präparat (VIII → IV).



Ebenso war diese Säure nach der Mischprobe identisch mit der Keto-dicarbonsäure, die früher<sup>2)</sup> bei der Oxydation des Zibetons mit Kaliumpermanganat beobachtet wurde und der damals die Zusammensetzung  $C_{16}H_{28}O_5$ , also der 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonsäure (X), die aus Zibeton unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms entstanden wäre, erteilt wurde. Der Grund für die ursprüngliche Aufstellung der letzteren Formel lag einmal in den damals zu tief ausgefallenen Kohlenstoffwerten<sup>3)</sup>, die besser auf die Formel  $C_{16}$  als  $C_{17}$  stimmten. Ausserdem war die Annahme des niederen Homologen noch veranlasst durch die oben schon beschriebene Beobachtung der Abspaltung eines Kohlenstoffatoms bei der Oxydation des Zibetans mit Permanganat.

Es konnte inzwischen übrigens aus dem bei der Cyclisation der Ketosäure IV entstehenden Diketon IX durch eine Abbaureaktion<sup>4)</sup> die 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonsäure (X) hergestellt werden, und diese Säure gibt sowohl mit der synthetischen wie mit der aus Zibeton oder Zibetol erhaltenen Keto-säure  $C_{17}H_{30}O_5$  eine deutliche Schmelzpunktsdepression.

Durch die Aufklärung der aus Zibeton entstehenden Keto-dicarbonsäure ist nun auch die Konstitution I desselben völlig sichergestellt. Es war nämlich auf Grund der früheren Abbauresultate vielleicht noch die Formel



für das Zibeton in Erwägung zu ziehen, die zwar damals schon als weit weniger wahrscheinlich zurückgestellt wurde und jetzt ganz zu verwerfen ist.

Der verschiedene Verlauf der Permanganatoxydation zweier so analoger Körper wie Zibeton und Zibetan ist jedenfalls bemerkens-

1) Vergl. eine spätere Mitteilung.

2) Helv. **9**, 241 (1926).

3) Die Substanz ist wohl etwas schwer verbrennlich, da damals zwei Personen nach der Makro- und der Mikromethode annähernd übereinstimmende Werte erhielten.

4) Vergl. eine spätere Mitteilung.

wert, auch wenn man nicht annimmt, dass die oben beschriebenen Abbauprodukte mit 17 bzw. 16 Kohlenstoffatomen jeweils die alleinigen sind. Es ist leicht möglich, dass sich neben der Tetradecan-1,14-dicarbon-säure bei der Oxydation des Zibetans auch eine geringe Menge der Pentadecan-1,15-dicarbon-säure bildet, und umgekehrt, dass aus Zibeton neben der 8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbon-säure auch eine gewisse Menge der nächsten niederen Homologen entsteht. Jedenfalls erhält aber durch unsere Beobachtungen die oft festgestellte Regelmässigkeit der bevorzugten Bildung von Abbauprodukten mit gerader Kohlenstoffatom-zahl bei der Permanganatoxydation<sup>1)</sup> eine weitere Ausnahme<sup>2)</sup>. Es besteht aber dennoch die Möglichkeit, dass diese Regelmässigkeit allgemeiner stimmt, wenn man sie nur auf das jeweils entstehende Hauptprodukt bezieht und nur auf solche Fälle anwendet, wo unsubstituierte Dicarbon-säuren entstehen. Die Bildung der 8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbon-säure schliesst sich übrigens auch der allgemeinen Regelmässigkeit an, wenn man bedenkt, dass sie ebenso wie die gewöhnlich beobachteten Abbauprodukte eine gerade Zahl von Methylengruppen enthält.

### Experimenteller Teil.

*Gewinnung eines Gemisches von Zibetan und Zibetol aus Zibeton-semi-carbazon und Natriumäthylat.*

5 gr reines Zibeton-semicarbazon wurden mit einer Lösung von 1,75 gr Natrium in 25 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols 20 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 170—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt von 8 solchen Ansätzen wurde zusammen aufgearbeitet durch Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; beim Versetzen des salzsauren Auszuges mit Alkali scheiden sich geringe Mengen von amorphen Flocken ab, die man nicht weiter untersuchte. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Digerieren des öligen Rückstandes mit Petroläther bleiben einige Gramm unverändertes Zibeton-semicarbazon ungelöst, die nochmals in der obigen Art mit Natriumäthylat erhitzt wurden. Das gesamte neutrale, auch bei Abkühlung auf 0° in tief-siedendem Petroläther lösliche Produkt wurde darauf im Vakuum destilliert, wobei es unscharf von 130—160° (1 mm) siedet. Zur Orientierung über den höher siedenden Anteil wurde die Substanz mit Semicarbazid behandelt, wobei sich ein Semicarbazon in nachweisbarer Menge nicht bildet, da das ganze Produkt wieder in der Kälte in Petroläther löslich bleibt.

Da also kein Zibeton darin enthalten sein kann, wurde durch Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid auf 130° auf die Anwesenheit von Zibetol geprüft. Nach mehrstündigem Erhitzen und üblicher Auf-

<sup>1)</sup> Vergl. besonders *Challenor* und *Thorpe*, Soc. **1924**, 2480.

<sup>2)</sup> Vergl. darüber *P. E. Verkade*, R. **46**, 200 (1927).

arbeitung konnten tatsächlich aus der reichlich gebildeten Phtalester-säure etwa 10 gr Zibetol gewonnen werden, das bei 157—158° (1 mm) destilliert und vollständig zu einer bei 65° schmelzenden Masse erstarrt, die beim Mischen mit dem aus dem Zibet gewonnenen Zibetol keine Schmelzpunktsdepression zeigt. Zur weiteren Identifizierung wurde es durch Oxydation mit Chromsäure (vgl. die Arbeitsweise unten) ins Keton verwandelt, das ins Semicarbazon übergeführt wurde. Letzteres schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185° und ist nach der Mischprobe und Analyse mit dem Zibeton-semicarbazon identisch.

4,778 mgr Subst. gaben 12,320 mgr CO<sub>2</sub> und 4,63 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 70,31 H 10,82%  
Gef. „ 70,29 „ 10,84%

Die mit Phtalsäure-anhydrid nicht reagierenden Anteile wurden nach dem Kochen mit alkoholischem Kali zur Entfernung des beigemengten Phtalsäure-anhydrids destilliert, wobei die ganze Menge (fast 20 gr) bei 120—125° (1 mm) destilliert und zu einer campher- bzw. camphenartigen Masse erstarrt, die der des destillierten Zibetols und Zibetons ähnlich ist. Nach dem Abpressen auf Ton schmilzt die Masse bei 47°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden Nadelchen vom gleichen Smp. erhalten.

3,550 mgr Subst. gaben 11,210 mgr CO<sub>2</sub> und 4,36 mgr H<sub>2</sub>O

3,294 mgr Subst. gaben 10,410 mgr CO<sub>2</sub> und 4,01 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub> Ber. C 86,36 H 13,64%  
Gef. „ 86,16; 86,22 „ 13,74; 13,61%

*Gewinnung eines Gemisches von Zibetan und Dihydro-zibetan beim Reduzieren des Zibetons nach der Methode von Clemmensen.*

Zu 50 gr Zinkspänen, die durch Behandlung mit 100 cm<sup>3</sup> 5-proz. Sublimatlösung amalgamiert wurden, setzte man 2,3 gr Zibeton und 50 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure zu und kochte 8 Stunden im Ölbade am Rückflusskühler unter Durchleiten von Chlorwasserstoff. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen und das Neutralprodukt im Vakuum destilliert. Es siedet bis auf einen geringen Destillationsrückstand bei ca. 110° (0,1 mm). Bei nochmaliger Destillation über Natrium bleibt der Sdp. unverändert und es reagieren höchstens Spuren der Substanz mit dem Natrium. Der Smp. der von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate schwankte nach dem Abpressen auf Ton zwischen etwa 30 und 40°, das Aussehen der Substanz war das gleiche wie das des aus dem Semicarbazon gewonnenen Zibetans. Wie die Oxydationsergebnisse (siehe unten) zeigen, enthält der mittels Zink und Salzsäure gewonnene Kohlenwasserstoff eine gewisse Menge Dihydro-zibetan, die im allgemeinen um so grösser ist, je energischer die Reduktionsbedingungen waren.

War der Kohlenwasserstoff so lange in der Kälte mit Kaliumpermanganat behandelt, bis er von diesem Reagens nicht mehr angegriffen wird, und dann durch Destillieren über Natrium gereinigt, so zeigt er den Sdp. von  $115^{\circ}$  (0,3 mm), erstarrt vollständig und schmilzt bei etwa  $55^{\circ}$ . Zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol liefert bei  $65^{\circ}$  schmelzende Nadelchen des Dihydro-zibetans, die denen des Zibetans ähnlich sind und mit dem gleich schmelzenden Cyclo-heptadecan<sup>1)</sup> nach der Mischprobe und Analyse identisch sind.

3,259 mgr Subst. gaben 10,230 mgr CO<sub>2</sub> und 4,17 mgr H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Ber. C 85,60	H 14,40%
Gef. „	85,64	„ 14,32%

*Gewinnung des Zibetans durch Wasserabspaltung aus Dihydro-zibetol.*

3 gr Dihydro-zibetol wurden mit der dreifachen Gewichtsmenge geschmolzenen und gepulverten Kaliumbisulfats 2 Stunden auf 180 bis 200<sup>o</sup> erhitzt. Nach dem Digerieren mit Wasser und Äther bleibt nur wenig eines kohligen Pulvers ungelöst. Das ätherlösliche Reaktionsprodukt siedet fast vollständig bei  $115^{\circ}$  (0,3 mm), erstarrt rasch und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei  $47^{\circ}$ . Nach der Mischprobe ist der Kohlenwasserstoff identisch mit dem oben nach anderen Methoden hergestellten Zibetan.

5,044 mgr Subst. gaben 15,95 mgr CO<sub>2</sub> und 6,10 mgr H<sub>2</sub>O

4,163 mgr Subst. gaben 13,19 mgr CO<sub>2</sub> und 5,02 mgr H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	Ber. C 86,36	H 13,53%
Gef. „	86,24; 86,41	„ 13,50%

Es wurde dann noch versucht, die Wasserabspaltung durch Behandeln des Dihydro-zibetols mit Phosphortribromid in Benzollösung durchzuführen. Nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde mit Wasser geschüttelt und durch Zusatz von Natronlauge die entstandenen Phosphorverbindungen (gebildet aus etwa  $\frac{1}{3}$  des Dihydro-zibetols) ausgezogen. Das neutrale Produkt wurde destilliert, wobei nur ein geringer Anteil als Zibetan erhalten wurde und der Rest aus dem Bromid des Dihydro-zibetols besteht. Dieses siedet bei  $150$ — $160^{\circ}$  (0,5 mm) als dickflüssiges farbloses Öl, das nach der Analyse einer Mittelfraktion noch nicht ganz rein war. (Ber. Br 25,2, Gef. 24,1%).

Aus der alkalischen Lösung wurden die Phosphorverbindungen durch Ansäuern abgeschieden und durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, wonach immer noch Teile der wasserunlöslichen Phosphorestersäuren regeneriert werden können. Als neutrales Verseifungsprodukt wird reines Dihydro-zibetol zurückgewonnen.

Bei 24-stünd. Kochen des Bromides mit 25-proz. alkoholischer Kalilauge wird fast quantitativ das Zibetan gebildet, das nach Smp. und Mischprobe mit den oben erhaltenen Präparaten übereinstimmte.

<sup>1)</sup> Helv. 9, 517 (1926).

*Oxydation des Zibetans mit Kaliumpermanganat.*

Es wurde sowohl das aus dem Semicarbazon mittels Natrium-äthylat hergestellte reine Zibetan oxydiert, wie auch das Gemisch von Zibetan und Dihydro-zibetan, das nach der Methode von *Clemmensen* gewonnen war. Da die dabei erhaltenen Resultate identisch waren, so sei hier nur eine Beschreibung gegeben. Erwähnt sei noch, dass im zweiten Falle der nach der Oxydation regenerierte Kohlenwasserstoff stark angereichertes Dihydro-zibetan darstellt, das durch nochmalige Behandlung mit überschüssigem Permanganat gereinigt werden kann (vergl. über das Dihydro-zibetan weiter oben).

Vorversuche zeigten, dass es auch bei Anwendung von relativ grossen Mengen Permanganats nicht leicht gelingt, das Zibetan vollständig zu oxydieren, da die einmal in Lösung gegangenen primären Oxydationsprodukte Permanganat verbrauchen und weitergehend abgebaut werden. Um das primäre Produkt in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten, muss man also eine gewisse mittlere Permanganatmenge anwenden, wobei natürlich ein Teil des Kohlenwasserstoffs unangegriffen bleibt.

Es wurden so z. B. in mehreren Portionen je 5 gr des Gemisches von Zibetan und Dihydro-zibetan, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Benzol, mit einer Lösung von 10 gr Kaliumpermanganat in 200 cm<sup>3</sup> Wasser bis zum vollständigen Verbrauch des Oxydationsmittels (in der Regel 5 Tage) geschüttelt und dann aufgearbeitet. Ausgehend von 25 gr Kohlenwasserstoff wurden so 5,4 gr rohes Dihydro-zibetan regeneriert und 19 gr saurer Produkte erhalten, die ein fast völlig krystallisierendes Gemisch darstellen.

Das Säuregemisch wurde einigemal aus Essigester umkrystallisiert und lieferte so 5 gr noch stark verunreinigter Tetradecan-1,14-dicarbonsäure vom Smp. ca. 105° (über die Verarbeitung der Mutterlauge siehe unten). Der Smp. steigt bei weiterem Umkrystallisieren nur langsam und wurde schliesslich bis auf 113° gebracht. Die Mischprobe mit einem bei 120° schmelzenden Vergleichspräparat der synthetischen Tetradecan-1,14-dicarbonsäure schmilzt bei ca. 115°. Mit Pentadecan-1, 15-dicarbonsäure tritt dagegen eine Schmelzpunktsdepression ein.

0,1069 gr Subst. gaben 0,2633 gr CO<sub>2</sub> und 0,1008 gr H<sub>2</sub>O  
 3,306 mgr Subst. gaben 8,135 mgr CO<sub>2</sub> und 3,04 mgr H<sub>2</sub>O  
 3,438 mgr Subst. gaben 8,470 mgr CO<sub>2</sub> und 3,16 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,0784 gr Subst. verbrauchten 5,40 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Bariumhydroxydlösung

C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 67,08	H 10,55%	Äquiv. Gew. 143,1
C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	„ „ 67,95	„ 10,73%	„ „ 150,1
Gef. „	67,20; 67,14; 67,22	„ 10,54; 10,29; 10,28%	„ „ 145,2

Die gesamten Mutterlauen der bei 105° schmelzenden Säure (also ca. 14 gr Säuregemisch) wurden durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und dann die Ester fraktioniert destilliert.

Nach dreimaligem Fraktionieren wurden schliesslich folgende Anteile abgetrennt:

1. Sdp. 110—120°,	12 mm	0,8 gr
2. „ 120—130°,	„	1,9 „
3. „ 130—140°,	„	4,8 „
4. „ 140—150°,	„	1,0 „
5. „ 150—160°,	„	1,0 „
6. „ 160—170°,	„	0,6 „
7. „ 150—170°,	0,5 mm	1,2 „
8. „ 170—180°,	„	0,4 „

Es liegt hier ein Gemisch homologer Polymethylen-dicarbonensäuren vor, ähnlich wie es bei den verschiedenen Oxydationen des Zibetons entstanden war. Es wurde hier auf eine vollständige Durcharbeitung aller Fraktionen verzichtet, da bei dem damaligen Stand der Konstitutionsaufklärung des Zibetons daraus keine besonders wichtigen Resultate zu erwarten waren. Einzelne Fraktionen wurden durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure verseift und die erhaltenen vollständig krystallisierenden Säuren zuerst aus Wasser und dann aus Essigester umkrystallisiert. Die Fraktion 3, sowie die beiden anschliessenden liefern so leicht reine Korksäure von Smp. und Mischprobe 139—140°. Aus der Fraktion 6 wurde Sebacinsäure von Smp. und Mischprobe 130—131° gewonnen. Während die Fraktionen 1—6 farblose Flüssigkeiten darstellen, sind 7 und 8 zum grossen Teil fest. Es konnte daraus durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol eine geringe Menge von nicht ganz reinem Dimethylester der Tetradecan-1, 14-dicarbonensäure erhalten werden, der bei ca. 44° schmolz und bei der Mischprobe mit einem synthetischen, bei 50° schmelzenden Präparat keine Depression zeigt. Eine solche tritt dagegen ein, wenn man die Substanz mit dem synthetischen Dimethylester der Pentadecan-1, 15-dicarbonensäure mischt.

#### *Ozonisation des Zibetans.*

Es wurden die Präparate der drei verschiedenen Darstellungsmethoden mit Ozon behandelt. Da in allen drei Fällen neben einem Gemisch noch nicht näher aufgeklärter Produkte geringe Mengen der Pentadecan-1, 15-dicarbonensäure erhalten wurden, so sei auch hier nur eine Beschreibung gegeben.

5 gr Zibetan (aus Semicarbazon und Natriumäthylat) wurden in 50 cm<sup>3</sup> Kohlenstofftetrachlorid gelöst und bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde das Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert und der Rückstand einige Stunden im Ölbad am Rückflusskühler auf 110° erhitzt. Das beim Erkalten wächsartig erstarrende Reaktionsprodukt ist in der Wärme vollständig in Natronlauge löslich. Es wurde daraus das Silbersalz hergestellt und durch Kochen mit Methyljodid in ätherischer Lösung verestert. Beim Destillieren der Ester bei 0,3 mm Druck wurde neben einem beträchtlichen

Vorlauf und Destillationsrückstand etwa 2 gr einer bei 170—190° siedenden Fraktion erhalten, die vollständig erstarrt und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 48° schmelzende Blättchen liefert, die nach der Analyse und der Mischprobe mit dem bei 52° schmelzenden Dimethylester der synthetischen<sup>1)</sup> Pentadecan-1,15-dicarbonsäure identisch sind.

0,1072 gr Subst. gaben 0,2736 gr CO<sub>2</sub> und 0,1081 gr H<sub>2</sub>O  
 2,975 mgr Subst. gaben 7,595 mgr CO<sub>2</sub> und 3,04 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 69,44 H 11,06%  
 Gef. „ 69,63; 69,65 „ 11,31; 11,43%

Beim Verseifen dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze wird eine bei etwa 105° schmelzende Säure erhalten, deren Smp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bis auf 115—116° anstieg. Bei der Mischprobe mit der reinen, bei 116—117° schmelzenden synthetischen<sup>1)</sup> Pentadecan-1,15-dicarbonsäure wird keine Schmelzpunktsdepression beobachtet.

#### *Darstellung des Dihydro-zibetols.*

Reines Zibeton wurde in Eisessig gelöst und in Gegenwart von Platinschwarz katalytisch hydriert. Es werden dabei 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde zur Reindarstellung des Dihydro-zibetols mit überschüssigem Phtalsäure-anhydrid 8 Stunden auf 140° erhitzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Durch Verseifung der Phtalestersäure mit alkoholischem Kali wird eine bei 155° (0,5 mm) siedende farblose, rasch vollständig erstarrende Masse erhalten, die scharf bei 80° schmilzt und analysenrein ist. Der Geruch des Dihydro-zibetols ist schwach und wenig charakteristisch.

3,824 mgr Subst. gaben 11,240 mgr CO<sub>2</sub> und 4,53 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O Ber. C 80,26 H 13,46%  
 Gef. „ 80,17 „ 13,25%

*Oxydation mit wässriger Chromsäurelösung.* Da bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bis zu  $\frac{1}{5}$  der Substanz zur Dicarbonsäure aufgespalten wird, wurde die Oxydation in wässriger Suspension durchgeführt. 13 gr Dihydro-zibetol wurden durch Zusatz von einigen cm<sup>3</sup> Benzol verflüssigt und mit einer Lösung von 3,7 gr Chromtrioxyd in 75 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure in einigen Portionen versetzt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die erste Hälfte der Chromsäure wird in etwa einer Stunde verbraucht, der Rest erst bei längerem Schütteln. Bei der Aufarbeitung erhält man 0,5 gr Säure, die vollständig krystallisiert, und 12,5 gr neutraler Produkte, die ins Semicarbazon umgewandelt wurden, das bei 189° schmilzt und nach der Mischprobe mit dem Semicarbazon des durch katalytische Hydrierung des Zibetons mit 1 Mol. Wasserstoff gewonnenen Dihydro-zibetons<sup>2)</sup> identisch war.

<sup>1)</sup> P. Chuit, Helv. 9, 275 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. 9, 246 (1926).

*Isolierung des Zibetols aus dem Zibet.*

Die Teile des neutralen Öls aus Zibet, die nach erfolgter Verseifung und Destillation gewonnen waren und denen durch Behandeln mit Semicarbazid das Zibeton entzogen wurde<sup>1)</sup>, destillierte man nochmals im Hochvakuum, nachdem man sich vorher durch Lösen in tiefsiedendem Petroläther und Abkühlen auf 0° überzeugt hat, dass das Zibeton-semicarbazon vollständig entfernt ist. Ausgehend von 500 gr Zibet sieden dann 42 gr bei 160—170° (1 mm), weitere je 4 gr bis 190° und von 190—200°. Die dickflüssigen Öle erstarren beim Stehen vollständig. Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und eine bei 165° (1 mm) siedende Mittelfraktion analysiert.

0,1552 gr Subst. gaben 0,4611 gr CO<sub>2</sub> und 0,1797 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{32}O$  Ber. C 81,0 H 12,7%  
 Gef. „ 81,02 „ 12,92%

Die Analyse stimmt also schon gut auf Zibetol, obwohl der Smp. noch wenig scharf ist und die Substanz durch geringe Mengen öli-ger Bestandteile verunreinigt zu sein scheint. Zur weiteren Reinigung wurde das ganze Produkt mit Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung gekocht und der bei der ersten Behandlung nicht in Reaktion getretene Anteil nochmals mit Phtalsäure-anhydrid in der gleichen Weise behandelt. Es wird so fast die ganze Menge in die Phtalestersäure umgewandelt, woraus sich durch Verseifen reines Zibetol gewinnen lässt, welches bei etwa 165° (1 mm) siedet und vollständig zu einer zibetonähnlichen Masse erstarrt. Es ist bisher nicht gelungen, es aus einem der üblichen Lösungsmittel umzukristallisieren. Die Analysenwerte sind unverändert.

0,1057 gr Subst. gaben 0,3146 gr CO<sub>2</sub> und 0,1207 gr H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 81,15 H 12,77%

Der Smp. liegt bei 65° und beim Mischen mit dem durch Reduktion des Zibetons mit Natrium und Alkohol gewonnenen Präparat tritt keine Schmelzpunkts-depression ein.

*Hydrierung zum Dihydro-zibetol.* Das Zibetol nimmt in Essig-esterlösung in Gegenwart von Platinschwarz rasch 1 Mol. Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt weist den gleichen Sdp. auf und erstarrt vollständig zu einer zibetonähnlichen Masse, die bei 80° schmilzt.

0,1541 gr Subst. gaben 0,4548 gr CO<sub>2</sub> und 0,1856 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{34}O$  Ber. C 80,3 H 13,4%  
 Gef. „ 80,50 „ 13,48%

Die Mischprobe mit dem durch katalytische Hydrierung des Zibetons (s. oben) gewonnenen Dihydro-zibetol zeigt keine Schmelzpunkts-depression.

*Reduktion des Zibetons zu Zibetol.*

Diese Reaktion wurde ausgeführt, um ein Vergleichspräparat mit dem aus dem Zibet isolierten Zibetol zu erhalten.

<sup>1)</sup> Vergl. Helv. 9, 239 (1926).

3 gr Zibeton wurden in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von 8 gr Natrium und Kochen am Wasserbade reduziert. Nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols mit Wasserdampf wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Das bei 160° (0,5 mm) siedende Produkt erstarrt vollständig und wurde über die Phtalestersäure gereinigt. Es ist dann nach allen Eigenschaften mit dem Zibetol aus Zibet identisch.

*Oxydation des Zibetols* (aus Zibet).

Mit Chromsäure. Die Oxydation wurde nach der oben für die Oxydation des Dihydro-zibetols zum Keton gegebenen Vorschrift durchgeführt. Es entstand dabei neben geringen Mengen saurer Produkte in sehr guter Ausbeute Zibeton, das über das Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185° schmolz und mit dem gleich schmelzenden Zibeton-semicarbazon gemischt keine Schmelzpunktsdepression gab, identifiziert wurde.

Mit Kaliumpermanganat. 20 gr Zibetol wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Benzol verflüssigt, mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und dann unter andauerndem Schütteln nach und nach fein gepulvertes Kaliumpermanganat in Portionen zugesetzt, die 1 Atom Sauerstoff entsprechen (=8,4 gr). Die ersten 5 Atome Sauerstoff werden im Laufe eines Tages verbraucht. Weitere 3 Atome Sauerstoff waren wieder innerhalb je 24 Stunden aufgenommen. Da das neunte Atom Sauerstoff auch nach 2 Tagen nicht vollständig verbraucht war, wurde nach Zusatz von Natriumbisulfid und Schwefelsäure aufgearbeitet. Das in Flocken abgeschiedene Oxydationsprodukt wurde abfiltriert und aus Essigester dreimal umkrystallisiert. Es schmilzt dann bei 112—113° und gibt mit der Ketodicarbonsäure, der früher zu Unrecht die Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> erteilt wurde und die bei der Oxydation des Zibetons mit Kaliumpermanganat erhalten wurde und bei derselben Temperatur schmilzt, keine Schmelzpunktsdepression. Die Analysenwerte stimmen auf das höhere Homologe.

0,1164 gr Subst.	gaben	0,2771 gr CO <sub>2</sub>	und	0,0971 gr H <sub>2</sub> O
0,1031 gr Subst.	gaben	0,2441 gr CO <sub>2</sub>	und	0,0847 gr H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C	63,96	H	9,39%
C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	Ber. „	64,92	„	9,61%
	Gef. „	64,93; 64,60	„	9,33; 9,20%

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure durch methylalkoholische Schwefelsäure verestert und der Ester zunächst aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei er bei 58° schmilzt. Nochmaliges Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther lässt den Smp. bis auf 60° ansteigen.

4,870 mgr Subst.	gaben	11,895 mgr CO <sub>2</sub>	und	4,39 mgr H <sub>2</sub> O
C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C	65,8	H	9,7%
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	Ber. „	66,7	„	9,9%
	Gef. „	66,65	„	10,12%

Also auch der Dimethylester stimmt auf die Ketosäure mit 17 Kohlenstoffatomen. Der Ester wurde durch alkoholische Kalilauge verseift und die regenerierte Ketosäure aus einem Äther-Chloroformgemisch umkrystallisiert, wobei sie wieder mit nur wenig verändertem Smp. 113—114<sup>o</sup> zurückgewonnen werden konnte. Auch die Analysenwerte sind die gleichen.

4,810 mgr Subst. gaben 11,430 mgr CO<sub>2</sub> und 4,23 mgr H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{30}O_5$  Ber. C 64,92 H 9,61%  
 Gef. „ 64,83 „ 9,85%

Es wurden dann sowohl von dieser Säure, wie auch von dem Dimethylester Mischproben ausgeführt mit der synthetischen<sup>1)</sup> 8-Ketopentadecan-1,15-dicarbonensäure vom Smp. 115—116<sup>o</sup> bzw. deren Dimethylester vom Smp. 58—59<sup>o</sup>, die keine Depressionen ergaben. Es scheinen hier somit tatsächlich diese Verbindungen vorzuliegen.

Um den Wert dieser Mischproben zu prüfen, wurden noch Mischproben ausgeführt mit der synthetischen 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonensäure<sup>1)</sup> vom Smp. 109—110<sup>o</sup>, sowie deren Dimethylester vom Smp. 45<sup>o</sup>. Diese Präparate geben sowohl mit der synthetischen 8-Ketopentadecan-1,15-dicarbonensäure und deren Ester wie auch mit den entsprechenden Präparaten aus Zibetol beträchtliche Depressionen der Smp.

*Bemerkungen über die Ketodicarbonensäure von der Permanganatoxydation des Zibetons.*

Es wurde schon oben erwähnt, dass diese Säure, der früher<sup>2)</sup> die unrichtige Formel C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> erteilt wurde, mit der Säure C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> aus Zibetol keine Schmelzpunktsdepression gab. Es wurde dann weiter eine Mischprobe derselben mit einem vom Abbau des Cyclo-hexadecadions herrührenden Präparat der 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonensäure (vgl. auch oben) durchgeführt, die eine Depression von etwa 10<sup>o</sup> ergab. Es muss also auch die Keto-dicarbonensäure aus Zibeton, entgegen der früheren Meinung, als 8-Ketopentadecan-1,15-dicarbonensäure betrachtet werden.

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.* und Utrecht,  
 Organ.-chem. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Vergl. eine spätere Mitteilung.

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 241 (1926).

## Über die Verhinderung der Autoxydation des Benzaldehyds

von Max Brunner.

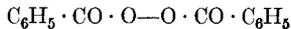
(1. IX. 27.)

Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass die Autoxydation anorganischer und organischer Verbindungen wie auch einiger weniger Elemente durch Spuren anderer, meist ebenfalls autoxydabler Stoffe auf mehr oder weniger lange Zeit vollständig verhindert oder zum mindesten stark vermindert werden kann, eine Erscheinung, die sich die chemische Technik mehr und mehr zunutze macht in der Anwendung der verschiedensten „Stabilisatoren“ zur Verhinderung der Oxydation reaktionsfähiger Stoffe.

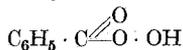
Zur Erklärung dieser Erscheinungen, die nicht nur in chemisch-physikalischer, sondern auch in biologischer Hinsicht von Interesse sind, wurden in der Folge eine Reihe der verschiedensten Anschauungen entwickelt, die später kurz besprochen werden mögen.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, am speziellen Beispiele der Autoxydation des Benzaldehyds, die als Typus für eine grosse Anzahl von Autoxydationen anderer Stoffe gelten kann, der Lösung des Problems näher zu kommen. Für solche Untersuchungen eignet sich Benzaldehyd besonders gut, da er sich leicht in reiner Form herstellen lässt und bei seiner Oxydation keine störenden Nebenerscheinungen wie Kondensationen und Polymerisationen aufweist, die eine Deutung der beobachteten Erscheinungen unsicher gestalten können.

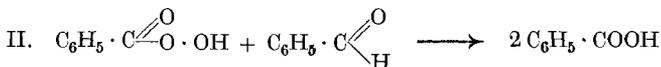
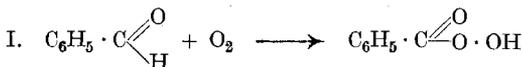
Wie Engler und Wild<sup>1)</sup> feststellten, geht die Autoxydation des Benzaldehyds derart vor sich, dass sich der Sauerstoff in einer ersten Phase als Molekel anlagert, unter Bildung eines Peroxyds mit reaktionsfähigem, „aktivem“ Sauerstoff, das sie als Benzoylsuperoxyd



ansahen. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> konnten indessen zeigen, dass es sich dabei wahrscheinlich um Benzoyl-wasserstoffsuperoxyd



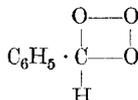
handelte. Da letztere Verbindung — sie konnte synthetisch hergestellt werden — in wenigen Minuten mit einer äquimolekularen Menge Benzaldehyd unter Bildung von zwei Mol. Benzoesäure reagiert, schien sich der ganze Autoxydationsprozess befriedigend nach folgendem Reaktionsschema erklären zu lassen:



<sup>1)</sup> B. 30, 1669 (1897).

<sup>2)</sup> B. 33, 1569 (1900).

Mit Recht wurde darauf hingewiesen, dass es unwahrscheinlich ist, dass sich eine Sauerstoffmolekel in einer einzigen Reaktion zwischen ein C- und ein H-Atom drängen und sogleich Benzoyl-wasserstoff-superoxyd bilden kann. Man nahm deshalb an, dass sich zuerst ein instabiles, energiereiches „Moloxyd“ bildet, das sich rasch in das relativ stabile, energieärmere Benzoyl-wasserstoffsuperoxyd umlagert. Über die Konstitution dieses „primären“ Peroxyds oder „Moloxys“ (wenn man ihm überhaupt eine solche in chemischem Sinne zuschreiben darf<sup>1)</sup>) herrschen verschiedene Ansichten. Möglicherweise liegt ein Vierring mit drei Sauerstoffatomen



vor<sup>2)</sup>.

Orientierende Versuche von *Rideal*<sup>3)</sup> über den Mechanismus der Autoxydation zwangen ferner zur Annahme, dass Benzaldehyd nur bei Anwesenheit eines „positiven“ Katalysators Sauerstoff aufnimmt. Ein solcher kann sich z. B. in der Wandung des Gefässes, in welchem die Oxydation durchgeführt wird, vorfinden. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Versuche wieder aufgegriffen und erweitert; als Katalysator wurde meist feines Bimssteinpulver verwendet, das sich bei der Oxydation als besonders aktiv erwies. Im Laufe der Untersuchungen erschien eine Arbeit von *Reiff*<sup>4)</sup> über denselben Gegenstand, die zu denselben Ergebnissen führte, nämlich, dass die Oxydation des Benzaldehyds durch Sauerstoff (in der Dunkelheit ausgeführte Versuche) an der Oberfläche des Reaktionsgefässes und des zugefügten Quarzsandes erfolgt; ferner wurde erkannt, dass es das an der Oberfläche des Quarzkolbens und des Sandes adsorbierte, wahrscheinlich polare Wasser ist, das die Rolle des „positiven“ Katalysators spielt. Je mehr nämlich Benzaldehyd, Kolben und Sand von adsorbierter Feuchtigkeit befreit wurden, desto geringer waren die Oxydationsgeschwindigkeiten und bei vollkommener Entfernung der letzten Wasserspuren, eine beim Benzaldehyd wohl kaum zu verwirklichende Angelegenheit, dürfte eine Oxydation überhaupt gar nicht eintreten, in Analogie zu einer grossen Anzahl anderer Reaktionen, die ebenfalls an das Vorhandensein von Wasser geknüpft sind. Schon *Traube*<sup>5)</sup> erkannte bei der Autoxydation des Zinks, des Äthers und der ätherischen Öle die wichtige Rolle des Wassers. Die Peroxydbildung lässt sich demnach nach folgendem Schema darstellen:

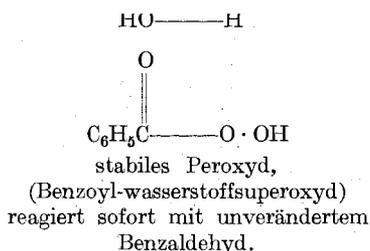
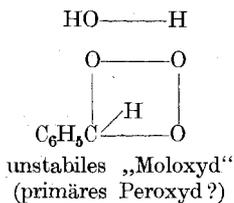
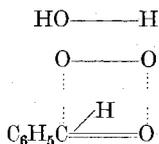
<sup>1)</sup> Vgl. *Moureu und Dufraisse*, Considérations sur l'Autoxydation, Rapport du Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. *Staudinger*, B. **58**, 1075 (1925).

<sup>4)</sup> Am. Soc. **48**, 2893 (1926).

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>5)</sup> B. **26**, 1471 (1893).



Durch das an der Oberfläche adsorbierte Wasser wird die C=O-Gruppe des Benzaldehyds derart beeinflusst (aktiviert), dass sie mit einer in ähnlicher Weise aktivierten Sauerstoffmolekel irgend eine Kombination, eventuell den oben skizzierten Vierring bilden kann, der als unstabiles Gebilde rasch in die stabilere Form des Benzoyl-wasserstoffsperoxyds übergeht. Letzteres reagiert in grösseren Konzentrationen sofort gemäss II. mit unverändertem Benzaldehyd unter Bildung von Benzoesäure. Nach *Job*<sup>1)</sup> kann man sich auch vorstellen, dass das in Form eines Dipols adsorbierte Wasser



eine Kombination mit einer polarisierten Sauerstoffmolekel eingeht, die Sauerstoff in aktiviertem Zustande enthält; d. h. der Sauerstoff wird gewissermassen durch das Wasser aktiviert.

In ähnlicher Weise dürfte sich auch die Polymerisation (z. B. Polymerisation durch blosses Stehenlassen) vieler Äthylenderivate und anderer reaktionsfähiger Verbindungen vollziehen, nur dass hier die aktivierte Molekel statt mit Sauerstoff mit einer Molekel derselben Substanz zu einer Verbindung zusammentritt, die ihrerseits wieder andere Molekeln anlagern kann. Nach *Lebedew* und *Filonenko*<sup>2)</sup> zeigt Florida-Bleicherde (kolloides Silikat) bei einem bestimmten Wassergehalt maximale Wirksamkeit in der Polymerisation von Äthylenverbindungen; bei geringerem Wassergehalte sinkt ihre Aktivität. Allerdings besteht in diesem speziellen Falle auch die Möglichkeit, dass beim Erhitzen des kolloiden Silikates zwecks Entfernung der letzten Wasserspuren eine teilweise Umwandlung in den weniger aktiven kristalloiden Zustand, die die geringere Aktivität des wasserärmeren Silikates erklären lässt, erfolgt<sup>3)</sup>.

Die Verhinderung der Autoxydation des Benzaldehyds und anderer autoxydabler Verbindungen durch die sog. Inhibitoren

<sup>1)</sup> Les Réactions intermédiaires dans la Catalyse, Rapport du Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1925, p. 424.

<sup>2)</sup> B. 58, 163 (1925).

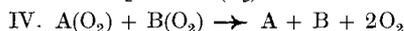
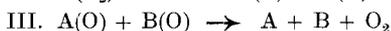
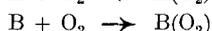
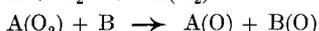
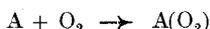
<sup>3)</sup> Vergl. damit auch die verschiedene Aktivität von Quarzglas und Quarzkrystall bei der katalyt. Oxydation von Kohlenoxyd mit Sauerstoff. (Z. physikal. Ch. 53, 175 (1905)).

oder Antioxygene (z. B. Jod, Hydrochinon, Diphenylamin, Schwefel und viele andere), die in eingehenden systematischen Untersuchungen vor allem durch *Moureu* und *Dufraisse* (l. c.) bearbeitet wurde, erklären sich die beiden Autoren durch einen Reaktionsmechanismus, dem die von *Baeyer* und *Villiger* (l. c.) aufgestellte Reaktionsfolge zu Grunde liegt; dabei wird aber im folgenden unter „Peroxyd“  $[A(O_2), B(O_2)]$  keine bestimmt konstituierte Verbindung verstanden<sup>1)</sup>.

A = autoxydable Verbindung

B = Inhibitor (Jod, Hydrochinon u. a.)

aktive Formen sind durch ( ) gekennzeichnet.



Zur Verhinderung der Autoxydation sind schon sehr geringe Mengen Inhibitor hinreichend; so ist beispielsweise Hydrochinon in Konzentrationen von  $\frac{1}{20000}$  bis  $\frac{1}{40000}$ , bezogen auf die Gesamtmenge Acrolein, imstande, die Autoxydation des letzteren auf längere Zeit praktisch vollständig zu verhindern. In der vorliegenden Arbeit kann gezeigt werden, dass schon zehnmal geringere Beträge an Inhibitor die Oxydation des Benzaldehyds zu verhindern vermögen, wenigstens für relativ kurze Zeit. Diese merkwürdigen Verhältnisse erklärte *Moureu* dadurch, dass, sobald sich durch Kombination aktiver Benzaldehyd- und Sauerstoffmolekeln aktive Peroxydmolekeln gebildet haben, sie sofort Reaktionen im Sinne von III. und IV. eingehen, wodurch der Anfangszustand, freier, desaktivierter Benzaldehyd, freier Inhibitor, freier desaktivierter Sauerstoff, wieder hergestellt wird. Auf diese Weise erscheint es unmöglich, dass sich grössere Peroxydmengen ansammeln können, als der angewandten Menge Inhibitor entspricht. Wie aber *Rideal*<sup>2)</sup> darauf hinwies, mangelt einem solchen Reaktionsmechanismus allgemeine Anwendbarkeit, da in vielen Fällen die Oxydation des Inhibitors nicht in äquimolekularem Verhältnis zum autoxydablen Körper erfolgt. Ebenso ist schwer zu verstehen, wie sich Verbindungen dieser Art in so ungeheuer kleinen Konzentrationen mit der erforderlichen Schnelligkeit umsetzen können, um eine beginnende Oxydation gemäss III. und IV. schon in den Anfängen zu verhindern.

Schon früher kam *Titoff*<sup>3)</sup> auf Grund seiner Untersuchungen über die Oxydation des Natriumsulfits durch Sauerstoff zum Schlusse, dass die „antioxygene“ Wirkung verschiedener Verbindungen (Kaliumcyanid, Mannose, Stannichlorid) in einer Verbindung des Inhibitors mit einem die Oxydation befördernden Katalysator, in diesem Falle

<sup>1)</sup> Auch in vorliegender Arbeit wird die Bezeichnung „Peroxyd“ vor allem für das primäre instabile Anlagerungsprodukt von ungesättigter Verbindung mit einer Molekel Sauerstoff angewandt, ohne damit eine Verbindung bestimmter Konstitution im Auge zu haben.

<sup>2)</sup> Vergl. *Rideal and Taylor*, „Catalysis in Theory and Practice“, p. 155, 2nd edition (1925), *Macmillan and Co.*, Lim. London.

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **45**, 641 (1903).

Cupri-ion, zu suchen sei, die weniger dissoziiert sei. Es ist indes nicht leicht, sich vorzustellen, wie so verschiedene Körper in so ungeheuer kleinen<sup>1)</sup> Konzentrationen mit Cupri-ion Kombinationen eingehen können, die die katalytischen Fähigkeiten der einen Komponente vollständig aufheben.

Ähnliche Schwierigkeiten sind zu überwinden, wenn man die frühere Inhibitionstheorie von *Taylor*<sup>2)</sup> akzeptiert. *Taylor* erblickte das Wesen der Oxydationsverhinderung darin, dass durch eine vorübergehende Vereinigung von Inhibitor mit den aktiven Molekeln des autoxydablen Körpers, die unmittelbar vor ihrer Reaktion mit Sauerstoff stehen, eine Peroxydbildung verhindert wird. Gestützt wurde diese Hypothese durch zahlreiche Untersuchungen, die zeigen, dass Benzaldehyd fähig ist, in hohen Konzentrationen mit einer Anzahl von wirksamen Inhibitoren Molekelverbindungen einzugehen. Es ist fraglich, ob in den minimalen Konzentrationen, in denen die Inhibitoren schon wirksam sind, solche Molekelverbindungen noch existieren können.

Von andern Überlegungen geht *Christiansen*<sup>3)</sup> aus. Die Erkenntnis, dass eine Anzahl photochemischer Prozesse Kettenreaktionen darstellen, legte die Möglichkeit nahe, dass auch bei thermochemischen Reaktionen (Oxydation des Benzaldehyds in der Dunkelheit) ähnliche Verhältnisse herrschen. Nach *Christiansen* weist der Autoxydationsprozess die Merkmale einer Kettenreaktion auf. Darnach wird die Kettenbildung dadurch eingeleitet, dass der Energieüberschuss, der bei der Bildung der Reaktionsprodukte frei wird, imstande ist, andere in der Nähe sich befindende Sauerstoff- und Benzaldehydmolekeln zu aktivieren, die ihrerseits bei ihrer Reaktion diese Aktivationsenergie wieder an andere Molekeln abgeben können u. s. f. Die Verhinderung der Oxydation besteht nun nach *Christiansen* darin, dass der Inhibitor die Fähigkeit hat, diesen Energieüberschuss in irgend einer Weise zu kompensieren, wodurch ein weiterer Verlauf der Kettenreaktion verunmöglicht wird; d. h. der ganze Prozess bleibt entweder in seinen Anfängen stecken oder die Länge und die Anzahl der schon vorhandenen Ketten wird verkürzt, je nach Konzentration des Inhibitors.

Eine weitere Stütze erhielt die Theorie *Christiansen's* kürzlich durch Untersuchungen von *Bäckström*<sup>4)</sup> über die Autoxydation des Benzaldehyds, des Önanthaldehyds und des Natriumsulfits in der Dunkelheit und im Lichte, die zeigen, dass ein Parallelismus zwischen der thermochemischen und der photochemischen Reaktion in ihrem Verhalten gegenüber Inhibitoren besteht. Dass die Lichtreaktion eine Kettenreaktion darstellt, ging daraus hervor, dass die Absorption eines Lichtquants z. B. beim Benzaldehyd die Umsetzung von  $\sim 10000$  Benzaldehydmolekeln zur Folge hat. Da sich die Dunkelreaktion auf Inhibitoren in ähnlicher Weise wie die Lichtreaktion empfindlich zeigte, betrachtet

<sup>1)</sup> schon bedeutend unter  $n \cdot 10^{-6}$ .

<sup>2)</sup> *J. Phys. Chem.* **27**, 322 (1923).

<sup>3)</sup> *J. Phys. Chem.* **28**, 145 (1924).

<sup>4)</sup> *Am. Soc.* **49**, 1460 (1927).

*Bäckström* in Übereinstimmung mit *Christiansen* auch die Dunkelreaktion als Kettenreaktion.

Anlässlich des zweiten *Solvay-Kongresses* 1925 äusserte *Rideal*<sup>1)</sup> im Anschluss an die Ausführungen *Moureu's* (l. c.) über Autoxydation die Ansicht, dass, wie eine Anzahl anderer Reaktionen, wohl auch die Autoxydation ein oberflächenkatalytischer Vorgang sei, dessen Verhinderung sich leicht dadurch erklären lasse, dass die Inhibitoren selektiv an die aktiven Stellen des Reaktionsgefässes adsorbiert würden. In der schon erwähnten Arbeit von *Reiff* (l. c.) wurde in Übereinstimmung mit unsern Versuchen festgestellt, dass bei der Oxydation des Benzaldehyds feuchte Quarzoberflächen als „positiver“ Katalysator wirken, und dass die Reaktion durch selektive Adsorption der Reaktionsprodukte, in erster Linie der Benzoesäure, in ihrem weiteren Verlaufe stark gehemmt wird. Von *Taylor* wurden diese Ansichten nicht geteilt; als positiver Katalysator vermutete dieser Verunreinigungen, z. B. Spuren von Eisenverbindungen, die sich von Anfang an im Benzaldehyd vorfänden. Es war daher von Interesse, das Inhibitionsproblem durch neue Untersuchungen zu klären, bei denen vor allem auf Verwendung reiner Ausgangsmaterialien geachtet wurde.

### Experimenteller Teil.

Reinigung der Materialien. Apparatur. Der Benzaldehyd (extra pure, the British Drog House) wurde durch Stehenlassen über geglühtem Natriumsulfat grösstenteils entwässert und bei 10 mm unter Verwendung eines Spiralfractionieraufsatzes langsam destilliert. Die heissen Benzaldehyddämpfe konnten dabei mit keinen Gummi-stopfen in Berührung kommen. Durch die feine Kapillare wurde Stickstoff geleitet. Zu den Oxydationsversuchen wurde eine Benzaldehydfraktion verwendet, die innerhalb 0,1<sup>0</sup> übergang. Nach Destillation wurde die Apparatur mit Stickstoff gefüllt, ein Teil des reinen Benzaldehyds unter Stickstoff in mit seitlichem Ansatz versehene Vorrats-Einschmelzgefässe übergeführt und sofort eingeschmolzen; der andere Teil wurde in eine hahnlose, mit Stickstoff gefüllte Bürette eingefüllt, die mit einem ebenfalls mit Stickstoff gefüllten Gefäss in Verbindung war. Letzteres war durch einen Schlauch mit einem Quecksilberniveaugefäss verbunden. Durch Heben des Quecksilbergefässes war es möglich, nach Entfernung eines Quecksilberverschlusses ein bestimmtes Volumen Benzaldehyd in das meist mit Stickstoff gefüllte Reaktionsgefäss treten zu lassen, ohne dass dabei Oxydation eintrat. Die Benzaldehydbürette wurde vor direktem Lichte geschützt aufgestellt.

Als Lösungsmittel wurde bei den Oxydationen ein Benzol verwendet, das nach den üblichen Methoden einer gründlichen Reinigung unterzogen worden war, wobei vor allem auf völlige Entfernung von Thiophen, Phenolen und Aminen geachtet wurde. Zur Trockenhaltung des über Natrium abdestillierten Benzols wurden keine besonderen Vorsichtsmassregeln getroffen.

Der Sauerstoff (Medizinal-Sauerstoff) wurde von etwa vorhandenem Kohlendioxyd, der Stickstoff mit alkalischer Pyrogallollösung von Sauerstoff befreit. Der als Katalysator verwendete Bimsstein wurde aufs feinste pulverisiert, auf dem Wasserbad stundenlang mit Salzsäure, Salpetersäure und Chrom-Schwefelsäure behandelt, mit dest. Wasser bis zur völligen Säurefreiheit mehrmals ausgekocht und getrocknet. Vor jedem Oxydationsversuche wurde er 5 Minuten schwach geglüht. Später zeigte es sich, dass zwischen gereinigtem und ungereinigtem Bimsstein kein merklicher Unterschied in der Wirksamkeit vorhanden war, weshalb auf die umständliche Reinigung verzichtet wurde.

<sup>1)</sup> Rapport du Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1925, p. 586.

Die Oxydationen wurden in einem langhalsigen Quarzkolben von 125 cm<sup>3</sup> Kugelhinhalt ausgeführt, der vor jedem Versuche zweimal mit reinem Alkohol und zweimal mit dest. Wasser ausgekocht und 2–3 Minuten am Gebläse geglüht wurde. Von Zeit zu Zeit wurde er mit Chrom-Schwefelsäure gründlichst gereinigt.

Der Kolben konnte auf einer Schüttelmaschine, die sich in einem lichtdichten Thermostaten von 20° befand, befestigt werden; er war über ein Calciumchloridrohr mit einer Sauerstoffbürette in Verbindung, die ihrerseits an Wasserstrahlvakuum, Manometer, Sauerstoff- und Stickstoffgasometer anschloss. Vor den Versuchen wurde der ausgeglühte Quarzkolben evakuiert, mit Stickstoff gefüllt und erkalten gelassen. Nun wurde das auf mgr genau abgewogene Bimssteinpulver, dann mit einer (mit Benzol gezeichneten) Stabpipette das Benzol und zuletzt der Benzaldehyd eingefüllt, sofort an die Apparatur angeschlossen, evakuiert und je nach Versuch wieder mit trockenem Stickstoff oder direkt mit Sauerstoff gefüllt. Letztere Operation, vom Eintragen des Benzaldehyds an gerechnet, dauerte nie länger als 2 Minuten. Nach Eintritt des Sauerstoffs zur Reaktionslösung wurde sofort mit Schütteln begonnen und an der mit Sauerstoff gefüllten Bürette der Sauerstoffverbrauch pro Minute notiert. Auch bei starkem Schütteln gelangte die Lösung nicht an den Gummistopfen des Quarzkolbens. Es zeigte sich, dass von einer bestimmten Schüttelgeschwindigkeit an (ca. 150 Touren pro Minute) keine Vergrößerung der Sauerstoffaufnahme mehr erfolgt (während einer Periode konstanter Oxydationsgeschwindigkeit), selbst wenn letztere 8–10 cm<sup>3</sup> pro Minute beträgt. Gewöhnlich wurde mit einer Tourenzahl von 200–250 geschüttelt. Der Sauerstoffdruck im Kolben wurde stets auf derselben Höhe wie der äussere Luftdruck gehalten. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde darauf geachtet, immer mit denselben Volumina Reaktionslösung zu arbeiten, in der Regel mit 10 cm<sup>3</sup>. Es mag an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei allen Versuchen in vorliegender Arbeit keine speziellen Massnahmen getroffen wurden, um eine vollkommene Trockenheit von Quarzkolben, Bimsstein und Reagentien zu erreichen. Die beobachteten Oxydationsgeschwindigkeiten wurden durch Zufügen geringer Wasserquantitäten (z. B. Anwendung von Benzol, das mit Wasser gesättigt worden war) kaum beeinflusst.

### 1. Autoxydationsversuche.

Fig. 1 zeigt eine Serie von Kurven, die erhalten wurden bei der Oxydation (bei 20° C) von Lösungen, enthaltend je 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 8 cm<sup>3</sup> Benzol, wobei (neben der Oberfläche des Quarzkolbens) als katalytisch wirksame Oberflächen verschiedene Mengen von Bimssteinpulver verwendet wurden. Als Abszissen sind die Zeiten in Minuten verzeichnet, vom Zutritt des Sauerstoffs zur Reaktionslösung an gerechnet, als Ordinaten die Reaktionsgeschwindigkeiten, ausgedrückt als Sauerstoffaufnahme in cm<sup>3</sup> pro 1 Minute.

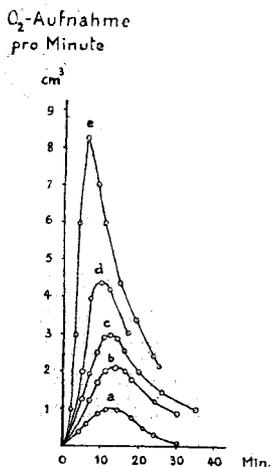


Fig. 1.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme zuerst zu einem wohldefinierten Maximum anschwillt und darauf rasch sinkt. Schon die Oberfläche des Quarzkolbens allein ist bei der Oxydation wirksam mit einer Oxydationsgeschwindigkeit von 1 cm<sup>3</sup> im Maximum (Kurve a). Wie aus den Kurven und aus

der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, sind die erhaltenen Maxima nahezu proportional den angewandten Bimssteinmengen:

Kurve	gr Bimsstein	Maximale Oxydationsgeschwindigkeit minus Betrag des Quarzkolbens, in cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> pro Minute	Maximale Oxydationsgeschwindigkeit pro 0,1 gr Bimsstein, in cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> pro Minute
b	0,025	1,1	4,4
c	0,050	2,0	4,0
d	0,100	3,4	3,4
e	0,200	7,3	3,65
			Durchschnitt: 3,86

Kleine Unregelmässigkeiten können dadurch auftreten, dass Bimsstein in den Hals des Kolbens hinaufgeschleudert und nicht sofort wieder heruntergespült wird, ferner auch durch Schwankungen im Wassergehalt der Oberflächen.

An Hand der Methode der maximalen Adsorption mit Methylblau<sup>1)</sup> wurde die Gesamtoberfläche des bei den meisten Versuchen verwendeten Bimssteinpulvers bestimmt; sie betrug  $\sim 8400$  cm<sup>2</sup> pro gr. Von dieser Oberfläche ist nur ein sehr kleiner Bruchteil bei der Oxydation katalytisch aktiv. Er konnte der Grössenordnung nach dadurch annähernd berechnet werden, dass die an eine bekannte Menge Bimssteinpulver adsorbierte Jodmenge bestimmt wurde, die bei einer Benzaldehyd-Benzollösung (2:8) gerade noch eine Oxydation verhindern konnte.

Die Bestimmung der äusserst geringen Differenzen in der Konzentration der verdünnten Jodlösung<sup>2)</sup> vor und nach der Adsorption war mit Hilfe der Kaliumjodid-Stärke-Methode möglich. Die hellblauen Färbungen wurden mit Färbungen, hervorgerufen durch bekannte Jodmengen, verglichen; die Genauigkeit der Bestimmungen überschreitet nicht 2–3%.

Es zeigte sich, dass pro 1 gr Bimssteinpulver nur  $\sim 7 \cdot 10^{-7}$  gr Jod selektiv adsorbiert wurden. Ein zweiter Versuch mit anderm, feinerem Bimssteinpulver (Gesamtoberfläche  $\sim 1,2$  m<sup>2</sup> pro gr) ergab eine adsorbierte Jodmenge von  $\sim 4 \cdot 10^{-6}$  gr pro 1 gr Bimsstein. Unter Annahme einer unimolekularen Adsorptionsschicht berechnen sich die von den Jodmolekeln bedeckten Flächen zu 3,23 bzw. 18,45 cm<sup>2</sup> pro gr. Die bei der Oxydation wirksamen Oberflächen betragen demnach beim Bimsstein im Maximum 0,038 bis 0,154% der Gesamtoberfläche. 0,1 gr Bimsstein der 1. Probe besitzen eine maximale aktive Oberfläche von 0,323 cm<sup>2</sup>, der im Maximum eine durchschnittliche Oxydationsgeschwindigkeit von 3,86 cm<sup>3</sup> Sauerstoff entspricht. Die aktive Oberfläche des Quarzkolbens ergibt sich daraus zu 0,0837 cm<sup>2</sup>; sie ist bei einer aus

<sup>1)</sup> Vergl. Paneth, Thimann und Radu, B. 57, 1215, 1221 (1924).

<sup>2)</sup> Die Bestimmung wurde mit einer  $n_{20000}$  Lösung von Jod in Benzol (ohne Benzaldehyd) durchgeführt.

dem Fassungsvermögen des Kolbens berechneten Oberfläche von 121 cm<sup>2</sup> nur 0,069% der gesamten. Die Aktivität des Bimssteinpulvers für diese Oxydationen ist, beim Vergleiche gleicher Oberflächen, etwa von derselben Größenordnung wie diejenige des Quarzglas.

Ähnliche Versuche wurden mit über Calciumchlorid getrocknetem Glaspulver, das wie der Bimsstein auf's sorgfältigste gereinigt worden war, ausgeführt. Zur Oxydation gelangten Lösungen, bestehend aus 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 8 cm<sup>3</sup> Benzol:

gr Glaspulver	Maximale Oxydationsgeschwindigkeit minus Betrag des Quarzkolbens, in cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> pro 1 Minute	Maximale Oxydationsgeschwindigkeit pro 0,100 gr Glaspulver in cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> pro 1 Minute
1,500	0,8	0,053
6,000	3,0	0,050

Die Gesamtoberfläche des Glaspulvers wurde mit Methylenblau zu 240 cm<sup>2</sup> pro gr bestimmt; die aktive Oberfläche ergibt sich daraus zu 0,043 cm<sup>2</sup> pro gr oder zu 0,01796% der Gesamtoberfläche.

Die angeführten Versuche stehen im Einklang mit den Anschauungen von *Reiff* (l. c.), nach denen der Oxydationsbetrag von der Grösse der Grenzfläche fest-flüssig abhängig ist; sie zeigen ferner, dass wie bei andern Oberflächen-Katalysen nur ein kleiner Bruchteil der Gesamtoberfläche aktiv ist.

Die Form der Kurven ist charakteristisch für eine Reaktion, die in zwei Phasen vor sich geht, von denen die erste, die Peroxydbildung, rascher als die zweite, die Reaktion des Peroxyds mit Benzaldehyd, verläuft. Da die Sauerstoffaufnahme durch Zusatz von Inhibitoren herabgesetzt oder ganz verhindert werden kann, ist von den beiden Teilreaktionen I. und II. wenigstens die erste, die Peroxydbildung, oberflächen-katalytisch beschleunigt. Die darauffolgende Umsetzung des Peroxyds mit Benzaldehyd dagegen scheint, wie folgender Versuch zeigt, in homogener Phase zu erfolgen<sup>1)</sup>:

Es wurden 30 cm<sup>3</sup> frische Benzaldehyd-Benzollösung (1 : 4) leicht anoxydiert und in zwei Fläschchen verteilt, in die Stickstoff geleitet wurde. Eine weitere Peroxydbildung wurde dadurch verhindert. Im einen der beiden Fläschchen, das oft umgeschüttelt wurde, befand sich 1 gr Bimssteinpulver. Von Zeit zu Zeit wurden den Fläschchen abwechselungsweise Proben à 3 cm<sup>3</sup> entnommen und in Stickstoff mit 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Anwendung schwach saurer Kaliumjodidlösung der Peroxydgehalt bestimmt.

Die Schnelligkeit der Reaktion des Peroxyds, die aus der Konzentrationsabnahme festgestellt werden konnte, erfolgte, wie aus Fig. 2 hervorgeht, in beiden Proben in derselben Weise.

<sup>1)</sup> Schon *Baeyer* und *Villiger* (l. c.) fanden, dass, wenigstens das sekundäre Peroxyd (Benzoyl-wasserstoffsperoxyd), durch feinverteilte Stoffe wie Braunstein, Platin, Silber im Gegensatz zu Wasserstoffsperoxyd nicht zersetzt werden kann.

Die Werte, die bei den beiden Proben erhalten wurden, fügen sich befriedigend in ein und dieselbe Kurve; diese stellt natürlich nur die letzte Phase der Reaktion des Peroxyds (wahrscheinlich in diesem Falle des Benzoyl-wasserstoffsperoxyds) dar, zu einer Zeit, wo schon der grösste Teil des Peroxyds reagiert hat und die Reaktionsgeschwindigkeit

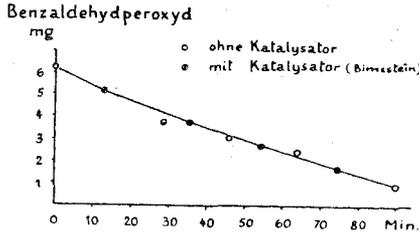


Fig. 2

bei seinen geringeren Konzentrationen auf einen tiefen Betrag gesunken ist. Immerhin sollte sich auch in diesem Abschnitte noch — beim Vorliegen einer durch Oberflächen katalytisch beschleunigten Reaktion —, die Wirkung einer 1 gr Bimsstein entsprechenden Oberfläche geltend machen.

Die Schärfe und die Höhe des Maximums bei den Kurven werden in hohem Masse von der Reinheit des angewandten Benzaldehyds beeinflusst. Bei reinem Benzaldehyd (ohne Lösungsmittel) ist das Maximum in höchstens 1—2 Minuten nach dem Zutritt des Sauerstoffs erreicht. Diese Zeit wird offenbar benötigt zur Diffusion des Sauerstoffs an die aktiven Stellen der Oberfläche. Bei Verwendung von z. T. oxydiertem, benzoessäurehaltigem Benzaldehyd, wie auch bei Anwendung von Lösungsmitteln, ist es erst nach längerer Zeitspanne erreicht; dabei nimmt es kleinere Werte an. Dieser reaktionsverzögernde Einfluss der Benzoessäure, der sich in der Bildung mehr oder weniger langer „Induktionsperioden“ äussert, wurde schon von *Reiff* (l. c.) erwähnt. Fig. 3 zeigt den Einfluss verschiedener Benzoessäuremengen auf den Verlauf der Oxydation. Bei allen 4 Versuchen wurden 3 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, 6 cm<sup>3</sup> Benzol und 0,022 gr Bimsstein angewandt.

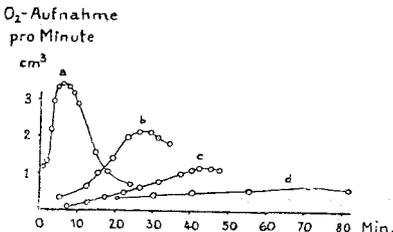


Fig. 3.

- Kurve a, ohne Benzoessäure.  
 „ b, älterer z. T. oxyd. Benzaldehyd.  
 „ c, „ „ „ „ „ „  
 „ d, Zusatz von 0,75 gr Benzoessäure.

Induktionsperioden sind nicht nur allein für den Benzoesäuregehalt des verwendeten Benzaldehyds charakteristisch, sie treten auch auf, wenn die Oxydation in Lösungsmitteln ausgeführt wird. Bei ein und demselben Lösungsmittel, derselben Temperatur und derselben wirksamen Oberfläche ist, wie aus Fig. 4 ersichtlich, die Länge der Induktionsperiode von der Benzaldehydkonzentration abhängig.

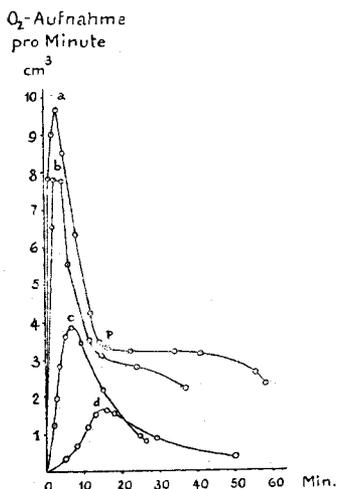


Fig. 4.

Benzaldehyds vorhanden wären, die eine Adsorption der Benzoesäure an alle aktiven Stellen offenbar auf längere Zeit zurückdrängen.

Bei Kurve b, erhalten durch Oxydation von 5 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 5 cm<sup>3</sup> Benzol, ist die Periode konstanter Oxydationsgeschwindigkeit schon weniger ausgesprochen; eine Verlängerung der Induktionsperiode tritt noch nicht ein, erst bei Kurve c (2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 8 cm<sup>3</sup> Benzol) und besonders auffällig bei d (1 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 9 cm<sup>3</sup> Benzol).

Dass die Verlängerung der Induktionsperioden bei zunehmenden Verdünnungen nicht etwa Unreinigkeiten (Antikatalysatoren), die im Lösungsmittel vorhanden sein könnten, zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, dass bei Anwendung eines Benzols, das längere Zeit mit einer grossen Menge Bimssteinpulvers gestanden hatte — ein grosser Teil der Verunreinigungen hätte dabei durch Adsorption entfernt werden müssen —, unter den gegebenen Bedingungen die Induktionsperioden nicht kürzer wurden.

Auch die Art des Lösungsmittels ist bestimmend auf den Gang der Oxydation. In Fig. 5 sind zum Vergleiche Oxydationen in Benzol- und Cyclohexanlösungen aufgezeichnet. Es wurden angewandt:

Bei allen 4 Versuchen wurden 0,05 gr Bimsstein und frischer Benzaldehyd angewandt. Kurve a zeigt den Oxydationsverlauf von 10 cm<sup>3</sup> reinem Benzaldehyd. Interessant ist dabei das Auftreten einer ca. 30-minütigen Periode von annähernd konstanter Oxydationsgeschwindigkeit (3—3,2 cm<sup>3</sup> pro Minute). Die kleine, wirksame Gesamtoberfläche „vergiftet“ sich bei der anfänglich grossen Benzoesäurebildung sehr rasch, was sich im starken Abfall der Kurve nach dem Maximum geltend macht. Der Abfall wäre auch nach „P“ ein gleichmässigerer, wenn nicht zu dieser Zeit noch grosse Mengen (bei „P“ beispielsweise noch  $\frac{14}{15}$  des gesamten Benzaldehyds) unveränderten

Bei Kurve a	2 cm <sup>3</sup> Benzaldehyd,	8 cm <sup>3</sup> Benzol	und 0,15 gr Bimsstein
„ „ b	1 cm <sup>3</sup> „	9 cm <sup>3</sup> „	„ 0,15 „ „
„ „ c	2 cm <sup>3</sup> „	8 cm <sup>3</sup> Cyclohexan	„ 0,15 „ „
„ „ d	1 cm <sup>3</sup> „	9 cm <sup>3</sup> „	„ 0,15 „ „

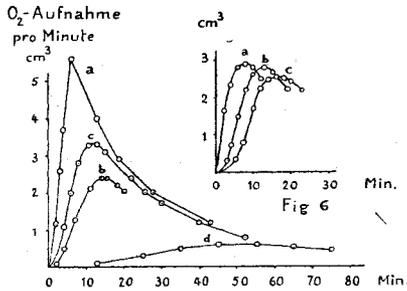


Fig. 5.

Der im Vergleich zu Benzol stärker oxydationshemmende Einfluss des Cyclohexans mag z. T. davon herrühren, dass bei seiner höhern Viskosität der Diffusionsbetrag des Sauerstoffs geringer ist als im weniger viskosen Benzol. Das Bild der Kurven, erhalten bei Oxydationen in Cyclohexanlösungen, erinnert schon ganz an Oxydationen von benzoessäurehaltigem Benzaldehyd; die Wirkung der Benzoessäure ist jedoch bedeutend stärker als diejenige des Cyclohexans.

Eine in allen Teilen befriedigende Erklärung für die Induktionsperioden zu geben war noch nicht möglich; die folgenden Versuche (Fig. 6) zeigen indessen, dass die Zeiten, die Benzaldehyd und Sauerstoff zur Diffusion an die aktiven Stellen benötigen, zur Hauptsache die Länge der Induktionsperiode bestimmen. Bei allen drei Versuchen wurden 1 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, 9 cm<sup>3</sup> Benzol und 0,15 gr Bimsstein angewandt. Kurve c zeigt die längste Induktionsperiode; bei diesem Versuche wurden Benzaldehyd, Benzol und Sauerstoff möglichst schnell in den Kolben eingefüllt, sofort geschüttelt und mit den Ablesungen begonnen. Bei Kurve b wurden Bimsstein und Benzol vor dem Hinzufügen des Benzaldehyds 20 Minuten in Sauerstoff geschüttelt, dann schnell der Benzaldehyd eingetragen und die Ablesungen begonnen: Die Induktionsperiode ist um die Zeit, die der Sauerstoff zur Diffusion an die aktiven Stellen erfordert (4 Minuten), kürzer geworden. Bei Kurve a wurde das gesamte Reaktionsgemisch vor der Oxydation 20 Minuten in Stickstoff geschüttelt, der Stickstoff durch Sauerstoff verdrängt und die Ablesungen begonnen: Die Induktionsperiode verkürzt sich um die Zeit (9 Minuten), die der Benzaldehyd zur Diffusion an die aktiven Stellen benötigt.

Offenbar wird durch Lösungsmittel, wie auch durch Benzoessäure, der Diffusionsbetrag von Benzaldehyd und Sauerstoff zu den aktiven Stellen verändert; andererseits werden sich in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Adsorptionsgleichgewichte der Reaktanden einstellen, alles Faktoren, die die Länge der Induktionsperiode und die Höhe des

Maximums beeinflussen. Die Wirkung der Benzoesäure z. B. kann dadurch erklärt werden, dass während der Induktionsperiode ein Teil der adsorbierten Benzoesäure allmählich durch Sauerstoff von der Oberfläche verdrängt wird, wodurch ein Zunehmen der Oxydationsgeschwindigkeit resultiert. Benzoesäure, auch wenn sie nicht in dem Masse wie Jod, Hydrochinon oder Diphenylamin oxydationsverhindernd wirkt, zeigt das Verhalten eines schwachen Inhibitors. In ähnlicher Weise verhalten sich Palmitinsäure und Essigsäure, alles Verbindungen, die nicht autoxydabel sind. Die Autoxydabilität braucht nicht eine notwendige Eigenschaft des Inhibitors zu sein. In den meisten Fällen liegen die Verhältnisse derart, dass Verbindungen, die stark adsorbiert bzw. fest mit dem Adsorbens verkettet werden, im weiteren Sinne des Wortes ungesättigte Verbindungen sind; letztere sind gewöhnlich auch autoxydabel.

Die antioxygene Wirkung der Benzoesäure, bedingt durch selektive Adsorption an die aktiven Stellen der Oberfläche, gibt sich, worauf schon *Reiff* (l. c.) hinwies, auch im Verlaufe der Oxydationskurven nach dem Maximum zu erkennen: Der Abfall der Kurven ist stärker, als den bezüglichen Benzaldehydkonzentrationen entsprechen würde.

Unter der Annahme, dass sich der Autoxydationsprozess durch eine an Oberflächen vor sich gehende Reaktion nullter Ordnung ausdrücken lässt und dabei die adsorbierte Benzoesäuremenge — wenigstens in geringen Konzentrationen —, ihrer Gesamtkonzentration proportional ist, lässt sich der Abfall der Kurven nach dem Maximum durch folgende Gleichung darstellen:

$$1) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k}{x + a}$$

oder nach Ablauf des ersten Teiles der Reaktion annäherungsweise durch

$$2) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k}{t}$$

Unter Zugrundelegung einiger Werte der Kurven c und e in Fig. 1 findet man die Konstanten, die in der folgenden Tabelle aufgezeichnet sind:

$\frac{dx}{dt} = v - v$  Quarzgefäss  $v =$  Reaktionsgeschwindigkeit (Sauerstoffaufnahme in  $\text{cm}^3$  pro Min.)  $t = t_{\text{abs.}} - t_1, \quad t_1 = 6 \text{ Min.}$

Kurve e			Kurve c		
$\frac{dx}{dt}$	$t$	$\frac{dx}{dt} \sqrt{t} = k_1$	$\frac{dx}{dt}$	$t$	$k_2$
7,2	2	10,8	1,7	9	5,1
6,1	3	10,4	1,5	11	5,0
5,0	4	10,0	1,6	13	5,8
4,0	6,5	10,2	1,4	15	5,4
3,1	9,5	9,6	1,3	17	5,8
2,6	15	10,1	1,26	19	5,5
2,0	28	10,6	1,2	21	5,5
			1,16	23	5,5
			1,14	25	5,7
			1,1	27	5,7

Gleichung 2) wurde erstmals von *Schütz* bei Enzymreaktionen angewandt, aber erst später von *Langmuir*<sup>1)</sup> in ihrer eigentlichen obigen Bedeutung bei Reaktionen, die an Oberflächen verlaufen, erkannt.

Unter der Annahme, dass die Oxydationsgeschwindigkeit der Oberfläche des Bimssteins resp. seiner Menge *m* proportional ist, folgt weiter

$$\frac{dx}{dt} = \frac{km}{x}, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{km}}{\sqrt{t}}$$

d. h.  $k_1$  und  $k_2$  in beiden Experimenten (Kurve e und c) müssen zu einander im Verhältnisse von

$$\frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2}} = \sqrt{\frac{0,2}{0,05}} = 2$$

stehen, ein Wert, der mit dem Quotienten der Mittelwerte der beiden Reaktionskonstanten

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{10,24}{5,4} = 1,9$$

in guter Übereinstimmung steht.

Bei den beschriebenen Autoxydationen von Benzaldehyd in Benzol-lösung wurde die Bildung kleiner Mengen (wenige mgr) Phenol beobachtet.

Zur Isolierung des Phenols wurde ein zum Teil oxydiertes Reaktionsgemisch mit Natriumbisulfit und Natriumcarbonat-Lösung behandelt, um unveränderten Benzaldehyd und Benzoesäure zu entfernen. Das Phenol wurde durch Natriumhydroxyd-lösung entzogen, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, isoliert und mit Ferriehloridlösung und mit Brom charakterisiert. Es bildete sich durch Oxydation des Benzols, das hier die Rolle eines Akzeptors spielt, durch Benzaldehyd-peroxyd.

Trotzdem Phenole als äusserst wirksame Inhibitoren bekannt sind, zeigt der Verlauf der Kurven nach dem Maximum keinen so starken<sup>2)</sup> Abfall, wie man ihn bei diesen nicht unerheblichen Phenolmengen erwarten sollte. Offenbar wird etwa in die Nähe der aktiven Stellen gelangendes Phenol bei den dort herrschenden grossen Peroxydkonzentrationen, schon bevor es an die aktiven Stellen selbst gelangen kann, oxydiert, oder es vermag seine Diffusion an die aktiven Stellen bei den grossen Sauerstoff- und Benzaldehyd-Konzentrationen nicht Schritt zu halten mit der Diffusion des Sauerstoffs und des Benzaldehyds.

## 2. Die Verhinderung der Autoxydation durch Jod und andere Inhibitoren.

Aus den Arbeiten von *Moureu* und *Dufraisie* (l. c.) geht hervor, dass sich Jod bei der Autoxydation des Benzaldehyds, wie auch bei Autoxydationen, Kondensationen und Polymerisationen anderer reaktiver Substanzen bildet.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **38**, 2291 (1916).

<sup>2)</sup> etwa beim Vergleiche der Kurven, die erhalten wurden bei Oxydationen in Cyclohexanlösung (Fig. 5), wo ausser Benzoesäure kaum andere Inhibitoren gebildet werden.

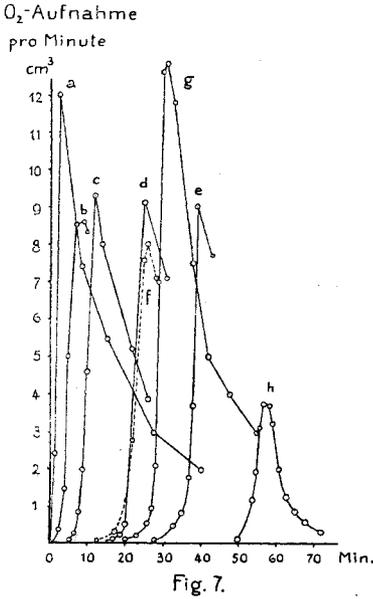
tionsfähiger Körper als äusserst wirksamer Inhibitor erweist. Schon in Konzentrationen von  $\frac{1}{100000}$  des angewandten Benzaldehyds tritt der hemmende Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit deutlich zu Tage. Nach unserer Auffassung wird Jod von den aktiven Stellen der Gefässwand und der Bimssteinoberfläche selektiv adsorbiert, wodurch eine Aktivierung der Sauerstoff- und Benzaldehydmolekeln verhindert wird. Bei der Annahme, dass der Autoxydationsprozess einen Kettenmechanismus darstellt, würden die Ausgangspunkte der Ketten an den aktiven Stellen der Gefässwand und des zugefügten Bimssteins liegen; von hier aus würden die Ketten ins Innere der Reaktionslösung fortschreiten. Es ist möglich, dass dabei nur die bei der Reaktion des primären, energiereichen Peroxyds mit Benzaldehyd frei werdende Energie hinreichend ist, eine Kettenreaktion auszulösen; die von der Reaktion des sekundären Peroxyds (Benzoyl-wasserstoffsuperoxyd) mit Benzaldehyd frei werdende Energie dürfte dazu kaum genügen.

In ähnlicher Weise könnte man sich auch die Polymerisation von Äthylenderivaten zu hochmolekularen Verbindungen erklären. Stellen der Gefässoberfläche mit polaren Wassergruppen „aktivieren“ die Doppelbindung der Äthylenverbindung, z. B. des Styrols. Dadurch sind die Bedingungen für die Anlagerung einer zweiten aktivierten Styrolmolekel gegeben. Ist diese erfolgt, so kann die durch das Verschwinden einer Doppelbindung frei werdende Energie die andere Doppelbindung des Anlagerungsproduktes oder auch andere freie Styrolmolekeln aktivieren usw. Auf diese Weise entstehen lange Kohlenstoffketten, „Makromolekeln“, die unter Umständen als der natürliche Ausdruck einer Kettenreaktion, als „fixierte“ Kettenreaktion angesehen werden können. Die Verhinderung der Autoxydation und Polymerisation käme dabei dadurch zustande, dass schon die Bildung des ersten Kettengliedes an der Oberfläche des Quarzkolbens oder des Bimssteins verunmöglicht wird, indem eine Aktivierung bei vergifteten aktiven Stellen nicht mehr eintritt. Die im Verhältnis zur Gesamtoberfläche äusserst kleine aktive Oberfläche (bei Bimsstein nur 0,04—0,15% der Totaloberfläche) macht es verständlich, dass zur vollständigen Vergiftung und der damit verbundenen Verhinderung der Autoxydation schon Spuren von Verunreinigungen resp. Inhibitoren genügen, da Adsorption in unimolekularer Schicht schon zur Unwirksammachung der aktiven Stellen genügt. Diese Anschauungen stehen in Einklang mit den neueren Vorstellungen über den Feinbau aktiver Metalloberflächen und mit den bei andern Reaktionen an andern Oberflächen erhaltenen Resultaten<sup>1)</sup>.

Ähnlich wie bei Anwesenheit von Benzoessäure treten auch mit Jod, Hydrochinon, Diphenylamin u. a. Induktionsperioden auf, die indes viel schärfer ausgeprägt sind, als bei den durch Benzoessäure verursachten.

<sup>1)</sup> Vergl. *Rideal and Taylor, Catalysis in Theory and Practice* (I. c.).

Während einer mehr oder weniger langen Zeitspanne findet praktisch keine oder nur sehr geringe (unter  $0,2 \text{ cm}^3$  pro Minute) Sauerstoffaufnahme statt; in einem bestimmten Zeitmomente tritt fast plötzlich die Hauptoxydation ein; nach wenigen Minuten ist das Maximum erreicht, worauf ein Abfall in der Oxydationsgeschwindigkeit eintritt wie bei entsprechenden Versuchen ohne Jod. Aus Fig. 7 ist der Einfluss des Jods auf den Gang der Autoxydation ersichtlich.



Kurve a wurde erhalten durch Oxydation von  $2 \text{ cm}^3$  Benzaldehyd,  $8 \text{ cm}^3$  Benzol unter  $0,5 \text{ gr}$  Bimssteinzusatz ohne Jod. Bei den übrigen Kurven (ausser g und h) wurden Lösungen obiger Konzentration und mit denselben Bimssteinmengen, aber mit variierten Jodmengen, oxydiert.

Das Jod wurde als  $n/2500$ -,  $n/5000$ - oder  $n/10000$ -Lösung in Benzol zugesetzt, wobei darauf geachtet wurde, dass das Gesamtvolumen der Reaktionslösung stets  $10 \text{ cm}^3$  betrug. Die Jodlösungen wurden stets frisch hergestellt durch Verdünnen einer  $n/500$ -Jodlösung mit Benzol unmittelbar vor den Versuchen. Nach Herstellung der Reaktionslösung wurde zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eine halbe Stunde in Stickstoffatmosphäre schwach geschüttelt, sodann der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt, geschüttelt und sofort mit den Ablesungen begonnen.

Kurve a (ohne Jodzusatz) zeigt beim Vergleiche mit Kurven in Fig. 1, dass bei Anwesenheit grosser Bimssteinmengen das Maximum weit hinter dem zu erwartenden zurücksteht, offenbar weil bei den angewandten Benzaldehydkonzentrationen die Diffusion des Benzaldehyds an so viele aktive Stellen nicht mehr genügend schnell erfolgt. Bei derart hohen Reaktionsgeschwindigkeiten (über  $10 \text{ cm}^3$  Sauerstoffaufnahme pro Minute) können ferner Unregelmässigkeiten dadurch auftreten, dass die Schüttelgeschwindigkeit nicht mehr genügend gross ist. Kurve b wurde erhalten bei Anwendung von  $0,0000254 \text{ gr}$  Jod ( $\frac{1}{83000}$  des Benzaldehyds). Die Induktionsperiode tritt schon deutlich zu Tage; das Maximum reicht nicht mehr an dasjenige von a heran. Kurve c wurde erhalten mit  $0,0000508 \text{ gr}$  Jod; die Induktionsperiode wurde annähernd doppelt so lang als bei b. Kurven d, erhalten mit  $0,0001016 \text{ gr}$  Jod, und e, mit  $0,0002032 \text{ gr}$  Jod, zeigen, dass mit zunehmendem Jodgehalte die Kurven weniger unvermittelt ansteigen. Bei Kurve f wurden dieselben Jodmengen wie bei e angewandt, jedoch wurde sofort nach Herstellung der Reaktionslösung in Sauerstoff geschüttelt (ohne vorheriges Schütteln in Stickstoff vor dem Oxydationsversuch). Die Oxy-

dation trat in diesem Falle bedeutend früher ein als bei e. Kurven g und h zeigen, bei Anwendung sonst gleicher Konzentrationen, die Abhängigkeit der Induktionsperiode von der angewandten Bimssteinmenge. Der Benzaldehyd war bei g und h nicht ganz benzoessäurefrei, aber bei beiden Versuchen von derselben Beschaffenheit. Bei Kurve g wurden 1 gr Bimsstein und 0,0000254 gr Jod, bei h 0,1 gr Bimsstein und 0,0000254 gr Jod angewandt.

Aus den Versuchen geht hervor, dass bei Anwendung frischen Benzaldehyds und gleicher Konzentration die Dauer der Oxydationsverhinderung in erster Linie vom Verhältnis der angewandten Inhibitormenge zur Grösse der aktiven Oberfläche abhängig ist.

Analoge Resultate wie mit Jod wurden auch mit Hydrochinon und Diphenylamin erhalten. Auch hier tritt nach mehr oder weniger langer Induktionsperiode plötzlich die Hauptoxydation ein, vorausgesetzt, dass genügend kleine Mengen an Inhibitor angewandt werden. Andernfalls wird, wie auch mit Jod, die Induktionsperiode stunden- bis tagelang. Ein Versuch mit Diphenylamin sei angeführt: 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, 8 cm<sup>3</sup> Benzol, 0,5 gr Bimsstein und 0,0000067 gr Diphenylamin ( $\frac{1}{300000}$  des angewandten Benzaldehyds) wurden in Sauerstoff geschüttelt; die Oxydation trat nach etwa 2 Stunden ein. Bei Anwendung von 0,0000338 gr Diphenylamin ( $\frac{1}{60000}$  des Benzaldehyds) war nach 4 Stunden noch keine Reaktion erfolgt.

Wie schon früher erwähnt, wirkt auch Benzoessäure als schwacher Inhibitor und veranlasst Induktionsperioden; ihr Einfluss tritt, wie aus Fig. 8 hervorgeht, bei Gegenwart von Jod besonders stark hervor.

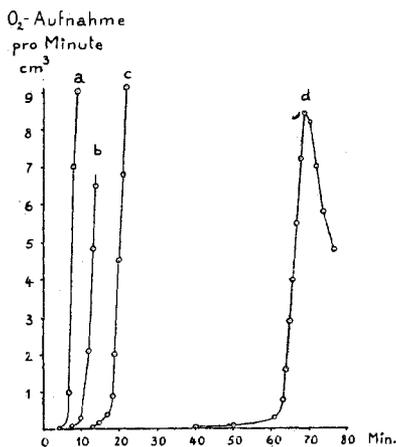


Fig. 8.

Bei allen 4 Kurven wurden 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, 8 cm<sup>3</sup> Benzol, 0,5 gr Bimsstein und 0,0000127 gr Jod angewandt. Vor den Oxydationen wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde in Stickstoff geschüttelt. Frischer Benzaldehyd,

dessen Anwendung Kurve a ergab, wurde in einem kleinen, mit Luft gefüllten Fläschchen mit Glasstopfen in der Dunkelheit aufbewahrt. Nach 1½ Stunden wurde mit demselben Benzaldehyd Kurve b erhalten, nach weiteren 7 Stunden Kurve c und mit einem noch älteren, stärker autoxydierten, Kurve d. Daraus geht hervor, dass Jod eine weitere Autoxydation des Benzaldehyds bedeutend länger verhindern kann, wenn letzterer schon etwas oxydiert ist.

Fig. 9 veranschaulicht den Einfluss einer Temperaturerhöhung von 10° sowohl auf die Höhe des Maximums wie auch auf die Länge der Induktionsperiode. Bei allen 4 Versuchen wurde das Reaktionsgemisch, bestehend stets aus 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, 8 cm<sup>3</sup> Benzol und 0,5 gr Bimsstein, vor der Oxydation ½ Stunde in Stickstoff geschüttelt (bei 20°!).

Kurve a, Oxydation bei 30°, unter Anwendung von 0,0001016 gr Jod  
 „ b, „ „ 20°, „ „ „ „ „ „  
 „ c, „ „ 30°, „ „ „ 0,0002032 „ „  
 „ d, „ „ 20°, „ „ „ „ „ „

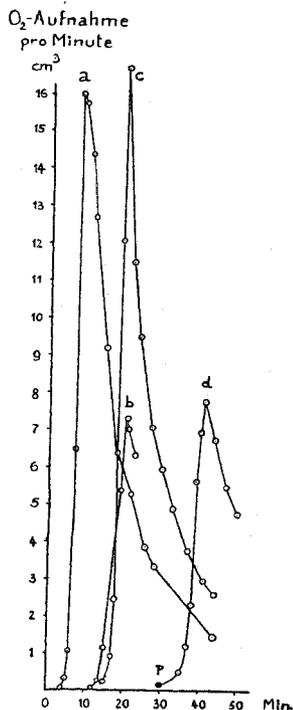


Fig. 9.

Aus den Werten der Kurven berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu 2,40 (Mittelwert). Bei höherer Temperatur ist Jod weniger stark an die aktiven Stellen der Oberflächen adsorbiert; eine Verdrängung des Jods, wie auch seine Reaktion mit den andern Komponenten des Reaktionsgemisches (siehe weiter unten!) erfolgt rascher; die Induktionsperiode wird abgekürzt.

Bei allen Versuchen mit Jod zeigte es sich, dass im Momente, wo nach längerer oder kürzerer Reaktionsverhinderung plötzlich Oxydation eintritt, etwa bei Punkt P in Kurve d in Fig. 9, die Reaktionslösung die Farbe des Jods noch fast unverändert aufweist, dass sie aber schon zur Zeit des Kurvenmaximums farblos geworden ist. Interessant ist ferner, dass während des Maximums relativ grosse Mengen von Jod (mehrere mgr) zur Reaktionslösung zugefügt werden können, ohne dass dadurch die Sauerstoffaufnahme besonders stark abnehmen würde. Diese Beobachtung steht auch im Einklang mit der geringen Wirkung, die das bei Oxydationen in Benzollösung sich bildende Phenol auf den weiteren

Verlauf der Reaktion ausübt; zugleich deutet sie an, dass das Jod unter dem Einflusse des Benzaldehyd-peroxyds in irgend eine organische Jodverbindung — beim Arbeiten in Benzollösung wohl in Jodbenzol — übergeht. Folgender Versuch sei angeführt: Eine Lösung, bestehend

aus 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, 8 cm<sup>3</sup> Benzol und 0,0002032 gr Jod, wurde mit 0,5 gr Bimsstein in Sauerstoff geschüttelt. Nach Erreichung des Maximums (nach 27 Minuten, Oxydationsgeschwindigkeit dabei 8 cm<sup>3</sup> pro Minute) wurden in die farblos gewordene Reaktionslösung 0,00038 gr Jod eingetragen. Die Sauerstoffaufnahme war nach 3 Minuten immer noch 5 cm<sup>3</sup> pro Minute. Nach dieser Zeit wurden auf's neue 0,00051 gr Jod, nach dessen Entfärbung nochmals dieselbe Menge, eingetragen, ohne dass dabei die Sauerstoffaufnahme aufgehört hätte. Sie betrug nach 30 Minuten immer noch 1,3 cm<sup>3</sup> pro Minute. Merkwürdigerweise kam nun in die fast farblos gewesene filtrierte Lösung beim Stehenlassen die Farbe des Jods<sup>1)</sup> mehr und mehr zurück, doch nicht bis zu dem Masse, als der Gesamtmenge an zugefügtem Jod entsprochen hätte. Offenbar ging ein Teil des Jods eine labile Verbindung ein, die leicht in ihre Komponenten zerfällt.

Zur Feststellung der Verbindung, die den andern Teil des Jods enthält, wurde die gesamte Reaktionslösung mehrmals mit Natriumbisulfid-, Kaliumcarbonat- und Natriumhydroxyd-Lösung behandelt, die farblose Benzollösung mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Als Neutralkörper hinterblieben ca. 1–2 mgr einer fast farblosen, aromatisch riechenden Jodverbindung (Jod liess sich darin nach der Methode mit gebranntem Kalk sehr leicht nachweisen), die wahrscheinlich mit Jodbenzol identisch ist. Es ist bekannt, dass Jod bei Gegenwart starker Oxydationsmittel mit Benzol Jodbenzol bilden kann.

Obschon das *Moureu'sche* Schema zur Erklärung der Verhinderung der Autoxydation diesen Fall, die Reaktion des Inhibitors mit dem Peroxyd, vorsieht, kann dies nicht als Grund für die Verhinderung angesehen werden; diese Erscheinung ist nach unsern Anschauungen sekundärer Natur.

Schon *Moureu* und *Dufraisse* (l. c.) beobachteten, dass bei mit Jod versetztem Acrolein und Styrol die zuerst mehr oder weniger lang verhinderte Autoxydation unter Entfärbung der Lösung plötzlich eintritt; sie erklärten jedoch diese Erscheinung damit, dass das anti-oxygene Jod in eine prooxygene Jodverbindung umgewandelt werde, d. h. in einen „positiven“ Katalysator, der das Eintreten der anfänglich gehemmten Reaktion veranlasse. Auf Grund unserer Versuche muss angenommen werden, dass während der Induktionsperiode ein Teil des Jods langsam von den aktiven Stellen verdrängt wird, z. B. durch Sauerstoff. Sobald dadurch einige aktive Stellen frei geworden sind, tritt Bildung von Peroxyd ein, was zur Folge hat, dass weitere Jodmolekeln an der Oberfläche und in der Lösung durch Reaktionen in der schon angedeuteten Art und Weise unwirksam gemacht bzw. in eine weniger stark adsorbierte Jodverbindung umgewandelt werden. Dadurch tritt wieder erhöhte Peroxydbildung und damit Unwirksammachung weiterer Jodmolekeln ein. Der ganze Prozess weist demnach

<sup>1)</sup> Es handelt sich dabei um freies Jod, nicht etwa um eine gefärbte Jodverbindung; beim Schütteln mit Natriumthiosulfatlösung verschwindet die Färbung sofort.

autokatalytischen Charakter auf und der steile Anstieg der Kurven nach den Induktionsperioden wird verständlich. Die Tatsache, dass eine Peroxybildung erfolgen kann, trotzdem noch relativ grosse Mengen unveränderten Inhibitors in Lösung vorhanden sind, dürfte auf dieselben schon früher erörterten Ursachen zurückzuführen sein, die auch für die geringe Wirkung des bei Oxydationen in Benzollösung sich bildenden Phenols auf den weiteren Oxydationsverlauf verantwortlich gemacht werden müssen. Diese Annahmen stehen in Einklang mit den Versuchen g und h in Fig. 7, die zeigen, dass bei den gewählten Bedingungen die Dauer der Autoxydationsverhinderung vor allem vom Verhältnis vom Inhibitor zur wirksamen Oberfläche abhängig ist.

Zur Annahme eines andern Mechanismus der Autoxydationsverhinderung beim Benzaldehyd führten Versuche mit aktiver Florida-Erde und aktiver Blutkohle. Die grosse Oberfläche des durch dreistündiges Erhitzen auf 300° aktivierten kolloiden Silikats — seine Gesamtoberfläche wurde mit Methylenblau zu 48 m<sup>2</sup> pro 1 gr gefunden — und die bekannte Wirksamkeit in der Polymerisation vieler Äthylen-derivate liess eine ganz besonders grosse Aktivität in der Autoxydation des Benzaldehyds vermuten. Es zeigte sich aber, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei Gegenwart von Florida-Erde im Gegenteil stark vermindert wird.

In Fig. 10 sind Kurven aufgezeichnet, die erhalten wurden bei Oxydation von Lösungen, enthaltend stets 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 8 cm<sup>3</sup> Benzol.

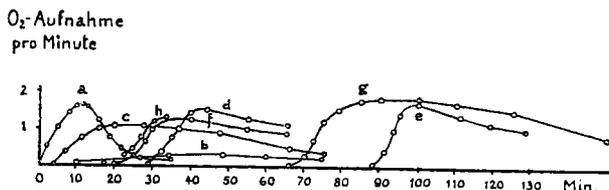


Fig. 10.

Kurve a stellt den Oxydationsverlauf dar, wie er ohne Zusätze, lediglich durch die Oberfläche des Quarzkolbens bedingt, vor sich geht. Kurve b zeigt den Einfluss von 0,5 gr aktivierter Florida-Erde. Kurve c resultierte bei Anwendung von 0,010 gr Blutkohle („Merck's, mit Säuren gereinigt“, unmittelbar vor den Versuchen 5 Minuten ausgeglüht). Bei zunehmender Menge an Blutkohle werden die Induktionsperioden rasch länger, ferner zeigt sich Tendenz zu langsamer Erhöhung der Maxima. Bei Kurve d wurden 0,020, bei e 0,030 gr Blutkohle angewandt. Kurve f wurde erhalten, indem 0,030 gr Blutkohle mit der Benzaldehyd-Benzollösung vor der Oxydation 1 Stunde in Stickstoff geschüttelt und erst hernach die Oxydation mit Sauerstoff ausgeführt wurde: die Induktionsperiode hat sich dabei um eine Stunde verkürzt.

Kurve g resultierte bei Anwendung von 0,030 gr Blutkohle und 0,200 gr Bimsstein. Die Anwesenheit des letzteren verkürzt die Induktionsperiode um ca. 20 Minuten und bewirkt eine geringe Erhöhung des Maximums. Ohne Blutkohlezusatz würde die Oxydation einer Lösung dieser Konzentration und mit diesen Bimssteinmengen derart verlaufen (vergl. Kurve e in Fig. 1), dass schon nach 6 Minuten das Maximum, das eine Sauerstoffaufnahme von über 8 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> pro Minute aufweist, erreicht wird. Hierauf würde steiler Abfall eintreten.

Die Vermutung, dass die starke Verminderung resp. Verhinderung der Autoxydation irgendeinem Inhibitor zuzuschreiben sei, der in der Florida-Erde und in der Blutkohle sein und nach seiner Extraktion die aktiven Stellen des Quarzkolbens vergiften könnte, wurde dadurch widerlegt, dass bei Anwendung eines Benzols, das längere Zeit mit einer grössern Menge Florida-Erde und Blutkohle gestanden hatte, bei einem Kontrollversuche normaler Oxydationsverlauf resultierte.

Beim Vergleiche der Reaktionen c, d und e mit a (ohne Anwendung von Kohle) fällt auf, dass nach Erreichung des Maximums im Gegensatz zu a die Oxydationsgeschwindigkeit nur sehr langsam abfällt. Beim Abbruch des Versuches d nach 65 Minuten ergab eine Analyse der filtrierten und von unverändertem Benzaldehyd befreiten Lösung die Anwesenheit grosser Mengen Benzoesäure (ca. 0,3 gr), ebenso liessen sich Spuren von Phenol nachweisen. Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten nach dem Maximum können demnach kaum durch eine Entfernung der Benzoesäure und des Phenols durch Adsorption an die Blutkohle bedingt worden sein, wobei nur die Oberfläche des Quarzkolbens diese andauernd hohen Reaktionsgeschwindigkeiten erzeugen würde. Vielmehr ist anzunehmen, dass es Stellen an der Kohlenoberfläche gibt, die für die Peroxydbildung aktiv sind. Das Auftreten der langen Induktionsperioden bei Anwendung dieser unlöslichen Inhibitoren führt anderseits zur Annahme, dass es auch Stellen gibt, die den umgekehrten Prozess, die Zersetzung des (primären) Peroxyds in Benzaldehyd und Sauerstoff, katalytisch beschleunigen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass beide Arten von aktiven Stellen, „prooxygene“ und „antioxygene“, an ein und derselben Substanz nebeneinander vorhanden sind. (Vergl. auch die Rolle des Platins bei Hydrierung und Dehydrierung). Vom Verhältnis der Ausdehnung dieser verschiedenen aktiven Stellen und dem Verhältnis von Peroxydbildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit wird es in erster Linie abhängen, ob ein Körper „prooxygen“ oder „antioxygen“ wirkt.

Das Auftreten mehr oder weniger langer Induktionsperioden bei den beschriebenen Versuchen mit Blutkohle legt ferner die Annahme nahe, dass die die Peroxydzersetzung bewirkenden aktiven Stellen (oder wenigstens ein Teil derselben) der Blutkohle zuerst vergiftet werden müssen, damit die Wirksamkeit der „prooxygenen“ Stellen hervortritt und nachweisbare Peroxydbildung statt hat. Eine solche par-

tielle Vergiftung kann, wie Versuche zeigten, z. B. durch Benzoesäure erfolgen: 0,030 gr Blutkohle, 0,02 gr Benzoesäure, 2 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 8 cm<sup>3</sup> Benzol wurden in Sauerstoff geschüttelt. Die Hauptoxydation, die ohne Benzoesäurezusatz erst nach 90 Minuten eintritt (vergl. Kurve e), trat, wie Kurve h zeigt, bei 0,02 gr Benzoesäurezusatz schon nach ca. 20 Minuten ein. Da von 0,03 gr Blutkohle höchstens 2—3 mgr Benzoesäure adsorbiert werden, kann ein kaum nachweisbarer Benzoesäuregehalt des für die Versuche verwendeten Benzaldehyds die Länge der Induktionsperiode schon stark beeinflussen. Nach dieser Annahme sollte letztere durch Schütteln des Reaktionsgemisches vor der Oxydation in Stickstoff in ihrer Länge stark verkürzt werden, weil die prooxygenen Stellen schon vor dem eigentlichen Oxydationsversuche durch etwa im Benzaldehyd gegenwärtige Spuren von Benzoesäure teilweise vergiftet werden, so dass weniger Zeit zur Vergiftung bzw. zum Eintritte der Oxydation benötigt wird. Kurve f, bei der sich durch einstündiges Schütteln der Reaktionslösung in Stickstoff die Induktionsperiode genau um eine Stunde abgekürzt hat, spricht für die Richtigkeit dieser Annahme.

Möglich ist weiter, dass während dieser Induktionsperioden selbst allmählich zur Vergiftung genügende Mengen Benzoesäure gebildet werden, etwa nach folgender Reaktion:



Eine Analyse der Gase im Oxydationskolben vor dem Eintreten der Hauptoxydation (Versuch analog e, aber schon nach einer Stunde Induktionsperiode unterbrochen) ergab die Anwesenheit grösserer Mengen Kohlendioxyd, als sie entstehen, wenn 8 cm<sup>3</sup> Benzol und 0,03 gr Blutkohle ohne Benzaldehyd 1 Stunde in Sauerstoff geschüttelt wird.

Die zuletzt erwähnten Erscheinungen bedürfen noch weiterer eingehender Untersuchung, wie auch das gesamte Problem der Verhinderung der Autoxydation noch nicht in allen Details geklärt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. *E. K. Rideal*, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse herzlichst zu danken.

Zu grossem Danke verpflichtet bin ich auch der *Schweizerischen Kommission zum Ramsay Memorial Fund* und dem *Ramsay-Memorial-Fellowship Trust*, London, für die Gewährung eines Fellowships, das mir die vorliegenden Untersuchungen in England auszuführen erlaubte.

Cambridge, University, Laboratory of Physical Chemistry.

Über Pflanzenfarbstoffe IV <sup>1)</sup>.

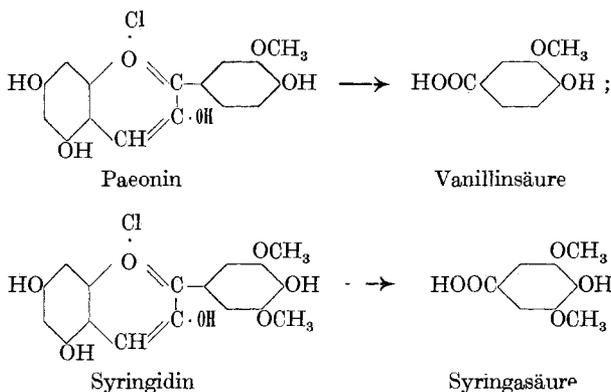
Zur Kenntnis der Anthocyane und Anthocyanidin

von P. Karrer, Rose Widmer, A. Helfenstein, W. Hürlihan, O. Nievgelt  
und P. Monsarrat-Thoms.

(2. IX. 27.)

A. Über den Abbau von Anthocyanen und Anthocyanidinen durch Wasserstoffperoxyd.

Wie P. Karrer und Rose Widmer mitteilten <sup>2)</sup>, lässt sich der Abbau solcher Anthocyane und Anthocyanidine, welche im Phenylrest nicht zwei benachbarte freie OH-Gruppen enthalten, durch verdünnte heisse Natronlauge oder besser kochendes Barytwasser so leiten, dass der in 2-Stellung des Pyryliumkernes befindliche aromatische Rest in Form der entsprechenden Säure, die sich in krystallisiertem und chemisch reinem Zustande fassen liess, abgelöst wird. So entstand z. B. aus Paeonin und Paeonidin Vanillinsäure <sup>3)</sup>, aus Malvin <sup>4)</sup>, Oenin <sup>5)</sup>, Cyclamin <sup>6)</sup>, Ampelopsin <sup>7)</sup>, Myrtillin <sup>8)</sup>, Althaein <sup>9)</sup> und den zugehörigen Anthocyanidinen Syringasäure, wodurch diese letzteren Anthocyane als Derivate des Syringidins charakterisiert waren, denen allerdings — mit Ausnahme des Malvins — gewisse Mengen von methoxylärmeren und methoxylfreien Farbstoffen beigemischt sind.



Die Ausbeuten an den erhaltenen Säuren waren bei den einzelnen Farbstoffen recht verschieden und schwankten zwischen 10—35%.

<sup>1)</sup> III. Mitteil. Helv. **10**, 397 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 5ff. (1927).

<sup>3)</sup> Helv. **10**, 8 (1927).

<sup>4)</sup> L. c. pag. 14.

<sup>5)</sup> L. c. pag. 7.

<sup>6)</sup> L. c. pag. 8.

<sup>7)</sup> L. c. pag. 13.

<sup>8)</sup> L. c. pag. 9.

<sup>9)</sup> L. c. pag. 12.

Aus dem Umstand, dass unter diesen milden Verseifungsbedingungen die Säurekomponente des Anthocyanfarbstoffes in beträchtlichen Mengen frei auftritt, kann weiterhin der Schluss gezogen werden, dass sich die Zuckerreste in allen diesen Farbstoffen nicht in der Hydroxylgruppe des aromatischen, in 2-Stellung stehenden Restes befinden, denn Syringasäure-glucosid wird, wie wir uns überzeugten, unter denselben Bedingungen auch nicht spurenweise zerlegt. Dieselbe Schlussfolgerung haben *Willstätter* und *Mallison* auf Grund des färberischen Verhaltens und der Eisenchloridreaktion der Anthocyane schon vor längerer Zeit gezogen<sup>1)</sup>.

Geleitet von dem Wunsch, eine noch glattere Aufspaltung der Anthocyanmolekeln zu erreichen und aus den Abbauprodukten gleichzeitig Aufschluss über die Stellung der Zuckerreste in den Farbstoffen zu erhalten, haben wir eine grosse Zahl anderer Abbaumethoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Dabei sind wir schliesslich zum Abbau mit 10—15-proz. Wasserstoffperoxyd gelangt, welches sich in verschiedener Hinsicht trefflich bewährte.

Um das Resultat vorweg zu nehmen: sowohl Anthocyane wie Anthocyanidine, welche im aromatischen Rest nicht benachbarte freie Hydroxylgruppen enthalten, lassen sich durch 15-proz. Perhydrol tief abbauen, wobei häufig der substituierte Phenylrest direkt in Form der betreffenden Säure erscheint. Aber sowohl im Verlauf des Abbaus wie in der Ausbeute der Spaltstücke bestehen zwischen den einzelnen Farbstoffen oft charakteristische Differenzen. Den tiefsten Einblick in den Mechanismus des Oxydationsvorganges erlaubte der Abbau des Malvins, den wir daher den ganzen Ausführungen voranstellen.

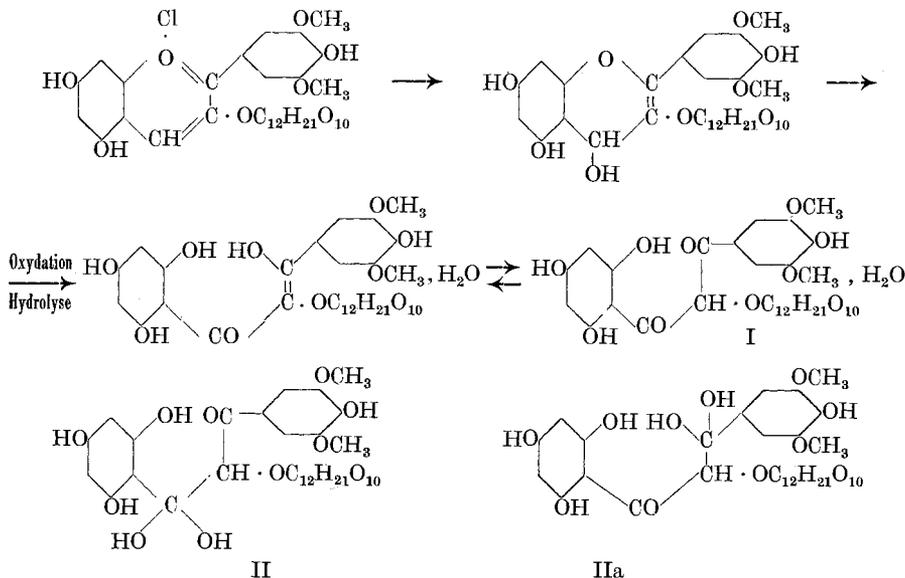
### 1. *Oxydation von Malvin mit Wasserstoffperoxyd.*

Wenn man den Farbstoff der Waldmalve als Chlorid in Wasser löst und die gleiche Menge 30-proz. Perhydrol hinzufügt, so verschwindet die rote Farbe in 10 bis 20 Minuten völlig und nach 1 bis 3 Stunden beginnt die Krystallisation eines farblosen Produktes, dessen filzige Nadeln bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Kann man die Lösung mit der Verbindung impfen, was sehr zweckmässig ist, so setzt die Krystallisation schon nach einer halben Stunde ein und ist nach 1 bis 2 Stunden beendigt. Die Ausbeute aus 2,8 gr trockenem Malvin-chlorid beträgt ca. 1,8 gr oder 65%.

Dieses Oxydationsprodukt Malvon — wie es genannt werden soll — lässt sich aus Wasser, in welchem es heiss spielend, in der Kälte sehr wenig löslich ist, leicht umkrystallisieren. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{29}H_{36}O_{19}, H_2O$  und hat den Charakter eines Ketons, was aus seiner Fähigkeit, ein Phenylhydrazon zu bilden, hervorgeht. Seine auffallendste Eigenschaft ist die Leichtigkeit, mit der es — schon

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. A. 408, 30 (1915).

durch ganz kurzes Aufkochen mit sehr verdünnter Natronlauge oder verdünnter Säure — Syringasäure abgibt. Dieser Zerfall geht so leicht und glatt vor sich, dass man die Vermutung aussprechen darf, dass es sich um ein  $\beta$ -Diketon handelt. Auf Grund der erwähnten und später noch zu nennenden Eigenschaften und der Zusammensetzung der Verbindung scheint uns für sie die Formel I (bezw. II oder IIa) die zur Zeit wahrscheinlichste zu sein, die wir allerdings ausdrücklich als eine vorläufige bezeichnen; weitere Untersuchungen werden zeigen, ob und event. in welchem Sinn sie zu modifizieren ist. Das Keton kann sich aus Malvin-chlorid auf folgendem Weg gebildet haben:



Da Malvon nach der Analyse 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  mehr enthält als die einfache Diketonformulierung verlangt, dieses Wasser aber beim Trocknen nicht entweicht und auch in Derivaten der Verbindung auftritt, halten wir es für möglich, dass es im Sinne der Bilder II oder IIa ketonacetalartig gebunden ist.

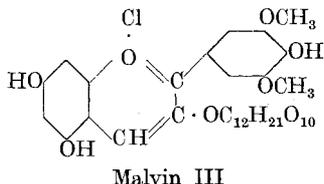
Das Keton zerfällt, wie erwähnt, beim kurzen Kochen mit verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von Syringasäure; deren Ausbeute beträgt über 70%. In ähnlicher Menge bildet sie sich beim Erhitzen des Malvons mit Säuren.

Während der alkalischen Hydrolyse wird ein Teil des Zuckers abgespalten; darin liegt ein erster Beweis, dass der Zucker im Malvon in 3-Stellung steht, denn weder Phloroglucin-glucosid noch Syringasäure-glucosid werden unter diesen Bedingungen, wie wir uns durch quantitative Messungen überzeugten, hydrolysiert. Da die Bildung von Syringasäure aus Malvon mit einer Spaltung der Molekel zwischen den C-Atomen 2 und 3 (der ehemaligen Malvinmolekel) verbunden ist,

erscheint es dagegen verständlich, dass eine Zuckerabspaltung den Molekelzerfall begleitet. Malvon reduziert daher *Fehling'sche* Lösung stark.

Während sich nach der sauren Hydrolyse des Ketons 50% Glucose polarimetrisch und titrimetrisch nachweisen liessen (d. h. 98% der Theorie), fand man nach vorgängigem Erhitzen des Ketons mit Natronlauge und nachfolgender saurer Hydrolyse noch 28% Zucker (auf Glucose bezogen). Wäre bei der alkalischen Verseifung aller Zucker als Glucose abgespalten worden, so hätte er unter diesen Bedingungen der Zerstörung anheimfallen müssen. Da sich nach der darauffolgenden sauren Spaltung wieder Glucose nachweisen lässt (ca. die Hälfte), so ist man berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass der Zucker in der *alkalischen Hydrolyse als Disaccharid abgelöst wird*; seine aldehydische Hälfte wird in der alkalischen Flüssigkeit weiter umgeformt und oxydiert, sodass sie ihr Reduktionsvermögen verliert. Hydrolysiert man hierauf mit Säure, so spaltet sich dieser teilweise umgeformte Disaccharidkomplex unter Abgabe von 1 Mol. Glucose, welche zur Bestimmung gelangt.

Diese Versuche beweisen, dass im Anthocyan Malvin die beiden Glucosereste zu einem Disaccharid vereinigt sind, welches sich in Stellung 3 befindet:



Zur selben Schlussfolgerung führten die — später zu besprechenden — Methylierungen des Malvenfarbstoffes (vergl. S. 737).

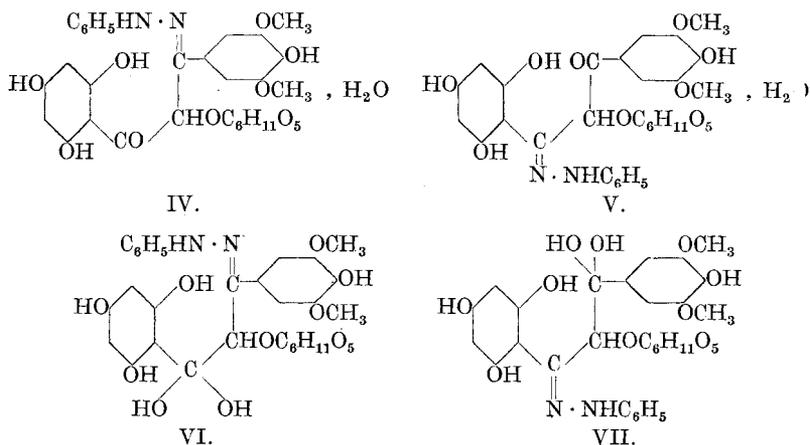
Schon bei den früher ausgeführten Spaltungen des Malvenfarbstoffes mit verdünntem Barytwasser haben wir neben Syringasäure kleine Mengen Phloroglucin erhalten. Wir sahen von einer Deutung der Ergebnisse damals ab, weil wir uns vorher noch über das Verhalten des Phloroglucin- und Syringasäure-glucosids unter analogen Reaktionsbedingungen ein Urteil bilden wollten. Nachdem sich nun gezeigt hat, dass aus Phloroglucin-glucosid unter diesen Verhältnissen kein Phloroglucin frei wird, muss auch das Ergebnis der Barytspaltung des Malvins dahin ausgelegt werden, dass der Disaccharidrest dieses Anthocyans seinen Sitz nicht im Phloroglucinrest, sondern in Stellung 3 hat.

Die Ergebnisse der verschiedenen Spaltungsreaktionen befinden sich somit in guter Übereinstimmung.

Der Ketoncharakter des aus Malvin-chlorid mit Wasserstoffperoxyd erzeugten Oxydationsproduktes Malvon ergibt sich aus seinem Verhalten zu Phenylhydrazin. Wenn man seine wässrige Lösung mit

einer solchen von essigsurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt, so beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation von Glucosazon; nachdem man dieses in der Hitze abgenutzt hat, fällt beim Erkalten aus der Mutterlauge ein in weissen Nadelchen krystallisierendes Produkt aus (75% der Theorie), welches sehr ähnlich wie Malvon aussieht, sich aber von letzterem durch geringere Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet. Immerhin lässt es sich daraus gut umkrystallisieren. Die analytische Untersuchung der Verbindung zeigte, dass sie ein Phenylhydrazon ist, aber nicht des Malvons selbst, sondern dasjenige eines um 1 Mol. Traubenzucker ärmeren Ketons. Der abgespaltene Traubenzucker ist in dem Glucosazon, das sich während der Reaktion abscheidet, enthalten. Somit ergibt sich die überraschende Erscheinung, dass bei der Phenylhydrazonbildung aus Malvon gleichzeitig der Disaccharidrest zerlegt wird, worauf sich die abgespaltene Glucose in Glucosazon verwandelt.

Für das aus Malvon gebildete Phenylhydrazon kommen vielleicht die Strukturbilder IV und V in Frage; auch diese Verbindung enthält jedoch 1 Mol. H<sub>2</sub>O mehr als die einfache Formel erfordert, sodass sie möglicherweise nach VI oder VII formuliert werden darf.



Das erwähnte Phenylhydrazon zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge ebenfalls sehr glatt unter Bildung von Syringasäure.

In der Absicht, die Zahl der freien phenolischen Hydroxyle im Malvon zu ermitteln, liessen wir Diazomethan auf die Verbindung einwirken. Die Reaktion setzt sofort ein, ist aber erst nach längerem Stehen beendet. Das gut krystallisierte Methylierungsprodukt enthielt nach einviertelstündiger Diazomethaneinwirkung nur 16,4% OCH<sub>3</sub>, nach 12-stündiger Reaktionsdauer ca. 27,5% OCH<sub>3</sub>, und der Methoxylgehalt stieg darnach bei weiterem Verweilen in der Diazomethanlösung nicht

wesentlich an. Dieser Methoxylrest entspricht ca. 7  $\text{OCH}_3$ -Gruppen (Berechnet 28,6%  $\text{OCH}_3$ ). Es geht daraus hervor, dass das Malvon nicht nur 4  $\text{CH}_3$ -Gruppen, wie es die 4 freien phenolischen Hydroxyle erwarten liessen, aufgenommen hat, sondern 5. Es muss dahingestellt bleiben, ob der fünfte  $\text{CH}_3$ -Rest in den Zucker oder in jene hypothetische Keton-acetalgruppe eingetreten ist.

Bei der Verseifung mit verdünnter Lauge lieferte methyliertes Malvon in sehr glatter Reaktion Gallussäure-trimethyläther.

Zur Loslösung der Phloroglucinhälfte des Malvons haben wir bisher kein schonendes Spaltungsverfahren gefunden. Durch Alkalischmelze bildet sich, wie zu erwarten war, Phloroglucin selbst, das unter denselben Bedingungen auch aus Malvidin erhalten wird<sup>1)</sup>. Doch scheint eine Beobachtung darauf hinzudeuten, dass die Malvinaufspaltung durch Wasserstoffperoxyd auch von der Bildung sehr kleiner Mengen von Phloroglucin-carbonsäure begleitet ist.

Schüttelt man nämlich nach dem Abfiltrieren des Malvons die wasserstoffperoxydhaltige Mutterlauge mit Äther aus und entzieht diesem die sauren Bestandteile mit Natriumbicarbonatlösung, so nimmt letztere neben geringen Mengen Syringasäure (die sich wohl durch partielle Hydrolyse des Ketons bildeten) auch Spuren einer Carbonsäure auf, welche mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung gibt. Zur Reinigung von Syringasäure ist ihre Menge zu klein; aber auf Grund ihrer Eisenchloridreaktion, den übrigen Eigenschaften (Schwerlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Bicarbonat), sowie der Konstitution des Ausgangsproduktes Malvin kommt für sie kaum eine andere Formel als jene der Phloroglucin-carbonsäure in Betracht.

## 2. *Oxydation anderer Anthocyane und Anthocyanidine mit Wasserstoffperoxyd.*

Ausser dem Malvin erlaubte bisher nur ein einziges anderes Anthocyan, dasjenige aus *Primula hirsuta*, das bislang noch unbekannt war, ein dem Malvin ähnliches Zwischenprodukt beim Wasserstoffperoxydabbau zu fassen. Die Untersuchungen über dieses Anthocyan, das dem Malvin sehr nahe steht, sich aber von einem neuen Anthocyanidintypus ableitet, beschreiben wir in einer besondern Arbeit später.

In allen übrigen untersuchten Fällen scheinen die primären Produkte des oxydativen Abbaus leicht löslich zu sein und entzogen sich daher der Isolierung. Statt ihrer findet man in der perhydrohlaltigen Flüssigkeit die durch weiteren Abbau entstandenen aromatischen Säuren. Deren Mengen sind aber sehr verschieden, je nachdem ob man die Anthocyane oder die betreffenden Anthocyanidine der Oxydation unterwirft.

Während z. B. aus 2 gr Malvin nach 16-stündiger Einwirkung von 15-proz. Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur neben dem Malvon

<sup>1)</sup> Willstätter und Mieg, A. 408, 134 (1915).

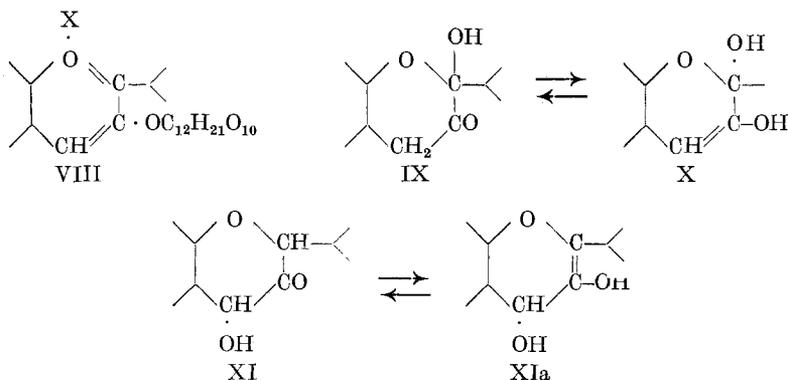
nur 0,020 gr Syringasäure durch Ausäthern gewonnen werden konnten, ergab 1 gr Syringidin (d. h. die 2 gr Malvin äquivalente Menge) unter denselben Verhältnissen 0,070 gr Syringasäure.

Noch grösser sind die Unterschiede zwischen Paeonin und seinem Aglucon, dem Paeonidin. Aus 1,5 gr Paeonin bildeten sich bei 12-stündigem Perhydrolabbau nur 0,029 gr Vanillinsäure, aus 0,75 gr Paeonidin in derselben Zeit 0,125 gr.

Analog liegen die Verhältnisse beim Monardin (Pelargonin) und Pelargonidin. 0,3 gr Pelargonin lieferten nach 14-stündiger Einwirkung der Perhydrollösung keine wägbare Menge p-Oxybenzoesäure, 0,3 gr Pelargonidin nach derselben Zeit 0,044 gr.

Dabei ist noch hervorzuheben, dass sich die Entfärbung der Lösungen der Anthocyane durch Wasserstoffperoxyd viel schneller abspielt als jene der Anthocyanidine, die Reaktion also sehr rasch einsetzt.

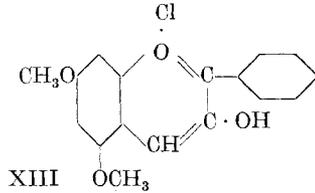
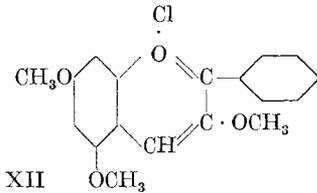
Das stark unterschiedliche Verhalten dieser zuckerfreien und zuckerhaltigen Farbstoffe gegen das Oxydationsmittel ist nur verständlich, wenn sich die Farbstoffe in jenem Teil der Molekel, welcher durch das Oxydationsmittel angegriffen wird, also im Pyryliumkern, konstitutionell unterscheiden. Dies wiederum kann nur dann der Fall sein, wenn die Zuckerreste in den erwähnten Farbstoffen in Stellung 3 stehen. Dann ist deren Pyryliumhälfte in der Enolgruppierung VIII festgelegt, während das Aglucon im Sinn der Formeln IX, X, XI und XIa reagieren kann.



Die Strukturen IX und XI sind offenbar diejenigen, welche dem Perhydrolabbau am leichtesten unterliegen.

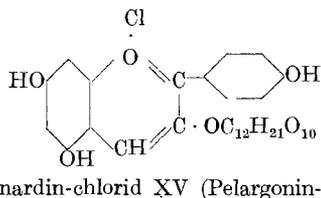
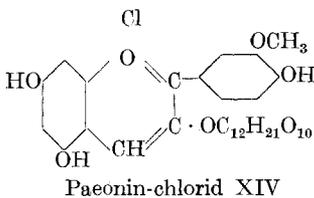
Dass das Malvin dem Typus VIII angehört, d. h. ein 3-Diglucosid des Syringidins ist, haben die obigen Ausführungen gezeigt. Hier ist also tatsächlich mit der Glucosidifizierung in 3-Stellung eine niedrigere Ausbeute an Syringasäure nach der direkten Einwirkung des Wasserstoffperoxyds verbunden.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage haben wir uns durch Synthese die Verbindungen XII und XIII dargestellt, von denen die erstere schon *D. D. Pratt* und *R. Robinson* synthetisiert hatten<sup>1)</sup>.



Die Verbindung XII enthält die Hydroxylgruppe 3 methyliert, entspricht also dem Typus des Malvins und ist der Umlagerung in eine Struktur IX bezw. XI nicht fähig. Der Farbstoff XIII dagegen hat prinzipiell analoge Konstitution wie Syringidin, Paeonidin und Pelargonidin. Wenn unsere Vermutung richtig ist, dass eine freie Hydroxylgruppe in Stellung 3 des Anthocyanidins die Bildung aromatischer Oxycarbonsäuren bei der Einwirkung von Perhydrol begünstigt, so musste beim Abbau des Farbstoffes XIII mehr Benzoesäure entstehen als aus XII. Der Versuch hat dies völlig bestätigt. Unter gleichen Abbaubedingungen ergab 2-Phenyl-3,5,7-trimethoxy-pyryliumchlorid nur Spuren Benzoesäure, dagegen 2-Phenyl-3-oxy-5,7-dimethoxy-pyryliumchlorid erhebliche Mengen, obwohl die geringe Wasserlöslichkeit des Farbstoffs XIII für den Abbau ungünstig war, indem sie das Arbeiten in homogenem Medium verunmöglichte.

Nach diesen Erfahrungen müssen wir es als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dass auch die Anthocyane Paeonin und Monardin (Pelargonin), die sich von ihren Agluconen im Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd so stark unterscheiden, ihre Diglucosidreste in Stellung 3 enthalten und damit den Formeln



entsprechen.

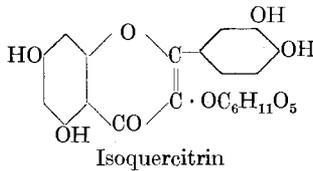
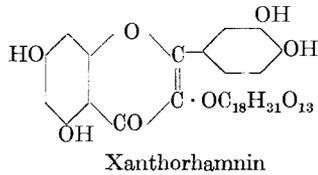
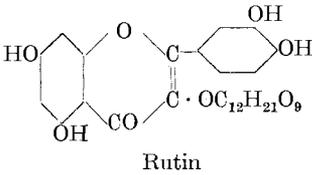
Den eindeutigen Beweis dafür liefern die weiter unten besprochenen Methylierungsversuche, welche wir an diesen Anthocyanen ausgeführt haben.

Die Verbreitung von 3-Diglucosiden unter den Anthocyanen ist nicht überraschend, haben doch *G. F. Attree* und *A. G. Perkin* kürzlich gezeigt<sup>2)</sup>, dass sie auch unter den Flavonolfarbstoffen recht häufig vorkommen, indem z. B. von 4 geprüften Glucosiden des Quercetins

<sup>1)</sup> Soc. **125**, 188 (1924).

<sup>2)</sup> Soc. **1927**, 234.

(Rutin, Xanthorhamnin, Isoquercitrin, Quercimeritrin) nicht weniger als 3 ihre Zuckerreste am Hydroxyl 3 enthalten.



Der Wasserstoffperoxydabbau gibt bei solchen Anthocyanen, die im Phenylkern benachbarte freie Hydroxyle enthalten, keine befriedigende Resultate, da sie, besonders Delphinidin und seine Glucoside, dabei in unlösliche schwarze Oxydationsprodukte übergehen. Immerhin gelang es auch, aus Cyanidin auf diesem Wege geringe Mengen von Protocatechusäure zu erhalten. — Liegen Gemische von Delphinidin- und Syringidinfarbstoffen vor, wie dies z. B. bei denjenigen aus *Althaea rosea* und aus den Heidelbeeren der Fall ist<sup>1)</sup>, so lässt der Perhydrolyseabbau naturgemäss etwas Syringasäure entstehen; aber gerade in diesen Fällen ist wegen den erwähnten nebenhergehenden, tiefgreifenden Oxydationen für den Syringasäure-Nachweis der früher beschriebene Barythydratabbau<sup>1)</sup> zweckmässiger, während Syringidin, Paeonidin und Pelargonidin die Phenolcarbonsäuren in bedeutend besserer Ausbeute durch Perhydrooxydation als durch alkalische Spaltung liefern.

### B. Methylierungen von Anthocyanen.

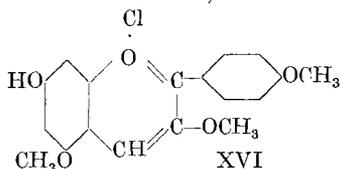
Die Methylierungen der Anthocyane Monardin (Pelargonin), Paeonin, Cyanin und Malvin, die wir bisher ausgeführt haben, wurden zu dem Zwecke vorgenommen, einerseits die Stellung, andererseits die Natur der in ihnen enthaltenen Disaccharidreste festzustellen. Während die Lösung der ersteren Aufgabe in befriedigender Weise gelang, glückte die Ermittlung der Disaccharidstruktur noch nicht. Es war zwar ohne Schwierigkeiten möglich, aus den mit Dimethylsulfat und Alkali, hierauf mit Methyljodid und Silberoxyd methylierten Farbstoffen nach der Hydrolyse Tetramethyl-glucose zu isolieren, dagegen gelang es uns nur in einem Falle, eine nach der Analyse einigermassen einheitliche Trimethyl-glucose zu fassen, die sich jedoch mit keiner der bekannten Trimethyl-glucosen identisch erwies.

<sup>1)</sup> Helv. 10, 5ff.

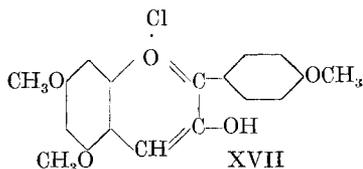
Wenn man es nur auf die Isolierung der methylierten Anthocyanidine abgesehen hat und die Zuckerkomponente aus der Untersuchung ausschaltet, dürfte wohl in manchen Fällen die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali ausreichen; sobald die phenolischen Hydroxylgruppen methyliert sind, scheidet sich das Methylierungsprodukt aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit aus. Diese vereinfachte Arbeitsweise haben wir nur noch beim Pelargonin ausprobiert, nachdem dieser Farbstoff, sowie Malvin, Paeonin und Cyanin vorher (in der Absicht, die methylierten Zuckerreste zu fassen) nach der Dimethylsulfatbehandlung tagelang mit Methyljodid und Silberoxyd weiter methyliert worden waren. Für den Anthocyanidinanteil der Farbstoffe ist diese Nachbehandlung eher schädlich; dehnt man sie zu lange aus, so kann nachher überhaupt kein methyliertes Anthocyanidin krystallisiert isoliert werden. Es scheint, dass das Silberoxyd bei langer Einwirkung oxydierenden und zerstörenden Einfluss hat.

Bevor wir uns der Schilderung der durch Methylierung gewonnenen Farbstoffe zuwenden, müssen wir auf einige Modellversuche eingehen, die zur Klärung der Konstitutionsfragen grundlegende Bedeutung besitzen.

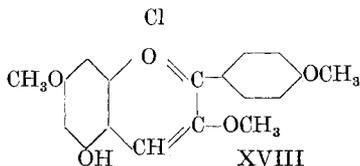
Da die Diglucosidreste in den erwähnten vier Anthocyanen nur an den Hydroxylgruppen 3, 5 oder 7 stehen können und eine von diesen daher nach der Methylierung und Zuckerabspaltung frei sein muss, haben wir nach dem Vorbild der wichtigen *Robinson'schen* Anthocyan-synthesen die folgenden drei Anthocyane künstlich aufgebaut, von welchen jedes in einer andern Stellung eine freie OH-Gruppe enthält; der Farbstoff XVI war schon bekannt; er ist von *Pratt* und *Robinson* synthetisiert worden<sup>1)</sup>.



3,5,4'-Trimethoxy-7-oxy-2-phenyl benzopyrylium-chlorid



3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid-



5-Oxy-3,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid

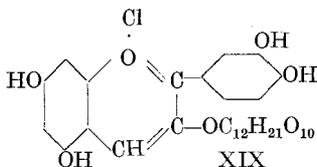
Von den drei Verbindungen verhält sich XVII gegen wässrige Natronlauge prinzipiell anders als die Farbstoffe XVI und XVIII;

<sup>1)</sup> Soc. 125, 188 (1924).

aus der Lösung des Chlorids fällt Natronlauge die weinrote Farbbase des 3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorids (XVII) aus, während sich die 7-Oxy-3,5,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium- und 5-Oxy-3,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumbasen (XVI und XVIII), welche beide eigentliche freie Phenolhydroxyle besitzen, in einem Überschuss von Natronlauge glatt auflösen.

Wenn die durch Methylierung der Anthocyane Pelargonin, Paeonin, Cyanin und Malvin und darauffolgenden Zuckerabspaltung entstandenen methylierten Anthocyanidine eine freie Hydroxylgruppe (den ursprünglichen Sitz des Zuckerrestes) in 3-Stellung enthalten, so müssen sie aus konzentrierter Lösung nach Zusatz von Natronlauge als Basen ausfallen; sass dagegen die Zuckerkomponente in Position 5 oder 7, so ist von den Methylierungsprodukten völlige Alkalilöslichkeit zu verlangen<sup>1)</sup>.

Der Versuch ergab, dass die des Zuckerrestes beraubten Anthocyanidine aus methyliertem Monardin (Pelargonin), Paeonin, Cyanin und Malvin auf Zusatz von Natronlauge zur konzentrierten Farbstoffchloridlösung als Farb- oder Carbinolbasen gefällt werden; sie ermangeln daher freier phenolischer Hydroxyle; das einzige Hydroxyl, das unmethyliert in ihnen vorhanden sein kann, ist dasjenige in Stellung 3, an welchem daher die Zuckerreste des Pelargonins, Paeonins, Cyanins und Malvins haften. Die Methylierung dieser Farbstoffe führt somit bezüglich ihrer Konstitution zum selben Resultat wie der Perhydrolabbau: Malvin ist nach Formel III (Seite 732), Paeonin nach XIV (Seite 736), Pelargonin nach XV (Seite 736) und Cyanin entsprechend dem Bild



gebaut.

Eine erste Folgerung dieser Feststellung besteht darin, dass die des Zuckerrestes beraubten Methylierungsprodukte von Paeonin und Cyanin identisch sein müssen; dies ist auch in der Tat der Fall. Die beiden Oxy-tetramethoxy-2-phenyl-benzopyryliumfarbstoffe verhalten sich bezüglich Löslichkeit, Farbnüance, Farbreaktionen mit Natriumacetat und Soda, Schmelzpunkt u. a. m. so völlig gleich, dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Eine weitere Konsequenz der oben mitgeteilten Versuchsergebnisse besteht darin, dass das aus Pelargonin durch Methylierung und nachfolgende Entfernung des Zuckerrestes erhaltene Oxy-trimethoxy-2-phenyl-pyryliumsalz mit dem synthetischen Farbstoff XVII Überein-

<sup>1)</sup> Auch das 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (Formel XIII) wird aus wässriger Lösung durch einen Überschuss von Natronlauge als Farb- oder Carbinolbase gefällt.

stimmung bekunden muss. Auch dies trifft — mit einer gewissen Einschränkung — zu. Die beiden Verbindungen zeigen gleiche Lösungsfarbe und gleichartige, schwache Fluorescenz; beide fallen aus saurer oder neutraler wässriger Lösung auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge als weinrote Farbbasen aus. Ihre methylalkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natriumacetat hell violett, durch wenig Soda erst violett, worauf schnelle Entfärbung eintritt. Trotz mehrmaliger Umkrystallisation und sehr guter Krystallisationsfähigkeit scheinen beide Farbstoffe aber noch nicht ganz einheitlich zu sein; das drückt sich einmal in ihrem etwas zu tiefen Methoxylgehalt aus; das synthetische Produkt enthält 25,0%  $\text{OCH}_3$ , das aus Monardin gewonnene ca. 24%, während die Theorie 26,6% verlangt. Diese auf dem Gebiet der Anthocyane so häufig beobachtete Erscheinung der etwas zu tiefen Methoxylwerte ist ausserordentlich auffallend und vorläufig einer befriedigenden Deutung nicht immer zugänglich. Auch der vorliegende Fall ist ein solcher. Sowohl das synthetische wie das aus dem Naturprodukt gewonnene 3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid können freie phenolische Hydroxyle nicht mehr enthalten; denn ersteres haben wir zur Abtrennung allfälliger solcher Beimengungen über die Farbbase, die man mit überschüssiger Natronlauge fällt, gereinigt, und die synthetische Verbindung wurde aus reinen Ausgangsmaterialien mit den richtigen Methoxylwerten hergestellt.

Wir glauben also, dass beide Farbstoffe noch durch Spuren von Fremdstoffen verunreinigt sind; diese dürften auch die Schuld daran tragen, dass die beiden Präparate sich in der Zersetzungstemperatur etwas unterscheiden, die beim synthetischen Farbstoffchlorid um  $130^\circ$ , beim andern um  $120^\circ$  liegt.

Der Vergleich der Anthocyanidine XVI, XVII, XVIII (3,5,4'-Trimethoxy-7-oxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid, 5,7,4'-Trimethoxy-3-oxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid, 3,7,4'-Trimethoxy-5-oxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid) zeigt, dass sie sich in ihren Farben und in ihren Farbreaktionen sehr wenig unterscheiden; alle drei lösen sich in Methylalkohol rotorange, die Nüance von XVIII spielt am stärksten nach rot. Die Farbe der methylalkoholischen Lösungen schlägt bei allen drei Verbindungen nach Zusatz von Natriumacetat nach violett um, ebenso nach Zugabe von sehr wenig Soda, während mehr Soda, ebenso wie Natronlauge Entfärbung, bezw. Umschlag nach grüngelb bewirkt.

Farbstoff XVI löst sich als Chlorid in verdünnter Salzsäure am schwersten; nur das Anthocyan XVII weist in methylalkoholischer Lösung schwache Fluorescenz auf; XVI und XVII krystallisieren aus verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln, XVIII in breiten Nadeln und polyedrischen Formen. Das aus Pelargonin durch Methylierung gewonnene Trimethoxy-oxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid weist nicht nur in der Fällbarkeit der Farbbase durch überschüssige Natronlauge, sondern

auch in Krystallform, Löslichkeit, Fluorescenz völlige Übereinstimmung mit 5,7,4'-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid (XVII) auf und unterscheidet sich in diesen Punkten von XVI und XVIII.

Auch das methylierte Anthocyanidin, welches nach der Zuckerabspaltung aus methyliertem Malvin isoliert wurde, besass einen für einen reinen Delphinidin-pentamethyläther zu niedrigen Methoxylwert, der sich durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht erhöhen liess. Seine Unlöslichkeit in überschüssiger Natronlauge zeigt indessen eindeutig, dass in ihm nur die Hydroxylgruppe 3 unmethyliert ist.

### C. Über Reduktionsversuche an Anthocyanen und Anthocyanidinen.

*K. Freudenberg* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben Cyanidin und Cyanidin-pentamethyläther zu den entsprechenden Tetrahydroverbindungen, von denen jene aus Cyanidin mit *d, l*-Epicatechin identisch war, hydrieren können.

Bei Wiederholung des Hydrierungsversuches am Cyanidin konnten wir die Beobachtung der genannten Autoren vollkommen bestätigen; der Farbstoff nahm bei der Behandlung mit Wasserstoff und Platin schnell die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff auf.

Analog verhielt sich Syringidin sowie Paeonidin und Pelargonidin. Die betreffenden Hydrierungsprodukte untersuchten wir nicht weiter, da sie in das Gebiet der Catechine führen würden. Dagegen haben wir — im Einverständnis mit Herrn *K. Freudenberg* — die betreffenden Glucoside (Cyanin, Malvin, Paeonin, Monardin) der Behandlung mit Wasserstoff und Platinschwarz, später teilweise auch mit dem von *Roger Adams*<sup>2)</sup> empfohlenen Platinoxid unterworfen, konnten aber in keinem Fall eine Wasserstoffaufnahme erreichen. Die Möglichkeit bleibt natürlich offen, dass die Reduktion unter anderen Bedingungen doch noch gelingt, indessen kann es nicht zweifelhaft sein, dass zwischen den genannten zuckerhaltigen und zuckerfreien Anthocyanfarbstoffen erhebliche Differenzen in der Reduzierbarkeit bestehen. Man kann vermuten, dass dies mit der Stellung der Zuckerreste am Hydroxyl 3 zusammenhängt. Allerdings lässt sich eine tiefere Ursache hierfür vorläufig nicht angeben, wurde doch z. B. der Cyanidin-pentamethyläther, der in Stellung 3 ebenfalls kein freies Hydroxyl hat, glatt zu *d, l*-Epicatechin reduziert<sup>3)</sup>.

### D. Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Anthocyanen.

Eine der auffälligsten Erscheinungen auf dem Gebiet der natürlichen Anthocyane ist die Tatsache, dass die Mannigfaltigkeit der Blüten-

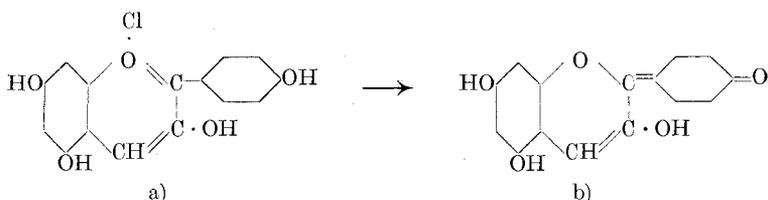
<sup>1)</sup> A. 444, 135 (1925).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 44, 1397 (1922); 45, 1071, 2171, 3029 (1923).

<sup>3)</sup> A. 444, 135 (1925).

und Beerenfarben nur auf eine sehr beschränkte Zahl von Anthocyanidinen zurückgeht. Ausser Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin hat man bisher nur noch Paeonidin und Syringidin rein fassen können; dazu kommt neuestens ein Delphinidin-trimethyläther, das Hirsutidin (vergl. Seite 759). Dass auch Cyanidin- und Delphinidin-monomethyläther natürlich auftreten, ist recht wahrscheinlich, aber bis heute unbewiesen.

Ein Blick auf die Konstitution dieser natürlichen Anthocyanidine erlaubt die Feststellung, dass in allen diesen Farbstoffen das im Phenylkern befindliche Hydroxyl 4' frei ist; gegenteilige frühere Annahmen<sup>1)</sup> haben sich als nicht haltbar erwiesen. Nun hat *J. M. Heilbron*<sup>2)</sup> schon vor 5 Jahren gezeigt, dass nur solche Benzopyryliumverbindungen blaue (bezw. violettblaue) Alkalisalze liefern, welche in 4'-Stellung des Phenylrestes eine freie Hydroxylgruppe enthalten, und er hat daraus, sowie auf Grund anderer Beobachtungen, den Schluss gezogen, dass sich diese blauen, freien Cyanidine und ihre Alkaliverbindungen von einer chinoid strukturierten Molekel ableiten:



Diese Anschauung wird durch die Feststellung, dass die natürlich vorkommenden Anthocyanidine alle in 4'-Stellung eine unverschlossene Hydroxylgruppe besitzen und mit Alkali Farbenumschlag nach blau zeigen, stark gestützt. Man darf wohl ohne allzugrosses Bedenken noch einen Schritt weiter gehen und sagen, dass nur bei Offenhaltung des Hydroxyls 4' in den Anthocyanfarbstoffen der Pflanze die Möglichkeit offen steht, diese Farbstoffe in mehr roter (Oxoniumsalz), mehr violetter oder mehr blauer (chinoide Alkalisalze) Nüance zu verwenden, und dass dies der Grund ist, warum man unter den natürlichen Verbindungen keine 4'-Methyläther findet.

*Willstätter* hat bekanntlich die Bedeutung der Acidität und Alkalität des Zellsaftes für die Farbenänderung in den Blüten zuerst richtig erkannt und gedeutet. Wenn die Farben blauer Blüten durch Alkali- und Erdalkalisalze, diejenigen roter durch Oxoniumsalze der Anthocyane bedingt werden, so stand zu erwarten, dass man in blauen Blüten mehr Asche als in roten finden würde. Da systematische Untersuchungen

<sup>1)</sup> *R. Willstätter* und *A. E. Everest*, *A.* **401**, 201 (1913); *R. Willstätter* und *Otto Th. Schmidt*, *B.* **57**, 1945 (1924).

<sup>2)</sup> *J. S. Buck* und *J. M. Heilbron*, *Soc.* **121**, 1203 (1922); *R. Dickinson* und *J. M. Heilbron*, *Soc.* **1927**, 15; vergl. auch *Gatewood* und *R. Robinson*, *Soc.* **1926**, 1959.

darüber kaum vorliegen<sup>1)</sup>, haben wir eine Reihe solcher Blüten in dieser Richtung analysiert und die Erwartung bestätigt gefunden:

	Gesamt- Äsche %	SiO <sub>2</sub> % <sup>2)</sup>	K % <sup>2)</sup>	Na % <sup>2)</sup>	Ca % <sup>2)</sup>	Mg % <sup>2)</sup>	Fe % <sup>2)</sup>	Al % <sup>2)</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % <sup>2)</sup>
Rote Blüten:									
Granaten . . . . .	4,29	11,9	18,8	1,1	7,9	1,37	2,78	5,38	6,0
Paeonien . . . . .	4,66	2,4	30,5	2,6	7,3	Spuren	3,7	1,2	4,2
Nelken . . . . .	6,34	2,77	38,4	0,8	4,0	?	4,4	1,4	12,8
Blaue Blüten:									
Violett, Mohn . .	10,0	5,8	29,7	4,2	2,8		5,0	1,8	1,8
Waldmalven . .	13,8	14,3	42,0	3,9	3,6	3,5	6,2	3,0	6,3
Kornblumen . .	11,1	7,3	17,4	4,8	8,2	Spuren	1,2	2,7	7,3
„Schwarze“ Malv.	9,1	11,1	25,4	4,4	9,3	Spuren	0,7	6,6	6,2

Diese Daten können als weitere Stütze dafür gelten, dass die Zellsäfte blauer Blüten stärker alkalisch sind als diejenigen der roten.

Unsere weiter oben mitgeteilten Arbeiten haben zu dem Ergebnis geführt, dass von vier untersuchten, natürlichen Anthocyanen (Pelargonin, Cyanin, Paeonin, Malvin) alle ihren Zuckerrest am Hydroxyl 3 des Pyryliumkernes enthalten. Diese Einheitlichkeit ist auf den ersten Blick überraschend; warum werden nicht auch phenolische Hydroxylgruppen des Phloroglucinrestes häufiger zur Glucosidifizierung herangezogen? Wir glauben, dass durch die Glucosidifizierung des Hydroxyls 3 dem Farbstoff ein gewisser Schutz vor Veränderung im alkalischen Zellsaft gegeben werden soll; denn man kann sich leicht überzeugen, dass diese Anthocyanidin-3-glucoside in alkalischem Medium ihre Farbe länger behalten als die entsprechenden Aglucone. Darüber geben z. B. folgende qualitative Versuche Aufschluss:

	Lösungsfarbe nach		
	0 Stunden	8 Stunden	24 Stunden
7 mgr Päonin, gelöst in 3 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH versetzt mit 1,5 cm <sup>3</sup> 0.01-n. KOH	blau	blau	blau
4 mgr Päonidin, gelöst in 3 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH versetzt mit 1,5 cm <sup>3</sup> 0.01-n. KOH . .	violettblau mit rotem Stich	entfärbt	entfärbt
7 mgr Malvin, gelöst in 3 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH versetzt mit 3,5 cm <sup>3</sup> 0.01-n. KOH	blau	blau	blau
4 mgr Malvidin, gelöst in 3 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH versetzt mit 3,5 cm <sup>3</sup> 0.01-n. KOH	violettblau	blaugrün	entfärbt

<sup>1)</sup> Bezüglich Ascheanalysen von Blüten siehe: A. Nygard, Farm. Notisbl. 1909, 125. — E. Perrot und A. Goris, Bull. Sci. Pharm. 14, 392 (1907). — Th. Peckolt, Ber. pharm. Ges. 15, 183 (1906). <sup>2)</sup> Prozentualer Anteil der Gesamtasche.

Es ist natürlich trotzdem möglich, dass man auch Anthocyane antreffen wird, welche ihre Zuckergruppen in anderen Stellungen der Molekel führen; die Prüfung dieser Frage erscheint namentlich zwecks Feststellung von Verschiedenheiten zwischen Anthocyanen und zur Beurteilung deren Einheitlichkeit wünschenswert.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich, welche uns zur Ausföhrung dieser Untersuchungen Mittel zur Verfügung stellte, sind wir zu lebhaftem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil.

#### A. Oxydation von Anthocyanen und Anthocyanidinen mit Wasserstoffperoxyd.

##### *Oxydation von Malvin-chlorid mit Wasserstoffperoxyd.*

2 gr Malvin-chlorid werden in 10 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst und zu dieser Flüssigkeit nach dem Erkalten 10 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol gegeben; nach 10—15 Minuten ist die Lösung entfärbt und beginnt nach dem Impfen mit Malvon das Oxydationsprodukt zu krystallisieren. Ist man nicht im Besitz von Impfkristallen, so dauert es etwas länger bis die ersten Krystallnadelchen erscheinen.

Eine Stunde nach Beginn der Krystallisation ist das Oxydationsprodukt Malvon in Form eines dicken, weissen Krystallbreis völlig ausgefallen. Man nutsch es ab und krystallisiert es wiederholt aus wenig heissem Wasser um. Ausbeute 1,2 gr.

Malvon löst sich sehr leicht in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser. Sein Schmelzpunkt ist unscharf. Das im Hochvakuum bei 80—90° getrocknete Produkt sintert um 100°, stärker um 155° und schmilzt unscharf erst zwischen 220—230° zusammen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Malvonlösung keine Färbung, *Fehling'sche* Lösung wird von ihr beim Aufkochen reduziert.

Das mehrmals umkrystallisierte Produkt führte zu folgenden Analysen, von denen jede mit einem andern Präparat ausgeführt worden ist:

0,008100 gr Subst. gaben	0,014630 gr CO <sub>2</sub> und	0,003980 gr H <sub>2</sub> O
0,008570 gr Subst. gaben	0,015550 gr CO <sub>2</sub> und	0,004180 gr H <sub>2</sub> O
0,010445 gr Subst. gaben	0,018960 gr CO <sub>2</sub> und	0,004980 gr H <sub>2</sub> O
0,00537 gr Subst. gaben	0,003470 gr AgJ (Methoxylbest.)	
0,006580 gr Subst. gaben	0,004240 gr AgJ (Methoxylbest.)	

C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>19</sub> , H <sub>2</sub> O Ber. C 49,27	H 5,42	OCH <sub>3</sub> 8,78%
Gef. „ 49,26; 49,48; 49,51	„ 5,48; 5,45; 5,34	„ 8,54; 8,52%

Die vom Malvon getrennte Mutterlauge wurde nach 24-stündigem Stehen ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, letztere angesäuert und wieder ausgeäthert. Dieser zweite Ätherauszug hinterliess nach dem Verdunsten eine krystallisierte Säure (0,02 gr), die nach Methoxylgehalt (26%) und blauer Eisenchloridreaktion wahrscheinlich eine Mischung von Syringasäure und Phloroglucin-carbonsäure ist.

*Zuckerbestimmung im Malvon:* 0,10 gr Substanz wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 5-proz. Salzsäure 1½ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt; hierauf füllte man die Lösung auf 25 cm<sup>3</sup> auf und bestimmte einerseits ihre Drehung, anderseits ihren Zuckergehalt titrimetrisch nach *Bertrand*.

Polarisation:  $\alpha_D$  im 1 dm-Rohr betrug +0,1°.

Hieraus berechnet sich der Zuckergehalt der ganzen Lösung unter Zugrundelegung der spez. Drehung der Glucose zu 48 mgr.

Titrimetrisch wurden in 10 cm<sup>3</sup> Lösung 20,8 mgr Glucose gefunden, in der gesamten Flüssigkeit somit 52 mgr.

Die titrimetrisch und polarimetrisch bestimmten Werte weisen also genügende Übereinstimmung auf. Theoretisch hätten sich aus 0,1 gr Malvon 51 mgr Traubenzucker bilden können.

*Zuckerbestimmung nach der alkalischen Hydrolyse des Malvons.*

Wir kochten 0,1 gr Malvon in 4 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge ¼ Stunde am Rückflusskühler auf dem Sandbad, setzten hierauf die zur Neutralisation erforderliche Menge Salzsäure hinzu, sowie weitere 10 cm<sup>3</sup> 5-proz. Salzsäure und erhitzen die Lösung jetzt erneut während 1½ Stunden auf dem kochenden Wasserbad. Schliesslich wurde sie auf 25 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und ihr Glucosegehalt polarimetrisch und titrimetrisch ermittelt.

Gefunden Glucose polarimetrisch	I 26,4 mgr	II 28,8 mgr
titrimetrisch	I 29,2 mgr	II 29,7 mgr

D. h. der Zuckergehalt ist jetzt nur wenig mehr als halb so gross wie nach direkter saurer Hydrolyse des Malvons.

Nach dem Kochen des Malvons mit Natronlauge reduzierte die Flüssigkeit *Fehling*'sche Lösung nicht.

*Alkalische Hydrolyse des Malvons:* 0,24 gr Malvon wurden mit 6 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge 7 Minuten lang gekocht; hierauf säuerten wir die Lösung unter Kühlung an, wobei sofort ein krystalliner Niederschlag von Syringasäure ausfiel. Sie wurde mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt, der Bicarbonatextrakt wieder angesäuert und erneut ausgeäthert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels blieben 50 mgr Syringasäure zurück, d. h. 70% der Theorie. Die Verbindung hatte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 203°, gab die typisch bräunlich-gelbe Eisenchloridreaktion und folgende Analysendaten:

0,00726 gr Subst. gaben 0,01450 gr CO<sub>2</sub> und 0,00337 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 54,52	H 5,10%
	Gef. „ 54,47	„ 5,19%

*Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malvon:* 1 gr Malvon gelöst in 10 cm<sup>3</sup> heissem Wasser und eine filtrierte Lösung von 1 gr salzsaurem Phenylhydrazin und 1 gr Natriumacetat werden zusammen 1 Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach halbstündigem Erwärmen beginnt Glucosazon krystallin auszufallen. Dieses trennt man nach einer Stunde durch Abnutschen der noch heissen

Lösung von letzterem. Nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol ist es völlig rein (Smp. 204°, Mischschmelzpunkt ebenso; Ausbeute 0,1 gr).

Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Erkalten ein Krystallbrei des neuen Phenylsazons aus; es wird abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und hernach aus kochendem Wasser, in welchem es sich reichlich, aber schwerer als Malvon löst, umkrystallisiert. Bei längerem Stehen krystallisiert aus der Mutterlauge noch eine zweite Portion aus. Ausbeute 0,47 gr (im Vakuum getrocknet).

Dieses Phenylhydrazon, welche sich von einem um 1 Mol. Glucose ärmeren Keton als es das Malvon ist, ableitet, schmilzt uncharf.

Analysen:

	0,009980 gr Subst. gaben	0,020031 gr CO <sub>2</sub> und	0,00437 gr H <sub>2</sub> O
	0,010330 gr Subst. gaben	0,020760 gr CO <sub>2</sub> und	0,004875 gr H <sub>2</sub> O
	0,00845 gr Subst. gaben	0,327 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 724 mm)	
	0,01041 gr Subst. gaben	0,430 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 731 mm)	
	0,00568 gr Subst. gaben	0,00432 gr AgJ (Methoxybest.)	
	0,00590 gr Subst. gaben	0,004370 gr AgJ (Methoxybest.)	
C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> O <sub>13</sub> N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Ber. C 54,95	H 5,25	N 4,42 OCH <sub>3</sub> 9,80%
	Gef. „ 54,74; 54,81	„ 4,92; 5,28	„ 4,32; 4,6 „ 10,0; 9,78%

Beim Kochen dieses Phenylhydrazons mit verdünnter Natronlauge wird Syringasäure abgespalten.

*Einwirkung von Diazomethan auf Malvon:* 0,5 gr Malvon werden in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol kalt gelöst; dazu gibt man eine aus 5 cm<sup>3</sup> Nitroso-methylurethan bereitete ätherische Lösung von Diazomethan. Sofort setzt lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Nach 12-stündigem Stehen der Reaktionsmasse verdampften wir den Äther im Vakuum und rieben den Rückstand mit wenig Wasser an, worauf er fest und krystallin wurde. Hierauf löste man ihn in kochendem Wasser, von dem er nicht besonders schwer, aber anscheinend kolloidal aufgenommen wird und filtrierte die Lösung im Heisswassertrichter. Beim Abkühlen schied sich das methylierte Malvon zunächst gallertig aus, wurde aber beim Reiben schnell krystallin und liess dann im Mikroskop hübsche, feine Nadelchen erkennen.

Wir halten die Verbindung nicht für einheitlich: immerhin geht aus den Analysen hervor, dass ungefähr 7 OCH<sub>3</sub>-Gruppen vorhanden, d. h. 5 neu in das Malvon eingetreten sind.

	0,00990 gr Subst. gaben	0,01965 gr CO <sub>2</sub> und	0,004890 gr H <sub>2</sub> O
	0,00570 gr Subst. gaben	0,01200 gr AgJ (Methoxybest.)	
C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> O <sub>19</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	Ber. C 53,8	H 6,1	OCH <sub>3</sub> 28,6%
	Gef. „ 54,14	„ 5,5	„ 27,7%

Bei einem zweiten Versuch, bei welchem die Diazomethaneinwirkung auf Malvon nur eine Viertelstunde gedauert hatte, zeigte das Produkt folgende Analysenwerte:

C 51,88%	OCH <sub>3</sub> 16,4%
----------	------------------------

Kocht man methyliertes Malvon während 5 Minuten mit 2-n. Natronlauge, so enthält die Flüssigkeit reichliche Mengen von Gallussäure-trimethyläther, der sich nach dem Ansäuern mit Äther ausschütteln lässt.

*Oxydation von Syringidin mit Wasserstoffperoxyd.*

2 gr exsiccatorrockenes Malvin-chlorid wurden durch Hydrolyse mit Salzsäure in Syringidin-chlorid übergeführt; das abgenutzte Produkt haben wir zweimal mit Wasser gewaschen, hierauf in 60 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst<sup>1)</sup> und mit 40 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Nach fünfständigem Stehen war die Lösung entfärbt, dagegen hatte sich eine kleine Menge (0,064 gr) noch gefärbtes Produkt fest ausgeschieden. Man liess über Nacht stehen, nutschte hierauf die ausgeschiedenen amorphen Flocken ab und schüttelte das Filtrat mit Äther aus. Die Ätherextrakte wuschen wir zur Entfernung des gelösten Perhydrols zweimal mit Wasser. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Rückstand, der beim Anreiben mit Wasser sofort krystallisierte. Abnutschen, trocknen. Ausbeute 0,14 gr Substanz, die alle Reaktionen der Syringasäure zeigte und nach einmaligem Umkrystallisieren völlig rein war. Smp. 203<sup>o</sup>.

*Oxydation von Paeonin mit Wasserstoffperoxyd.*

1,5 gr Paeonin-chlorid in 12 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, werden mit 12 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol versetzt. Die Lösung bleibt bei Zimmertemperatur stehen. Schon nach 10 bis 15 Minuten ist Entfärbung eingetreten, die Flüssigkeit schwach hellbraun geworden. Nach 20 Stunden schüttelt man sie mit Äther aus, entzieht hierauf dem Äther die ausgezogenen sauren Produkte durch Bicarbonatlösung, säuert den Bicarbonatextrakt an und schüttelt ihn erneut mit Äther wiederholt aus. Nach dem Verdunsten dieser Ätherlösung bleibt ein Rückstand, der beim Anreiben mit Wasser sogleich krystallin wird. Sein Gewicht betrug getrocknet nur 29 mgr. Aus Wasser krystallisierte die Verbindung in farblosen Nadelchen (Tierkohle); sie gab sich durch Schmelzpunkt (204<sup>o</sup>), Mischschmelzpunkt mit Vanillinsäure (204<sup>o</sup>), sowie richtigen Methoxylgehalt als Vanillinsäure zu erkennen.

Der mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelte Äther hinterliess nach dem Verdunsten fast gar keinen Rückstand.

Wir haben viele Versuche angestellt, um auch aus Paeonin ein dem Malvon entsprechendes Zwischenprodukt des Abbaus zu fassen, jedoch ohne Erfolg. Die betreffende Substanz ist offenbar in Wasser zu leicht löslich. Verdunstet man die Oxydationsflüssigkeit im Vakuum-exsiccator, so dickt sie allmählich zu einem Syrup ein, aus welchem sich aber keine Krystalle ausschieden.

<sup>1)</sup> Verwendet man trockenes Syringidin-chlorid, so genügen 60 cm<sup>3</sup> Wasser zum Lösen der entsprechenden Gewichtsmenge (1 gr) nicht.

*Oxydation von Paeonidin-chlorid mit Wasserstoffperoxyd.*

Zur Oxydation versetzten wir 0,75 gr Paeonidin-chlorid mit 12 cm<sup>3</sup> Wasser, fügten 12 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol hinzu und verfahren im übrigen genau wie beim vorherbeschriebenen Abbau des Paeonins. Das Paeonidin-chlorid löst sich in dieser geringen Wassermenge anfangs nicht völlig auf; doch schadet dies für den Abbau nichts, da der ungelöste Farbstoff in dem Masse in Lösung geht, als der bereits gelöste der Oxydation anheimfällt. Nach 2 bis 3 Stunden ist kein Bodenkörper mehr vorhanden.

Auch hier erhielten wir als saures Spaltprodukt Vanillinsäure und zwar bedeutend mehr als aus Paeonin, nämlich 0,125 gr. Sie wurde wie üblich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Methoxylbestimmung identifiziert.

*Oxydation von Monardin-chlorid und Pelargonidin-chlorid mit Wasserstoffperoxyd.*

0,3 gr Monardin-chlorid wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und damit verrührt; da sich der Farbstoff nicht völlig löste, setzte man zu dieser Aufschlämmung 15 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol. Schon nach 30 Minuten war völlige Lösung und gleichzeitig Entfärbung eingetreten.

Man liess die Reaktionsflüssigkeit über Nacht stehen, schüttelte sie hierauf mit Äther aus und verdampfte das Lösungsmittel. Es blieb kein Rückstand; somit hatte sich keine p-Oxybenzoesäure gebildet.

Von Pelargonidin-chlorid wurden 0,3 gr in 15 cm<sup>3</sup> Wasser warm gelöst; dann gab man 10 cm<sup>3</sup> Perhydrol hinzu. Ein kleiner Teil des Farbstoffes (unverändert?) fällt wieder aus. Nach 20-stündiger Einwirkung des Oxydationsmittels nutschten wir den geringen Niederschlag ab und schüttelten die Lösung mit Äther aus; der letztere hinterliess einen krystallinen Rückstand, der mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 44 mgr.

Nach dem Krystallisieren aus Wasser schmolz die Verbindung bei 210°; ebenso hoch lag der Mischschmelzpunkt mit p-Oxybenzoesäure.

Somit entstehen beim Perhydrolabbau aus Pelargonidin-chlorid erhebliche Mengen p-Oxybenzoesäure, aus Pelargonin (Monardin) dagegen nicht.

*Abbau von 3,5,7-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid und 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid mit Perhydrol.*

Die Herstellung des 3,5,7-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorids (Formel XII) erfolgte nach der Vorschrift von D. D. Pratt und R. Robinson<sup>1)</sup>, diejenige des 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorids (Formel XIII) unter Benutzung der Robinson'schen Anthocyanidinsynthese auf folgende Weise:

<sup>1)</sup> Soc. **125**, 188 (1924).

2,4 gr Phloroglucin-2,4-dimethyläther-aldehyd-(1) und 2,2 gr  $\omega$ -Oxy-acetophenon wurden in 80 cm<sup>3</sup> 90-proz. Ameisensäure gelöst. In die Flüssigkeit leiteten wir 3 Stunden lang trockenen Chlorwasserstoff ein und liessen hierauf verkorkt 60 Stunden lang im Eisschrank stehen. Jetzt fällt man das Farbstoffchlorid durch Zugabe von 600 cm<sup>3</sup> Äther aus, nutschte den ausgefallenen Niederschlag ab und kochte ihn mehrmals mit je 10 cm<sup>3</sup> Wasser, denen 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugefügt war, aus. Den einzelnen filtrierten Auszügen wurde hierauf  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten krystallisierte das 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid in gelbroten, schönen, feinen Nadelchen, die im Mikroskop völlig einheitlichen Habitus erkennen liessen.

Beim Trocknen des Chlorids im Vakuum bei 60° wird, wie dies auch von andern Anthocyanidinen bekannt ist, ein Teil des Chlors abgegeben.

0,00761 gr Subst. gaben 0,01814 gr CO<sub>2</sub> und 0,00325 gr H<sub>2</sub>O  
 0,00977 gr Subst. gaben 0,00299 gr AgCl  
 Auf Farbstoffchlorid C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl Ber. C 64,03 H 4,75 Cl 11,1%  
 Gef. „ 64,98 „ 4,76 „ 7,8%

*Abbau der Farbstoffe mit Wasserstoffperoxyd.* Die geringe Löslichkeit der beiden Farbstoffchloride in Wasser bildet für die Oxydationsversuche ein wesentliches Hindernis; es liess sich nicht in völlig homogenem Medium arbeiten, was gewiss von Einfluss auf die Ausbeute der Abbauprodukte sein wird.

Je 0.35 gr 3,5,7-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid und 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser, dem 1 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure beigefügt war, erwärmt. Die Farbstoffe lösten sich hierbei nur zum kleinsten Teil auf; nach Zusatz von 0,9 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge wurden daher, ungeachtet der vorhandenen Niederschläge, je 10 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol zugegeben, worauf die Reaktionsmassen mehrere Stunden stehen blieben. Hierauf nutschten wir die ungelösten Anteile ab und schüttelten die Lösungen mit Äther aus. Den ätherischen Extrakten entzog man die entstandene Carbonensäure mit Natriumbicarbonat, säuerte daraufhin die Bicarbonatlösung an und schüttelte sie wieder mit Äther aus. Als jetzt diese ätherischen Extrakte verdunsteten, blieben aus dem 3,5,7-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchloridabbau nur Spuren von Krystallen (Benzoessäure), aus demjenigen von 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid sehr viel mehr (ca. 30 mgr) zurück, die in allen Punkten das Verhalten von Benzoessäure zeigten.

Die aus den Oxydationsflüssigkeiten abgenutschten amorphen, grauen Niederschläge haben wir wieder in je 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und erneut mit 10 cm<sup>3</sup> Perhydrol zum Abbau angesetzt. Die Aufarbeitung geschah wie oben. Auch jetzt konnten aus dem Produkt, das vom 3,5,7-Trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid stammte, keine iso-

lieblichen Mengen Benzoesäure erhalten werden, wohl aber gab der zweite Ansatz, welcher vom 3-Oxy-5,7-dimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid ausgegangen war, erneut eine kleine Portion dieser Säure.

*Behandlung von Phloroglucin-glucosid mit 15-proz. Natronlauge.*

0,7 gr Phloroglucin-glucosid<sup>1)</sup> wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 15-proz. Natronlauge 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, hierauf wurde die Lösung neutralisiert und soviel Salzsäure zugegeben, dass der Chlorwasserstoffgehalt 5% betrug. Darauf erhitzte man die Flüssigkeit eine Stunde weiter und bestimmte nun den darin vorhandenen, freien Traubenzucker titrimetrisch. Wir fanden 0,41 gr Glucose, während die Theorie 0,44 gr verlangt hätte. Daraus geht hervor, dass durch die Behandlung mit 15-proz. Natronlauge keine bemerkbare Zerstörung des Zuckers bzw. Spaltung des Glucosids erfolgt war.

Bei einem zweiten Versuch verseiften wir parallel unter völlig gleichen Bedingungen 2 Proben Phloroglucin-glucosid, von denen die erste eine viertelstündige Behandlung mit 2-n. Natronlauge, die zweite dagegen keine solche durchgemacht hatte, mit 5-proz. Salzsäure. Daraufhin fand man in der ersten (mit Alkali behandelten) Probe titrimetrisch 56% Glucose, in der zweiten 54%. Die Ausbeuten sind somit praktisch gleich gross, was wiederum zeigt, dass unter der Einwirkung verdünnter, heisser Natronlauge Phloroglucin-glucoside beständig sind.

Analoge Resultate zeitigten Versuche mit Syringasäure-glucosid<sup>2)</sup>.

B. Methylierungen von Anthocyanen.

*Methylierung des Paeonins.*

Die Methylierung des Paeonins wurde in der Absicht ausgeführt, nicht nur den Sitz, sondern auch die Natur des Disaccharidrestes zu ermitteln; daher haben wir an die Methylierung mit Dimethylsulfat noch solche mit Methyljodid und Silberoxyd angeschlossen.

20 gr Paeonin-chlorid wurden in der molekularen Menge n. Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung innerhalb 8—9 Stunden 400 gr Dimethylsulfat und eine konzentrierte Lösung von 260 gr Natriumhydroxyd unter ständigem Rühren zugetropft, wobei wir darauf achteten, dass Dimethylsulfat und Lauge ungefähr im gleichen Verhältnis zuflossen. Nach ca. 3 bis 4 Stunden beginnt ein gelbes (alkaliunlösliches) Methylierungsprodukt sich auszuschcheiden, dessen Menge sich bis gegen Ende der Reaktion stark vermehrt. Man trennt es ab, löst es in Chloroform, von dem es sehr leicht aufgenommen wird, schüttelt auch die alkalische Mutterlauge noch mit Chloroform aus und verdampft hierauf die vereinigten, filtrierten Chloroformlösungen. Es bleiben 20 gr Substanz

<sup>1)</sup> E. Fischer und Herm. Strauss, B. 45, 2467 (1912); M. Cremer und R. W. Seuffert, B. 45, 2565 (1912).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 82, 271 (1910).

zurück, welche, wie gesagt, alkaliunlöslich sind und daher freie phenolische Hydroxyle nicht mehr enthalten können. Dieses Produkt würde sich wahrscheinlich zur Darstellung des Cyanidin-5,7,3',4'-tetramethyläthers eignen; bei unserem Versuch wurde es weiter methyliert.

Zu diesem Zwecke lösten wir es in ca. 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol, gaben 75 gr Methyljodid und innerhalb 5 Stunden 40 gr trockenes Silberoxyd hinzu und erwärmten dabei die Masse ständig auf dem Wasserbad bis zum Siedepunkte des Methyljodids (Rückflusskühler). Durch Eindampfen des Filtrates und mehrmaliges Extrahieren der Silberrückstände mit heissem Methylalkohol wird das Methylierungsprodukt hierauf isoliert (20 gr). Daran schliesst sich eine zweite, völlig analoge Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd, wobei aber der Methylalkoholzusatz weggelassen wird, da sich die Verbindung infolge ihres höheren Methylierungsgrades nunmehr schon in Methyljodid allein auflöst.

Für eine allfällige dritte Methylierung kann etwas weniger Methyljodid, z. B. 50 gr und 20 gr Silberoxyd, Verwendung finden.

Zur Verseifung dieses methylierten Paeonins, das selbst nicht krystallisierte und daher auch nicht näher untersucht wurde, lösten wir 20 gr in 100 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, gaben 100 cm<sup>3</sup> 20-proz. wässrige Salzsäure hinzu — worauf Rotfärbung der Lösung eintrat — und kochten die Masse eine Viertelstunde auf dem Sandbad am Rückfluss; dann gossen wir noch 25 cm<sup>3</sup> 18-proz. methylalkoholische Salzsäure nach und erhitzen eine weitere Viertelstunde, schliesslich wurde im Vakuum zur Trockene verdampft (ca. 40°).

Um den methylierten Zucker vom Farbstoff zu trennen, extrahierten wir jetzt den Rückstand so oft mit absolutem Äther, bis dieser nichts mehr aufnahm. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelblich-brauner Syrup in einer Menge von 10 gr zurück. Er wurde, wie weiter unten angegeben, verarbeitet.

Das rotbraune, im Äther unlösliche Pulver, welches das methylierte Anthocyanidin enthielt, kochten wir mit sehr verdünnter (ca. 3-proz.) Salzsäure einmal auf (für 2 gr Substanz 20 cm<sup>3</sup> verdünnte Salzsäure), nutschten nach dem Erkalten das Ungelöste ab, und fügten auf 20 cm<sup>3</sup> Filtrat 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich am Boden des Gefässes eine bedeutende Menge des Farbstoffes in Form krystalliner Krusten abgesetzt. Er wurde abgetrennt und erneut in 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung heiss filtriert und mit 3 weiteren cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure vermischt. Über Nacht krystallisierte jetzt der Farbstoff in feinen, langen Nadelchen aus. Zur weiteren Reinigung wurde die Krystallisation aus Salzsäure in derselben Art wiederholt. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Zusatz von mehr konzentrierter Salzsäure weitere Mengen methyliertes Paeonidin in schönem Zustand gewinnen.

Die Ausbeute an reinem Farbstoff betrug nur ungefähr 0,2 gr (aus 2 gr Rohprodukt). Wie wir einleitend bemerkten, dürfte sich die Ausbeute wesentlich verbessern lassen, wenn man nicht bezw. weniger lang mit Methyljodid und Silberoxyd methyliert, da diese Behandlung die Verbindung allmählich zerstört; aus noch stärker methylierten Präparaten war kein krystallisierter Farbstoff-methyläther mehr zu gewinnen.

Das methylierte Paeonidin ist ein Tetramethyläther (vergl. Analyse). Sein Chlorid löst sich etwas in Wasser mit braunroter Farbe, die Lösung trübt sich aber infolge Ausscheidung der Base bald; von Methyl- und Äthylalkohol wird es leichter aufgenommen. Ein Tropfen Soda-lösung bewirkt in der wässrigen Lösung Farbumschlag nach hellbläulich, worauf Verblässen eintritt. Natriumbicarbonat führt eine schmutzig-bräunliche Ausfällung und Entfärbung herbei. Auf Zusatz von wenig Kalilauge nimmt die methylalkoholische Farbstofflösung einen missfarbenen, grünlichen Ton an.

*Wird die ziemlich konzentrierte wässrige Lösung des Farbstoffchlorids mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so fällt die bräunliche Carbinolbase aus; man kann sie abnutschen und mittels Salzsäure wieder ins Chlorid verwandeln. Das alkalische Filtrat ist hellgelb gefärbt und enthält sehr wenig Carbinolbase (nach dem Aufkochen mit Salzsäure nur sehr schwache Rotfärbung).*

Analyse eines bei 95° und 12 mm getrockneten Präparates:

0,080800 gr Subst. gaben 0,017810 gr CO<sub>2</sub> und 0,003455 gr H<sub>2</sub>O  
0,004360 gr Subst. gaben 0,010140 gr AgJ (Methoxylbest.)

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Cl Ber. C 60,2 H 5,06 OCH<sub>3</sub> 32,7%  
(378,6) Gef. „ 60,12 „ 4,78 „ 30,70%

Das Methoxyl ist z. T. recht schwer abspaltbar.

*Verarbeitung des Gemisches methylierter Zucker.* (Vergl. oben.) Wir haben drei verschiedene Methoden versucht, um die in diesem Gemisch enthaltenen methylierten Glucosen zu erhalten; keine gab indessen völlig befriedigende Resultate.

a) Das Rohprodukt (10 gr) wurde zur Überführung der Zucker in die Methylglucoside mit 60 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol, der 0,5% Chlorwasserstoff gelöst enthält, 20 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt, die Flüssigkeit hierauf mit Silbercarbonat neutralisiert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 1 mm Druck ging zwischen 110—125° ein farbloses Öl über, dessen Methoxylgehalt 56,4% betrug, d. h. zwischen denjenigen des Tetramethyl-glucose-glucosids (62,0%) und Trimethyl-glucose-glucosid (52,5%) lag.

Zwecks Verseifung haben wir dieses Gemisch mit 70 cm<sup>3</sup> 5-proz. Salzsäure unter Zusatz von etwas Methylalkohol 1½ Stunden auf dem Sandbad unter Rückfluss gekocht, hierauf den Methylalkohol im Vakuum abgetrieben, die wässrige Lösung durch Zugabe von Bariumcarbonat neutralisiert und nach der Filtration bei 50° im Vakuum zur Trockene gebracht. Jetzt wurden dem Rückstand die organischen Bestandteile mit absolutem Alkohol entzogen, der Extrakt filtriert und im Vakuum (40°) verdunstet. Den öligen Rückstand erhitzte man mit einer Mischung von 5 gr frisch destilliertem Anilin und 5 gr absolutem Alkohol 4 Stunden lang auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen und teilweisen Verdampfen des Alkohols krystallisierte eine reichliche Menge Tetramethyl-glucose-anilid aus; es wurde abgenutscht, das überschüssige Anilin im Filtrat mit Wasserdampf abgeblasen und die Lösung zur Entfernung der letzten Anteile

Tetramethyl-glucose-anilid mit Äther ausgezogen. Die wässrige Flüssigkeit hätte allfällig vorhandene Trimethyl-glucose als Anilid enthalten sollen. Um letzteres zu spalten, erhitzten wir die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure kurz auf dem Wasserbad, entfernten nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat abgespaltenes Anilin durch Destillation mit Wasserdampf und verdampften hierauf die filtrierte Lösung im Vakuum. Das zurückgebliebene Öl, dessen Menge gering war, besass nach dem Trocknen (100°) einen Methoxygehalt von 53,1%, konnte also zur Hauptsache keine Trimethyl-glucose (41,8% OCH<sub>3</sub>) sein, sondern enthielt wohl vornehmlich die Tetramethylverbindung.

b) In einem zweiten Ansatz wurde das durch Verseifen des methylierten Farbstoffs enthaltene Gemisch methylierter Zucker nicht mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff glucosidifiziert, sondern in der unter a) beschriebenen Art direkt mit Anilin behandelt. Auch hier liessen sich unschwer grössere Mengen Tetramethyl-glucose-anilid abtrennen; die Weiterverarbeitung geschah in derselben Weise wie beim ersten Versuch. Die Fraktion, welche die Trimethyl-glucose enthalten sollte, wies aber wiederum einen Methoxygehalt von 51% OCH<sub>3</sub> auf und muss daher in überwiegender Menge aus Tetramethyl-glucose bestanden haben.

c) Bei einem dritten Ansatz wurde das mit Äther extrahierte Gemisch methylierter Zucker nach vollständigem Vertreiben des Lösungsmittels zwecks Isolierung der Tetramethyl-glucose wiederholt mit tiefsiedendem Petroläther ausgekocht. Der Petrolätherextrakt hinterliess nach dem Verdunsten ein Öl, welches mit Anilin und Alkohol erhitzt, reichliche Mengen Tetramethyl-glucose-anilid ergab.

Den nicht in Petroläther gegangenen Anteil haben wir mit 90 cm<sup>3</sup> 0,5-proz. absolut-methylalkoholischer Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt, hierauf den Chlorwasserstoff durch Schütteln mit Silbercarbonat entfernt, die Lösung eingedampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Unter 1 mm ging es bei 118° konstant und farblos über. Nach einer zweiten Destillation gab es folgenden Analysenwert:

0,005030 gr Subst. gaben 0,020130 AgJ (Methoxybestimmung)

C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	Ber. OCH <sub>3</sub>	52,5%
	Gef. „	52,8%

Nach dem Analysenergebnis könnte also wohl ein Trimethylglucose-methylglucosid vorliegen; aber es scheint uns keineswegs ausgeschlossen, dass das Präparat trotzdem nicht einheitlich und nicht rein ist. Mit dem krystallisierten 2,3,4-Trimethylglucose-glucosid (aus Laevoglucosan) geimpft, erstarrte es nicht, ist also mit diesem nicht identisch; auch als wir es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift hatten, liess der sirupöse Zucker nach dem Eintragen von krystallisierter 2,3,6-Trimethylglucose keine Krystallisation erkennen. Unser Präparat ist daher auch mit dieser Trimethyl-glucose nicht identisch. Es besteht die Möglichkeit, dass in ihm eine neue Trimethyl-glucose vorliegt, doch ist es, wie schon gesagt, auch nicht ausgeschlossen, dass das Präparat noch nicht einheitlich war.

### C. Methylierung des Cyanins.

Die Methylierung des Cyanins haben wir in ganz gleicher Weise wie diejenige des Paeonins ausgeführt, weshalb wir auf die dort gegebene Beschreibung verweisen. Aus 10 gr Cyanin-chlorid (aus Rosen) erhielten wir ca. 12 gr methylierten Farbstoff und aus diesem durch Salzsäurehydrolyse 5,5 gr zuckerfreies Produkt. Ein Teil des letzteren liess sich aus verdünnter Salzsäure krystallisieren, wobei wiederum wie beim Paeonin gearbeitet worden ist.

Das so gewonnene Methyl-cyanidin ist ein Tetramethyläther und mit dem aus methyliertem Paeonin gewonnenen Tetramethyl-cyanidin-chlorid nach allen Richtungen identisch. Weder in der Lösungsfarbe

noch in der Reaktion mit Bicarbonat, Soda, Natronlauge, Natriumacetat besteht eine Differenz; die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte liegen in beiden Fällen ungefähr gleich. Wie das aus Paeonin gewonnene Präparat, so wird auch der Cyanidin-tetramethyläther aus Cyanin in konzentrierter Lösung durch Natronlauge als bräunlich aussehende Carbinolbase gefällt, woraus hervorgeht, dass er der 5,7,3',4'-Tetramethyläther ist.

Was beim methylierten Paeonidinpräparat bezüglich der Einheitlichkeit gesagt wurde, gilt auch für das methylierte Cyanidin; wir halten es für wahrscheinlich, dass das Präparat trotz der anscheinend einheitlichen Krystallisation noch kleine Mengen von Nebenprodukten enthält, womit wir auch den etwas zu tiefen Methoxylgehalt in Beziehung bringen.

0,00806 gr Subst. gaben 0,017660 gr CO<sub>2</sub> und 0,003770 gr H<sub>2</sub>O  
 0,00300 gr Subst. gaben 0,06970 gr AgJ (Methoxylbestimmung)  
 C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Cl Ber. C 60,2 H 5,03 OCH<sub>3</sub> 32,7%  
 Gef. „ 59,8 „ 5,23 „ 30,7%

Vergleich von 5,7,3',4'-Tetramethyl-cyanidin-chlorid aus Paeonin und Cyanin.

	Prod. aus Paeonin	Prod. aus Cyanin
Lösungsfarbe (3 mgr in 5 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> OH) . . . . .	braunrot	braunrot
Zusatz von wenig Soda-Lösung	erst hellbläulich, dann verblassend	erst hellbläulich, dann verblassend
Zusatz von wenig Natriumbicarbonat-Lösung . . . . .	Entfärbung und schmutzig bräunliche Fällung	Entfärbung und schmutzig bräunliche Fällung
Zusatz von wenig Kaliumhydroxydlösung . . . . .	missfarben grünlich	missfarben grünlich
Zusatz von Ammoniak . . . . .	schmutzig graubraun	schmutzig graubraun
Lösung in konz. Schwefelsäure	braunrot	braunrot
Sintern . . . . .	von 113° ab	von 110° ab
Zusammenfließen . . . . .	„ 138° „	„ 135° „
Aufblähung . . . . .	„ 148° „	„ 145° „
OCH <sub>3</sub> - Gehalt . . . . .	30,7%	30,7%
C, H - Gehalt . . . . .	60,1% C 5,8% H	59,8% C 5,2% H

#### D. Methylierung des Monardins (Pelargonins).

Wir methylierten Monardin-chlorid aus Goldmelissen<sup>1)</sup>, welches höchst wahrscheinlich mit Pelargonin identisch ist, zuerst durchgreifend durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali, hierauf mit Methyljodid und Silberoxyd, wobei in analoger Weise wie beim Paeonin ver-

<sup>1)</sup> Helv. 10, 67 (1927).

fahren wurde. Da es uns aber auch in diesem Falle nicht glückte, die Konstitution des Disaccharidrestes aus der Fraktion methylierter Zucker zu erschliessen und für die Gewinnung des methylierten Pelargonidins allein eine abgekürzte Methylierungsmethode zweckmässiger ist, beschreiben wir nur die letztere.

Zur Lösung von 5 gr Monardin-chlorid in der notwendigen Menge n. Natronlauge lässt man innerhalb 5 Stunden unter Rühren mit der Turbine gleichzeitig 100 gr Dimethylsulfat und 100 cm<sup>3</sup> 33-proz. Natronlauge tropfen, wobei der Zufluss beider Flüssigkeiten ungefähr gleich schnell erfolgen soll. Nach ca. 2 Stunden beginnt das Methylierungsprodukt sich abzuschneiden, dessen Menge sich nach 5 Stunden stark vermehrt hat. Man trennt es ab, löst es in Chloroform, schüttelt diese Lösung dreimal mit verdünnter Lauge, hierauf mit Wasser aus und verdampft hierauf das Lösungsmittel im Vakuum. Es bleibt ein amorpher Rückstand zurück; Gewicht 4 gr.

Zur Abspaltung des Zuckerrestes lösten wir dieses Methylierungsprodukt in 25 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, fügten 25 cm<sup>3</sup> 25-proz. Salzsäure hinzu und kochten eine Viertelstunde auf dem Sandbad am Rückflusskühler. Hierauf wird das Lösungsmittel im Vakuum verjagt und der metallisch glänzende Rückstand in 50 cm<sup>3</sup> 3-proz. wässriger Salzsäure heiss aufgenommen. Aus der im Heisswassertrichter filtrierten Lösung fällt das methylierte Pelargonidin (3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid) beim Erkalten in prächtigen Nadelbüschelchen aus. Ausbeute 1 gr.

Trotz seines schönen Aussehens scheint das Präparat, wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde, nicht ganz einheitlich zu sein. Wir haben daher verschiedene weitere Reinigungsversuche mit ihm ausgeführt. Ein Teil wurde nochmals aus 3-proz. Salzsäure umkrystallisiert, ein anderer eine halbe Stunde mit dieser Säure gekocht und erst dann der Krystallisation überlassen, ein dritter in verdünnter Salzsäure gelöst, durch überschüssige Natronlauge als Farbbase gefällt und hierauf durch Krystallisation aus 3-proz. Salzsäure wieder ins Chlorid verwandelt. Zusammensetzung und Eigenschaften des Farbstoffes änderten sich aber dadurch nicht wesentlich.

0,007490 gr Subst.	gaben	0,016780 gr CO <sub>2</sub>	und	0,003350 gr H <sub>2</sub> O	
0,004630 gr Subst.	gaben	0,008380 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)		
0,014770 gr Subst.	gaben	0,00560 gr AgCl			
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> Cl	Ber.	C 61,96	H 4,91	OCH <sub>3</sub> 26,6	Cl 10,1%
	Gef. „	61,12	„ 5,05	„ 23,91	„ 9,38%

Betreffs Eigenschaften dieses 3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorids vergl. den theoretischen Teil dieser Arbeit. Unser Präparat zersetzte sich um 120°, das synthetische Produkt bei 130°.

### E. Methylierung des Malvins.

Bei der Methylierung des Malvenfarbstoffes gingen wir in gleicher Art wie bei derjenigen des Paeonins vor, auf deren genaue Beschreibung daher hier verwiesen sei. Zur Verarbeitung gelangten 17 gr Malvinchlorid. Auch die Abspaltung des methylierten Zuckerrestes geschah in der l. c. mitgeteilten Art. Es ist uns nicht gelungen, die zu erwartende Trimethyl-glucose rein zu fassen, nur Tetramethyl-glucose liess sich unschwer als Anilid abscheiden.

Der rote, methylierte Farbstoff, der nach der Abspaltung des methylierten Zuckerrestes zurückblieb, enthielt krystallisierende Anteile, die wir folgenderweise isolierten: Man kochte das rote Pulver mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser, dem 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure zugesetzt worden waren, aus, filtrierte heiss und fügte zum Filtrat weitere 10 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure. Zunächst scheidet sich ein amorphes Produkt ab; nach 24-stündigem Stehen hatten sich indessen auch in Nadeln krystallisierte Anteile gebildet. Nun gossen wir die Mutterlauge (a) ab, nahmen den Niederschlag in 40 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden war, auf, filtrierten heiss, fügten weitere 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure hinzu und impften mit einigen Krystallen. Das 3-Oxy-5,7,3',4',5'-pentamethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid schied sich nun bei 48-stündigem Stehen in gut ausgebildeten Nadelchen ab; aus der Mutterlauge (a) und der von den Krystallnadeln abgetrennten Mutterlauge (b) liessen sich durch Zusatz von konz. Salzsäure weitere krystallisierte Fraktionen des Farbstoffes gewinnen.

Schliesslich wurde dieses methylierte Syringidin nochmals aus verdünnter Salzsäure krystallisiert und dabei in schönen, einheitlich aussehenden Nadelbüscheln gewonnen.

Der Farbstoff löst sich in Methylalkohol leicht mit braunroter Farbe; auf Zusatz von wenig Natriumacetat zu dieser Lösung schlägt die Farbe erst nach Hell-Violett, hierauf nach Hell-Blau um und verblasst nachher sehr schnell völlig. Wenig Sodalösung verschiebt die Farbstoffnuance erst nach hellbläulich, dann nach gelbgrün. Grün wird die Flüssigkeit auch nach Zusatz von wenig Natronlauge.

Das Pentamethyl-syringidin ist in überschüssiger, wässriger Natronlauge völlig unlöslich und wird daher aus der Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Natronlauge als Carbinolbase gefällt.

Der Methoxylgehalt wurde, wie im theoretischen Teil bemerkt, auch hier etwas zu tief gefunden.

0,004390 gr Subst. gaben 0,011220 gr AgJ (Methoxylbestimmung)  
 $C_{20}H_{21}O_7Cl$  Ber.  $OCH_3$  37,9 Gef.  $OCH_3$  33,76%

#### *3-Oxy-5,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid.*

2 gr Phloroglucin-2,4-dimethyläther-1-aldehyd und 1,9 gr  $\omega$ -Oxy-4-methoxy-acetophenon wurden in 25 cm<sup>3</sup> wasserfreier Ameisensäure gelöst und in die Flüssigkeit 2 Stunden lang unter anfänglichem Kühlen

ein starker Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Die Lösung färbte sich schon nach kurzer Zeit tiefrot. Wir liessen sie verkorkt 3 Tage im Eisschrank stehen. Da der Farbstoff nach dieser Zeit nicht auszukristallisieren begann, wurde mit ca. 500 cm<sup>3</sup> Äther gefällt und abfiltriert. Den festen Rückstand kochte man mehrmals mit einigen cm<sup>3</sup> 0,5-proz. Salzsäure aus, filtrierte und brachte die Konzentration der Säure durch Hinzufügen von konzentrierter Salzsäure auf 5%. Beim Erkalten krystallisierte der Farbstoff in schönen Nadeln aus, welche abgenutscht und zur Analyse im Vakuum zuerst bei 40°, dann bei 100° getrocknet wurden. Zersetzungspunkt 130° (unscharf).

Der Farbstoff wird aus konzentrierter, wässriger Lösung durch überschüssige Natronlauge als violett-weinrote Farbbase gefällt. Betreffs seinen Farbenreaktionen und den Vergleich mit dem aus Monardin gewonnenen Pelargonidin-trimethyläther vergl. den theoretischen Teil.

Analyse des bei 95° im Vakuum getrockneten Farbstoffchlorids:

0,00835 gr Subst. gaben	0,01845 gr CO <sub>2</sub>	und	0,00375 gr H <sub>2</sub> O
0,004713 gr Subst. gaben	0,008930 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)	
0,016615 gr Subst. gaben	0,006306 gr AgCl		
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> Cl	Ber. C 61,96	H 4,91	OCH <sub>3</sub> 26,6
	Gef. „ 60,40	„ 5,03	„ 25,03
			Cl 10,17%
			„ 9,39%

*5-Oxy-3,7,4'-trimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid.*

0,37 gr Phloroglucin-4-monomethyläther-aldehyd<sup>1)</sup> und 0,40 gr ω-4-Dimethoxy-acetophenon<sup>2)</sup> wurden in 15 cm<sup>3</sup> absoluter Ameisensäure gelöst und unter anfänglichem Kühlen 2 Stunden lang ein starker Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Die Lösung färbte sich rasch tiefrot und wurde dann 3 Tage lang verkorkt in den Eisschrank gestellt. Nach dieser Zeit hatten sich keine Krystalle gebildet. Der rohe Farbstoff wurde daher mit ca. 300 cm<sup>3</sup> Äther gefällt, dann der nur wenig gefärbte Äther dekantiert und der Rückstand mehrmals mit 3-proz. Salzsäure ausgekocht. Beim Erkalten der filtrierten Auszüge krystallisierte der Farbstoff aus. Wir haben ihn nochmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, wobei er in mikroskopisch sichtbaren breiten Nadeln und Polyedern herauskam. Betreffs Farbenreaktionen vergl. den theoretischen Teil dieser Abhandlung. Zur Analyse wurde das Produkt eine Stunde im Vakuum bei 100° getrocknet.

Analyse der getrockneten Substanz:

0,009450 gr Subst. gaben	0,021520 gr CO <sub>2</sub>	und	0,004280 gr H <sub>2</sub> O
0,00380 gr Subst. gaben	0,007740 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)	
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> Cl	Ber. C 61,96	H 4,91	OCH 26,6%
	Gef. „ 62,12	„ 5,07	„ 26,9%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Bezüglich Darstellung vergl. Helv. **10**, 374 (1927). Konstitutionsbeweis folgt in einer im Druck befindlichen Arbeit.

<sup>2)</sup> Pratt und Robinson, Soc. **125**, 188 (1924).

## Über Primelinfarbstoffe. Pflanzenfarbstoffe V

von P. Karrer und Rose Widmer.

(2. IX. 27.)

Die Untersuchung der Blütenfarbstoffe verschiedener verwandter Primelarten wurde in der Absicht unternommen, Aufschluss darüber zu gewinnen, ob ihre Farbstoffe identisch oder verschieden sind. Auf Anregung von Herrn Kollegen *A. Ernst* (Zürich) sollen die Untersuchungen ausserdem als Grundlage zur Prüfung vererbungstheoretischer Fragen dienen und weiter ausgebaut werden.

Es standen uns bisher die Blüten dreier verschiedener Primelarten in solchen Mengen zur Verfügung, dass ihre Verarbeitung mit Aussicht auf Erfolg möglich war. Und zwar betrifft es:

- a) Blüten von *Primula viscosa*, gesammelt im Engadin bei Muottas Muraigl;
- b) Blüten von *Primula integrifolia*, gesammelt bei Muottas Muraigl;
- c) Blüten von *Primula hirsuta*, gesammelt im Gotthardgebiet bei Andermatt.

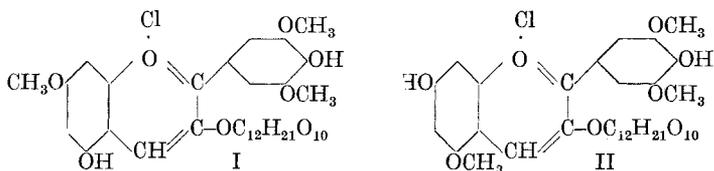
Für die Beschaffung dieses Blütenmaterials sind wir Herrn Kollegen *A. Ernst* zu Dank verpflichtet.

Die drei Primelarten enthalten nahe verwandte, aber nicht völlig gleiche Farbstoffe. Derjenige aus *Primula viscosa* ist mit dem Anthocyan der blauen Waldmalve, dem Malvin identisch; er zeigt alle für diesen Farbstoff charakteristischen Eigenschaften und wird z. B. durch Wasserstoffperoxyd in Malvon übergeführt, was die Identifizierung der beiden Anthocyane sehr erleichtert. Die auf Syringidin-diglycosid genau stimmenden Methoxylwerte, sowie das Fehlen einer Eisenchloridreaktion zeigen, dass dem Farbstoff keine erkennbaren Mengen methoxylärmerer oder methoxylfreier Delphinidinderivate beigemischt sind.

Das Anthocyan aus *Primula integrifolia* ist weniger einheitlich; es besteht zwar wie dasjenige von *Primula viscosa* anscheinend zur Hauptsache aus Malvin, doch weisen der um ca. 2% zu niedrige Methoxylgehalt, sowie die starke, violette Eisenchloridreaktion darauf hin, dass eine Mischung von Malvin mit methoxylärmeren bzw. methoxylfreien Verbindungen vorliegt.

Auch das Anthocyan von *Primula hirsuta* ist mit Malvin verwandt; es enthält wie jenes einen Disaccharidrest und gibt beim Abbau Syringinsäure. Aber sein Methoxylgehalt ist höher; er entspricht fast demjenigen eines Delphinidin-trimethyläther-diglycosids (Differenz gegenüber der Theorie 1%). Somit liegt ihm ein bisher unbekanntes Anthocyanidin, ein Delphinidin-trimethyläther, zugrunde, dem wir den Namen Hirsutidin geben. Der Farbstoff aus *Primula hirsuta* soll Hirsutin heissen.

Für die Konstitutionsermittlung des Hirsutins sind die folgenden Tatsachen wegleitend. Beim Abbau entsteht Syringasäure; somit kann sich die dritte Methoxygruppe nicht im Phenylrest befinden. Seine nahe Verwandtschaft mit Malvin lässt Hirsutin durch das Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd erkennen, durch welches es in ein dem Malvon völlig analoges Produkt, das Hirsuton übergeführt wird; es hat somit den Charakter eines Anthocyanidin-3-glucosids, sodass ihm eine der Formeln

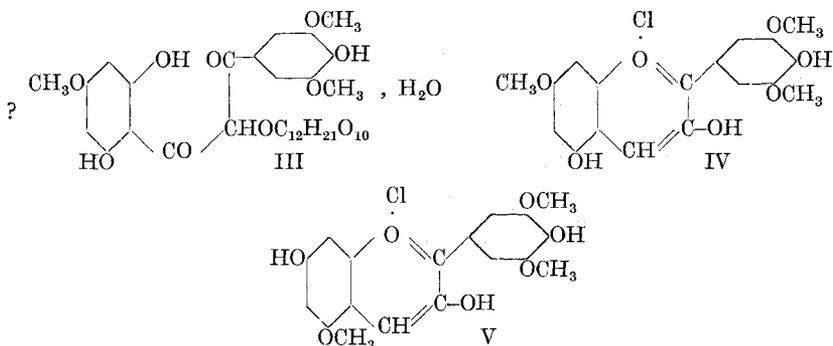


zukommen muss.

Hirsutin-chlorid zeigt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen. Aus einer Mischung von Wasser und salzsäurehaltigem Alkohol, oder aus verdünnter Salzsäure oder selbst aus Wasser lässt es sich sehr leicht in schönen, braunroten Nadelchen erhalten. Seine Lösungsfarbe in Wasser und Methylalkohol ist derjenigen des Malvins sehr ähnlich. Sie wird auf Zusatz von Ferrichlorid nicht verändert.

Auch Hirsuton (vielleicht Formel III) hat schöne Eigenschaften. Es krystallisiert in weissen Nadelchen, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und gibt gute Analysenresultate. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Säure wird es unter Abspaltung von Syringasäure zersetzt.

Das dem Hirsutin zugrunde liegende Anthocyanidin, das Hirsutidin (Formel IV oder V)



krystallisiert ebenfalls schön. Unser Präparat enthielt aber prozentual noch etwas weniger Methoxyl als Hirsutin. Es scheint daher, dass bei der sauren Hydrolyse (mit 20-proz. Salzsäure) schon etwas Methoxyl abgegeben wird oder dass die in geringer Menge beigemischten metho-

xylärmeren Produkte schwerer löslich sind als der Delphinidin-trimethyläther und sich daher beim Auskrystallisieren etwas anreichern. Je mehr man sich mit den methoxylhaltigen Anthocyanen beschäftigt, umso mehr Rätsel geben sie einem auf, indem es oft trotz hervorragender Krystallisationsfähigkeit dieser Produkte auch durch die mannigfaltigsten Reinigungsoperationen nicht gelingen will, sie auf die richtigen Methoxylwerte zu bringen.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung, welche uns Mittel zur vorliegenden Untersuchung bewilligte, danken wir bestens.

### Experimenteller Teil.

#### *Primula viscosa.*

135 gr getrocknete und gepulverte Blütenblätter von *Primula viscosa* (Frischgewicht 975 gr) wurden mit 850 cm<sup>3</sup> 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen, darin 3 Stunden liegen gelassen, hierauf abgenucht und mit 400 cm<sup>3</sup> 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen. Aus dem Filtrat fällt man den Farbstoff durch Zusatz desselben Volumens Äther aus, löst hierauf den Niederschlag in 40 cm<sup>3</sup> warmem Methylalkohol, filtriert und setzt 28 cm<sup>3</sup> Eisessig zu. Beim Stehen im Eisschrank schied sich aus der Flüssigkeit über Nacht ein harziger Niederschlag aus. Dieser wurde abgetrennt, in 15 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit 15 cm<sup>3</sup> 3-proz. äthylalkoholischer Salzsäure vermischt. Innerhalb 24 Stunden krystallisiert Malvinchlorid in prächtigen Nadeln und Nadelbüscheln. Ausbeute 0,4 gr. Aus der Mutterlauge fiel nach weiterem Aufbewahren und Zusatz von weiteren 5 cm<sup>3</sup> äthylalkoholischer Salzsäure nur noch wenig Farbstoff aus.

Analyse des bei 100° und 12 mm getrockneten Präparates:

0,009620 gr Subst. gaben	0,01775 gr CO <sub>2</sub>	und	0,00473 gr H <sub>2</sub> O
0,006730 gr Subst. gaben	0,004500 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)	
0,013440 gr Subst. gaben	0,002780 gr AgCl		
C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> O <sub>17</sub> Cl	Ber. C 50,37	H 5,10	OCH <sub>3</sub> 8,97
	Gef. „ 50,33	„ 5,50	„ 8,84
			„ 5,1%

Hydrolyse. 0,2000 gr exsiccatorgetrocknetes Malvinchlorid werden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst, 3 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zugegeben und die Flüssigkeit 3 Minuten lang gekocht. Noch während des Erhitzens krystallisiert Syringidin in Nadelchen aus. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene Farbstoff abgenucht. Ausbeute 0,08 gr, d. i. 76% der Theorie.

Analyse (getrocknet bei 95° und 12 mm):

0,00701 gr Subst. gaben	0,01429 gr CO <sub>2</sub>	und	0,002630 gr H <sub>2</sub> O
0,006560 gr Subst. gaben	0,008520 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)	
C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> Cl	Ber. C 55,65	H 4,1	OCH <sub>3</sub> 16,90%
	Gef. „ 55,6	„ 4,2	„ 17,13%

Der zuckerfreie Farbstoff zeigt in allen Punkten das gleiche Verhalten wie Syringidin aus Waldmalven.

Wasserstoffperoxydation. In ganz gleicher Weise wie beim Malvin<sup>1)</sup> wurden auch beim Farbstoff aus *Primula viscosa* 0,15 gr in 4 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, dazu das gleiche Volumen 30-proz. Perhydrol gegeben und die Masse bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden war eine weisse, in Nadelchen krystallisierte Verbindung ausgeschieden, welche sich mit Malvon identisch erwies.

*Primula integrifolia.*

Wir verarbeiteten 155 gr trockenes Blütenmehl, das in frischem Zustande 1040 gr gewogen hatte. Das Isolierungsverfahren ist dasselbe, das man bei *Primula viscosa* angewandt hat, die Farbstoffausbeute jedoch wesentlich geringer.

Das Farbstoffchlorid zeigt zwar mit Malvin, besonders was die Löslichkeiten anbetrifft, viel Ähnlichkeit, doch verrät es durch seine intensiv violette Ferrichloridreaktion und seinen zu tiefen Methoxylgehalt den Mangel an Einheitlichkeit. Auch die Kohlenstoffanalyse fiel, entsprechend dem niedrigeren Methoxylwert, tiefer aus als die Theorie für ein Syringidin-diglucosid fordern würde.

0,009930 gr Subst. gaben	0,017860 gr CO <sub>2</sub>
0,005130 gr Subst. gaben	0,00243 gr AgJ (Methoxylbestimmung)
Gef. C 49,08	OCH <sub>3</sub> 6,20%
statt „ 50,3	„ 8,90%

*Primula hirsuta.*

Hirsutin. 170 gr getrocknetes Blütenmehl von *Primula hirsuta* werden mit 1½ l 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen, 3 Stunden darin liegen gelassen, abgenutscht und mit 1½ l 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen. In den Filtraten fällt man den rohen Farbstoff durch Zusatz desselben Volumens Äther aus, löst ihn in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol und lässt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Produkt brachten wir nach dem Abnutschen in 8 cm<sup>3</sup> heissem Wasser erneut in Lösung, worauf sich beim Erkalten das Hirsutin bald in feinen, braunroten Nadelchen ausschied. Es wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0,8 gr.

Einen Teil des Farbstoffes haben wir durch Auflösen in warmem Wasser und Zusatz des gleichen Volumens 3-proz. alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert. Aus dieser Mischung erscheint er ebenfalls in völlig einheitlich aussehenden, langen dunkeln Krystallnadeln.

0,00840 gr Subst. gaben	0,015430 gr CO <sub>2</sub>	und	0,004190 gr H <sub>2</sub> O
0,006940 gr Subst. gaben	0,006290 gr AgJ		
C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> O <sub>17</sub> Cl	Ber. C 51,07	H 5,29	OCH <sub>3</sub> 13,10%
	Gef. „ 50,11	„ 5,30	„ 11,98%

<sup>1)</sup> Helv. 10, 730 (1927).

Hirsutin-chlorid löst sich in Methylalkohol mit derselben roten, nach violett tingierenden Nüance wie Malvin-chlorid. Auf Zusatz von Natrium-acetat zu den methylalkoholischen Lösungen wird diejenige des Malvins rein blau, die des Hirsutins violett; ähnlich wirkt ein Tropfen Soda-lösung. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge nimmt die Lösung des Malvidins blaue Nüance an, die sich längere Zeit hält, während die des Hirsutins vorübergehend violett, hierauf blau und nach wenigen Sekunden blaugrün wird.

Hirsutidin. 0,2 gr Hirsutin-chlorid mit einem Feuchtigkeits-gehalt von ca. 10% wurden mit 8 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure übergossen und 3 Minuten damit gekocht. Schon während des Erhitzens fällt ein Teil des zuckerfreien Farbstoffs, in Nadeln krystallisiert, aus; der Rest scheidet sich während des Abkühlens ab. Er wird abgenutscht. Aus-beute 0,075 gr, d. i. ca. 80% der Theorie.

Das salzsaure Filtrat ist sehr schwach rot gefärbt. Es wurde auf 25 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und diente zur Zuckerbestimmung nach *Bertrand* und auf polarimetrischem Wege. Titrimetrisch fanden wir 0,080 gr, polari-metrisch 0,084 gr (auf Glucose bezogen;  $x = \frac{0,175 \cdot 25}{1 \cdot 1 \cdot 52,30}$ ). Die Überein-stimmung der beiden Werte zeigt, dass Glucose vorliegt; deren Aus-beute betrug ca. 90% der Theorie.

Analyse des Hirsutidins (im Vakuum bei 95° getrocknet):

0,007110 gr Subst. gaben 0,01490 gr CO<sub>2</sub> und 0,003130 gr H<sub>2</sub>O  
 0,002290 gr Subst. gaben 0,003645 gr AgJ (Methoxylbestimmung)  
 C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>Cl Ber. C 56,74 H 4,50 OCH<sub>3</sub> 24,4%  
 Gef. „ 57,14 „ 4,86 „ 21,0%

Die Farbenreaktionen des Syringidins und Hirsutidins sind äh-nlich, aber in bestimmten Fällen doch deutlich verschieden:

	Lösungsfarbe des Chlorids in CH <sub>3</sub> OH	NaÖOC · CH <sub>3</sub>	Farbnüance der Lösung in CH <sub>3</sub> OH nach Zusatz von	
			wenig Soda	wenig NaOH
Syringidin	rot, bläustichig	violett mit Stich nach rot	blaugrün	grün
Hirsutidin	rot, etwas weniger stark bläustichig	rein violett	blaugrün	grün

Hirsuton. 0,10 gr Hirsutin-chlorid wurden in 4 cm<sup>3</sup> heissem Was-ser aufgenommen, wobei keine vollständige Lösung eintrat. Zur ab-gekühlten Flüssigkeit setzten wir 4 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol, worauf nach einer Viertelstunde völlige Entfärbung eintrat. Nach kurzer Zeit fängt das Hirsuton an, in farblosen Nadelchen auszufallen. Man nutsch es ab und krystallisiert aus Wasser um.

Die Verbindung zeigt in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit Malvon; sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, wird durch 7 Minuten langes Kochen mit 2-n. Natronlauge glatt unter Abspaltung von Syringasäure zerlegt, welch' letztere in reinem Zustand (Smp. 203°) gefasst worden ist.

Analyse des Hirsutons:

0,005995 gr Subst. gaben 0,010850 gr CO<sub>2</sub> und 0,003090 gr H<sub>2</sub>O

0,005120 gr Subst. gaben 0,004750 gr AgJ

C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> O <sub>19</sub> , H <sub>2</sub> O	Ber. C 49,97	H 5,59	OCH <sub>3</sub> 12,9%
	Gef. „ 49,35	„ 5,76	„ 12,26%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## Elektropyrogene Zersetzungen II<sup>1)</sup>: Benzol

von Fritz G. Müller und Armin Bänninger.

(2. IX. 27.)

Die pyrogene Zersetzung des Benzols war schon so häufig Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten, dass bei Wiederholungen keine neuen Resultate zu erwarten waren; immerhin mochte die Frage interessieren, ob bei der elektropyrogenen Zersetzung des Benzols Diacetylen entstehe. — Das Diacetylen ist schon früh mit Benzol in Verbindung gebracht worden: *Berthelot*<sup>2)</sup> nahm es als Zwischenprodukt an bei der pyrogenen Darstellung von Benzol aus Acetylen. Pyrogen erhalten wurde es aber erstmals bei der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf Äthylalkohol<sup>1)</sup>. Dass bei der gewöhnlichen Art pyrogener Reaktionen das Diacetylen nicht gefasst werden kann, ist verständlich seitdem die grosse Empfindlichkeit der Substanz gegen hohe Temperaturen erkannt wurde (polymerisiert es sich doch schon bei gewöhnlicher Temperatur).

Die Isolierung des Diacetylens als Zersetzungsprodukt des Benzols ist möglich, wenn nach erfolgter Zersetzung durch rasche Abkühlung eine weitere Veränderung empfindlicher Stoffe vermieden wird. Durch das flüssige Benzol, welches den im Benzol brennenden Lichtbogen umgibt, werden die Zersetzungsprodukte abgeschreckt und so gelingt es, das empfindliche Diacetylen unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Benzols nachzuweisen.

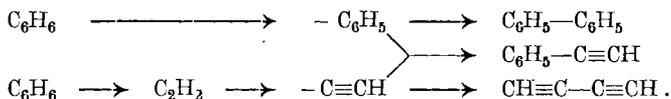
Es waren auch höhermolekulare vom Benzol abgeleitete Stoffe zu erwarten; sie alle aus den entstandenen teerhaltigen Rückständen zu isolieren ist äusserst mühsam. Wir beschränkten uns darauf, in dem geringen öligen Anteil unserer Zersetzungsprodukte einige leicht er-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: *Helv.* **8**, 821 (1925).

<sup>2)</sup> *A.* **141**, 173 (1867).

kennbare Stoffe zu identifizieren wie Diphenyl, Anthracen und Phenyl-acetylen. Die letzte Verbindung ist bisher als Produkt pyrogener Zersetzungen oder Synthesen nicht beobachtet worden.

Der Nachweis von Phenyl-acetylen, Diphenyl und Diacetylen als Produkte der elektropyrogenen Zersetzung des Benzols lässt einen interessanten Schluss zu: die Bildung der drei Verbindungen aus den primär entstandenen freien Radikalen Phenyl und Acetylenyl:



Das freie Phenyl entsteht aus dem Benzol durch Abspaltung von Wasserstoff, der Acetylenrest durch Zertrümmerung des Benzols unter Bildung von Acetylen und nachfolgende Abspaltung von Wasserstoff. Durch Kombination der freien Radikale bilden sich nebeneinander Diphenyl, Diacetylen und Phenyl-acetylen.

### Experimentelles.

Die Apparatur war die nämliche, wie sie für die elektro-pyroge Zersetzung des Äthylalkohols<sup>1)</sup> angewendet worden war. Das kupferne Zersetzungsgefäss wurde lediglich etwas grösser gewählt (Fassungsvermögen ca. 550 cm<sup>3</sup>), damit unterhalb des brennenden Lichtbogens ein grösserer Raum verblieb für die aus dem Benzol sich abscheidende Kohle. Die Dauer der einzelnen Versuche konnte so etwas vergrössert werden. Immerhin musste nach jeder Stunde kurz unterbrochen werden zur Entfernung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs.

Die Zerlegung wurde durch den elektrischen Flammenbogen bewirkt; angewendet wurde ein Gleichstrom von 25—30 Amp. bei 30—45 Volt Spannung (Netzspannung 220 Volt). Die positive, fest montierte Elektrode bestand aus Eisen, die negative, verschiebbare aus Kohle; die Regulierung des Lichtbogens erforderte einige Geduld. Während des Versuches wurde durch Nachfüllen von Benzol dafür gesorgt, dass der Lichtbogen immer in flüssigem Benzol brannte. Musste der Versuch zur Entfernung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs unterbrochen werden, so wurde auch der flüssige Rückstand aus dem Kolben entfernt und der Apparat mit frischem Benzol beschickt. Ein dreistündiger Versuch erforderte so ca. 1300 cm<sup>3</sup> Benzol.

Als Produkte der Zersetzung wurden erhalten: 1. Kohlenstoff, 2. schwerflüchtige (teerige) im Benzolrückstand gelöste Stoffe, 3. aus den dampfförmig entweichenden Stoffen durch Kühlung abgeschiedene Kondensate und 4. nicht kondensierbare Abgase. — Die Gase und Dämpfe durchstrichen zunächst einen intensiv wirkenden Rückflusskühler (Röhrenkühler aus Kupfer) zur Zurückführung des verdampfenden

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 823 (1925).

Benzols. Dann wurden sie in zwei Spiralkühlern weiter mit Wasser gekühlt, und schliesslich passierten sie einen Tiefkühler von  $-36^{\circ}$  (Kühlung durch verdampfendes Methylchlorid, verflüssigt durch einen Frigorotor *Sulzer*). Im genannten dreistündigen Versuch erhielten wir so durch Wasserkühlung  $39,4 \text{ cm}^3$  Kondensat und durch Tiefkühlung  $24 \text{ cm}^3$ . Im Zersetzungskolben blieben als Rückstand  $403 \text{ cm}^3$  Benzol und Zersetzungsprodukte, eine schwarze Lösung vom spez. Gewicht 0,883. — Im Ganzen wurden in 12 Versuchen während 30 Stunden 17 l Benzol angewendet und an Kondensaten durch Wasserkühlung  $540 \text{ cm}^3$  und durch Tiefkühlung  $320 \text{ cm}^3$  aufgefangen. Gesamtrückstände ca. 8 l.

### *Kohlenstoff.*

Der ausgeschiedene Kohlenstoff bildete eine lockere Masse; auf 780 gr zersetztes Benzol erhielten wir z. B. 194 gr Kohle. Weitere Mengen von Kohlenstoff waren im Benzol des Rückstandes und in den flüchtigen Kondensaten suspendiert, beim Filtrieren dieser Suspensionen hinterblieb der Kohlenstoff als ein feines schwarzes Pulver. Die dunkel gefärbten Lösungen enthielten auch kolloidal gelösten Kohlenstoff, der beim Stehen der Lösung ausflockte. Die filtrierten Lösungen waren in der Durchsicht braun, im auffallenden Licht fluoreszierten sie grün.

### *Rückstände.*

Im Zersetzungskolben fanden sich unverändertes Benzol und gelöste schwerflüchtige Produkte. Aus diesen Rückständen wurde zunächst das Benzol (ca. 95%) abgetrennt; es fand für weitere Zersetzungsversuche Anwendung. Der teerige, über  $85^{\circ}$  siedende Rest wurde mehrfach fraktioniert und daraus Phenyl-acetylen, Diphenyl und Anthracen isoliert; auf eine weitere Verarbeitung des Teers wurde verzichtet.

Phenyl-acetylen war in der Fraktion  $130\text{--}170^{\circ}$  enthalten, Rohprodukt 7,4 gr aus den Rückständen von 8,4 kg zersetztem Benzol; hieraus liessen sich 3,0 gr reines Phenyl-acetylen vom Sdp.  $138\text{--}141^{\circ}$  isolieren als eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, an Hyazinthen erinnerndem Geruch. Die Flüssigkeit entfärbte Permanganatlösung, sie gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, mit Cuprosalzlösung einen gelben Niederschlag.

Diphenyl. Entfernt man den durch die Zersetzung entstandenen Kohlenstoff aus dem Zersetzungskolben, giesst das Benzol davon ab und lässt die letzten Reste des anhaftenden Benzols verdunsten, so erscheinen auf den Kohlerückständen feine, farblose Krystallblättchen, die sich durch ihren Smp. leicht als Diphenyl erkennen lassen. Grössere Mengen erhält man bei der Fraktionierung der flüssigen Zersetzungs-rückstände aus dem bei  $240\text{--}260^{\circ}$  siedenden festen Anteil. Aus den Rückständen der 8,4 kgr Benzol waren 27,5 gr isolierbar. Das Rohprodukt war schwach gelblich und schmolz bei  $58\text{--}65^{\circ}$ , mehrmals aus Holzgeist umkrystallisiert zeigte die farblose Substanz den Smp.  $69,5^{\circ}$ .

Die Ausbeute an Diphenyl (0,33%) ist äusserst gering im Vergleich mit der Ausbeute bei der Zersetzung des Benzols in der Rotglühhitze (bis 70%). Der elektrische Flammenbogen zertrümmert die Benzolmolekel, und nur in untergeordneter Menge findet blosser Abspaltung von Wasserstoff und die Bildung von freiem Phenyl bezw. von Diphenyl statt (was bei Rotglut Hauptreaktion ist).

Anthracen. Aus der öligen Fraktion 260—310° scheidet sich ein fester Körper ab, roh abgepresst schmilzt er bei 184°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 212,5° (käufliches Anthracen in gleicher Weise umkrystallisiert schmolz ebenfalls bei 212,5° uncorr.). Eine Probe des Anthracens wurde in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert, sie ergab feine, schwach gelbliche Nadeln des Anthrachinons vom Smp. 284°.

### *Kondensate.*

Die Kondensate aus den Wasserkühlern zeigten schwache Acetylenreaktionen, sie bestanden hauptsächlich aus Benzol und geringen Mengen mitgerissener, teeriger Bestandteile; sie wurden zusammen mit den Rückständen aus dem Zersetzungskolben aufgearbeitet.

Die Kondensate im Tiefkühler bestanden wiederum grösstenteils aus Benzol; zufolge der tiefen Kühler Temperatur erstarrte das Kondensat im Kühler und war gleichen Tages nicht zu entfernen. Zur Vermeidung von Verstopfungen im Kühler wurde später das Kondensat durch ein kontinuierlich zufließendes Gemisch von Alkohol-Äther (1:1) gelöst. Diese Lösungen lieferten mit ammoniakalischer Silberlösung starke Niederschläge von gelbem Silbersalz. Zur Gewinnung des Diacetylen wurden die Kondensate so lange mit ammoniakalischer Silberlösung geschüttelt, als noch ein gelber Niederschlag entstand, dann wurde das gelbe Silbersalz abgenutscht und bis zur weiteren Verarbeitung unter Wasser aufbewahrt. Der gelbe Niederschlag ist äusserst empfindlich; mehrfach explodierten Proben davon unter Wasser beim Berühren.

Diacetylen. Die gelben Silbersalze wurden in einem Rundkolben nach Verdrängen der Luft mit Kohlendioxyd durch Salzsäure zersetzt; das entstandene Gas wurde mit Kalilauge gewaschen und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Aus den Silbersalzen von 12 Versuchen resultierten in zwei Portionen insgesamt 4125 cm<sup>3</sup> Gas. Dieses Gas wurde durch Überleiten über Calciumchlorid getrocknet und in die Hochvakuumapparatur gebracht. Es wurde mit flüssiger Luft kondensiert, und der nicht kondensierbare Rest abgesaugt; dann wurde langsam verdampft, die Dämpfe wurden durch ein mit Kohlendioxyd-Äther auf -80° gekühltes U-Rohr geleitet und schliesslich in einem Rezipienten wieder mit flüssiger Luft kondensiert. Diese fraktionierte Kondensation in der Hochvakuumapparatur wurde mehrere Male wiederholt. Im U-Rohr schieden sich dabei schöne, farblose Krystalle ab,

ohne eine Spur von Flüssigkeit. Diese Krystalle erwiesen sich als beinahe reines Diacetylen, Smp.  $-36^{\circ}$ . Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Substanz zeigte den charakteristischen Geruch des Diacetylens, mit ammoniakalischer Silberlösung bildete sie ein gelbes Silbersalz, mit *Hlosvay's* Reagens das rotbraune Cuprosalz. Ausbeute 2,5 gr aus 8,4 kgr zersetztem Benzol.

Dampfdruck bei	$- 80^{\circ}$	$- 23^{\circ}$	$0^{\circ}$
	1,2 mm	166,7 mm	515,3 mm Hg <sup>1)</sup>
0,0796 gr Subst.	Volumen	295,5 cm <sup>3</sup>	
	Temperatur	20,8 <sup>o</sup>	
	Druck	136,6 mm Hg	
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Ber. Mol.-Gew.	50	
	Gef. „	51,6.	
0,1081 gr Subst., in gelbes Silbersalz übergeführt, lieferten bei der Zersetzung			
		0,6178 gr AgCl	
C <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	Ber. Ag	81,81%	
	Gef. „	81,74%.	

Das Diacetylen wurde aus der Hochvakuumapparatur mittels flüssiger Luft in Glaskügelchen abgefüllt und in Proben von 0,04 bis 0,15 gr untersucht; sie zeigten alle den Dampfdruck über 500 mm Hg und ein Molekulargewicht von ca. 50 (48, 49 bis 52, 73). Ein letzter Rest von 0,0922 gr war kein Diacetylen: Dampfdruck bei  $0^{\circ}$  197,9 mm Hg, Mol.-Gew. 71,16. Das gelbe Silbersalz dieser Probe mit dem niedrigen Silbergehalt von 53,64% lässt vermuten, dass ein höheres Diacetylen mit einer einzigen  $\equiv\text{CH}$ -Gruppe vorlag. Eine eingehendere Untersuchung war der geringen Substanzmenge wegen nicht möglich.

Das Diacetylen hielt sich bei tiefer Temperatur aufbewahrt unverändert als wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur polymerisierten sich die einzelnen Proben verschieden rasch, einige wenige wurden schon nach 5 Minuten schwach gelblich, nach 12 Stunden war ein braunes, festes Produkt neben der Flüssigkeit vorhanden, nach 24 Stunden nur noch das feste, amorphe Polymerisationsprodukt als fester, zum Teil zerrissener Belag auf der Glaswandung. Bei den meisten Proben erforderte die vollständige Polymerisation einige Tage bis Wochen. — Eine Probe des festen Polymeren explodierte nach mehrwöchentlichem Stehen.

Wir versuchten auch die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Röntgenstrahlen zu beeinflussen (angewandte Wellenlänge 0,18 Å).

<sup>1)</sup> In einer Veröffentlichung des einen von uns über das Diacetylen [Helv. **8**, 829 (1925)] war der Dampfdruck bei  $0^{\circ}$  mit 466,7 mm Hg angegeben. Seither ist eine ausgezeichnete Arbeit von *F. Straus* und *L. Kollok* ebenfalls über das Diacetylen erschienen [B. **59**, 1674 (1926)], welche die Darstellung relativ grösserer Mengen von Diacetylen aus Acetylenkupfer beschreibt und den Dampfdruck des reinen Kohlenwasserstoffs bei  $0^{\circ}$  zu 517,6 mm Hg bestimmt. Wir konnten uns bei unseren Benzolversuchen, welche uns ein auch von Spuren verunreinigender Acetylene freies Diacetylen lieferten, von der Richtigkeit dieser Messungen überzeugen. Wir benützten in der Folge den höheren Wert nach *Straus* und *Kollok* „als bequem zu reproduzierende Konstante“ für die Identifizierung des Diacetylens.

Die bei Zimmertemperatur, bei 0° und in Kohlendioxyd-Ätherkühlung ausgeführten Versuche zeigten eine geringe Beschleunigung der Polymerisation. Nach 2½-stündiger Bestrahlung war die tiefgekühlte Probe bräunlich geworden, bei 0° erschien neben der bräunlichen Farbe der Flüssigkeit ein schwacher Anflug eines festen Körpers, bei der zimmerwarmen Probe hatten sich in der Flüssigkeit braune Flocken ausgeschieden, die Gefässwandung war ausserdem von einem festen bräunlichen Anflug überzogen. Beim weiteren Aufbewahren unter den gleichen Bedingungen (aber ohne Bestrahlung) verhielten sich die Proben wie die nicht bestrahlten, die übrigens nach 2½ Stunden unverändert waren.

#### Abgase.

Die in den angewendeten Kühlern nicht kondensierbaren Gase wiesen keine konstante Zusammensetzung auf; sie enthielten

8,9 bis	9,75%	Acetylen
0,0 „	0,7%	Äthylen
0,9 „	1,5%	Benzol
0,5 „	3,6%	Methan
86,2 „	88,7%	Wasserstoff
Spuren		Kohlenoxyd.

Die Abgase wurden verbrannt, sie brannten mit stark leuchtender, nicht russender Flamme.

#### Anhang: Zersetzung von Terpentinöl.

In gleicher Weise wie das Benzol wurde auch Terpentinöl zersetzt und die gebildeten flüchtigen Produkte auf Diacetylen geprüft. Die Bildung des Diacetylen war erkennbar; in reinem Zustande konnte es nicht isoliert werden, da bei der geringen Ausbeute von 0,03% die Trennung von begleitenden Acetylenen Schwierigkeiten bot.

Die Apparatur war die im Vorstehenden erwähnte. Die Wasserzufuhr des Rückflusskühlers auf dem Zersetzungskolben wurde so reguliert, dass die Temperatur des abfliessenden Wassers 50° betrug. Das durch die Zersetzung gebildete Isopren konnte so aus dem Kolben entweichen, während das unzersetzte Terpentinöl zurückgehalten wurde. Die Zersetzung erfolgte durch einen Gleichstrom von 26 bis 30 Amp. bei 33 bis 45 Volt Spannung (Netzspannung 220 Volt). Im Tiefkühler erreichten wir Temperaturen von -38 bis -43°.

Das Terpentinöl des Handels wurde zunächst destilliert und der bei 154—158° übergehende Anteil zur Zersetzung verwendet. In fünf Versuchen verbrauchten wir ca. 4 kgr Terpentinöl, aus den Rückständen und aus den Kondensaten gewannen wir 2 kgr zurück, so dass ca. 2 kgr des Terpentinöls wirklich zersetzt wurden. Gesamtdauer der Zersetzungsversuche: 12 Stunden.

Im Zersetzungskolben schieden sich insgesamt 580 gr Kohle ab. Aus den Kondensaten der Wasserkühler liessen sich durch fraktionierte

Destillation 78 gr Isopren gewinnen. Durch den Tiefkühler wurden aus den Abgasen 190 cm<sup>3</sup> eines leichtbeweglichen, gelblichen Öls von starkem Geruch abgeschieden (ein Lösungsmittel war nicht hinzugefügt worden). Mit ammon. Silberlösung gab dieses Öl reichliche Mengen von gelbem Silbersalz, die gesammelt und auf Diacetylen verarbeitet wurden.

Wir zersetzten das Silbersalz mit Salzsäure, sammelten die gasförmigen Acetylene (600 cm<sup>3</sup>) nach dem Waschen mit Kalilauge über gesättigter Kochsalzlösung, trockneten sie und brachten sie in die Hochvakuumapparatur. Wir leiteten das Gas bei einem Druck von 10—15 mm Hg mehrmals durch ein auf -80° gekühltes U-Rohr und erhielten so ein wasserhelles, leicht bewegliches Kondensat (0,9 gr). Zu Beginn hatten sich Spuren weisser Kryställchen angesetzt, die sich dann rasch im flüssigen Kondensat lösten. Wir versuchten — allerdings erfolglos — durch fraktionierte Kondensation einen einheitlichen Körper abzutrennen.

Das Kondensat bestand zu ca. 60% aus Diacetylen C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (Mol.-Gew. = 50), zu ca. 15% aus einem schwerer flüchtigen, höheren Acetylen, vermutlich Pentin C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> (Mol.-Gew. = 68) und zu ca. 25% aus dem leichtflüchtigen Methyl-acetylen oder Propin C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (Mol.-Gew. = 40). Das reine Diacetylen besitzt bei -78° und bei 0° die Dampfdrucke von 1,6 bzw. 517,6 mm Hg. Die Dampftensionen einiger unserer Fraktionen betragen

	bei -80°	und bei 0°
No. 2	6,5 mm	489,4 mm Hg
„ 7	20,5 mm	575,4 mm „
„ 9	123,0 mm	—

Die erste von zehn verschiedenen Fraktionen zeigte ein Molekulargewicht von 52,2, drei mittlere ca. 50 und die letzte 39,3.

Fraktion	Substanz	Volumen	Druck	Temperatur
1	0,1138 gr	204,2 cm <sup>3</sup>	195,2 mm Hg	20,2°
5	0,0783 gr	205,4 cm <sup>3</sup>	138,0 mm „	19,5°
9	0,0704 gr	206,8 cm <sup>3</sup>	134,9 mm „	17,9°
10	0,0656 gr	196,1 cm <sup>3</sup>	154,6 mm „	18,5°

Fraktion							Mol.-Gew.	
							ber.	gef.
1	für	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (70%)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (20%)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (10%)			52,6	52,2
5	„	„ 60%	„ 15%	„ 25%			50,2	50,3
9	„	„ 60%	„ —	„ 40%			46,0	45,7
10	„	„ —	„ —	„ 100%			40,0	39,3

Von einigen Fraktionen wurden die gelben Silbersalze hergestellt und in diesen der Silbergehalt bestimmt; die niedrigen Werte 75,70—76,52 (reines  $C_4Ag_2$  enthält 81,81% Ag) bestätigen die Vermutungen über die Zusammensetzung des Gemisches.

Fraktion	Substanz	AgCl	für $C_4Ag_2 + C_5H_7Ag + C_3H_3Ag$			ber.	gef.
			% Ag	% Ag	% Ag	% Ag	% Ag
1	0,1138 gr	0,4579 gr	70%	20%	10%	76,40	75,70
5	0,0783 gr	0,3192 gr	60%	15%	25%	75,33	75,94
9	0,0704 gr	0,2956 gr	60%	—	40%	76,25	76,52

Die aufbewahrten Proben des unreinen Diacetylen polymerisierten sich zu einer festen schwarzbraunen Masse.

Die Abgase, welche unter den angeführten Bedingungen nicht kondensierbar waren, wurden verbrannt. Flamme stark leuchtend. Die Zusammensetzung der Gase wechselte in folgenden Grenzen:

8,2 bis	8,9%	Acetylen
9,3	„	11,4% Äthylen
0,8	„	1,1% Benzol
17,2	„	19,8% Methan
59,7	„	64,2% Wasserstoff.

Winterthur, Chemisches Laboratorium des Technikums.

## Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac II. L'ammoniacation des mono-nitrophénols; formation d'ammoniacates supérieurs

par E. Briner et O. Agathon.

(7. IX. 27.)

Dans un article précédent<sup>1)</sup>, nous avons décrit sommairement les méthodes opératoires mises en oeuvre pour étudier les systèmes phénols-ammoniac, et relaté quelques-uns des premiers résultats obtenus. Dans la présente note, nous indiquerons, concernant l'ammoniacation des trois mono-nitrophénols, de nouveaux résultats caractérisant le comportement respectif de ces trois corps vis-à-vis de l'ammoniac. On

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 905 (1926); comme complément à la bibliographie déjà signalée, mentionnons les articles de *Ris* (B. **19**, 1752 (1886)) sur les réactions des nitrophénols avec l'ammoniac en vue de l'obtention des nitranilines, de *Fr. Reverdin* et *A. Röthlisberger*, sur l'existence de diverses combinaisons moléculaires des anisidines et phénétidines substituées avec l'ammoniac et les amines (voir notamment Helv. **5**, 300 (1922); **7**, 567 (1924) et **8**, 602 (1925)) et de *A. de Korczynski* sur les sels anormaux d'ammonium, J. chim. phys., **7**, 575 (1909).

verra en particulier que, à côté d'un mono-ammoniacate, l'ortho-nitro-phénol donne lieu de façon très nette à la formation d'un ammoniacate supérieur, le tri-ammoniacate. Cette constatation est importante pour le sujet, car elle montre qu'il n'y a pas que la monovalence ordinaire du groupe phénol qui agisse, mais aussi des affinités supplémentaires du genre de celles qui interviennent dans l'ammoniacation des sels inorganiques. Le terme d'ammoniacate par lequel nous avons désigné ces nouvelles combinaisons est ainsi parfaitement justifié, car *elles ressortissent au domaine* d'application des théories de la coordination et des valences résiduelles de *Werner*.

*Mode opératoire utilisé pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique.*

La polyammoniacation exigeant l'emploi de pressions d'ammoniac supérieures à la pression ordinaire, nous décrivons ici très brièvement<sup>1)</sup> le dispositif utilisé, qui diffère de celui signalé dans la précédente note. Il est schématisé dans la figure 1.

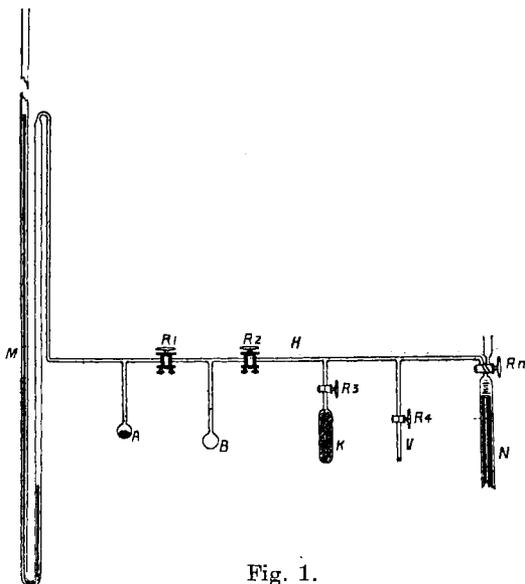


Fig. 1.

L'ampoule A à parois très épaisses, contenant la substance, est soudée au tube horizontal H, près du manomètre M. Les robinets R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont munis de pincettes de serrage empêchant les robinets de fuir lorsque la pression est notablement supérieure à la pression atmosphérique.

En B se trouve une ampoule également à parois épaisses, qui sert à la condensation de l'ammoniac introduit. Le tube à potasse K est soudé à H, à proximité de la burette graduée N. Les robinets correspondants R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ne sont pas munis de pincettes de serrage.

Le fonctionnement de l'appareil est très simple. Une fois les opérations préliminaires effectuées, on fait les premières déterminations jusqu'à la pression atmosphérique, comme il a été indiqué dans un précédent article. Puis, à partir de la pression atmo-

<sup>1)</sup> Pour plus de détails, voir la thèse de *O. Agathon*, Genève 1927.

sphérique, R<sub>1</sub> est fermé, on introduit un volume déterminé d'ammoniac par Rn que l'on condense au moyen d'un réfrigérant approprié (air liquide ou mélange éther-anhydride carbonique) dans B. On ferme R<sub>2</sub> et on laisse l'ammoniac se gazéifier, en réchauffant lentement B jusqu'à la température de A, puis on ouvre R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> étant toujours fermé, on attend l'établissement de l'équilibre et on ferme R<sub>1</sub>. On refroidit l'ampoule B, on ouvre R<sub>2</sub> et l'on recommence l'opération. Les prélèvements s'opèrent de façon analogue. Quelques petites précautions sont encore à prendre pour ne pas fausser les lectures par l'intervention du volume nuisible rempli d'ammoniac à différentes pressions. Pour les valeurs intermédiaires entre et au delà des paliers, l'équilibre s'établit instantanément; les paliers nécessitent un certain temps d'établissement de l'équilibre, fonction de la vitesse de réaction et d'absorption de l'ammoniac.

La méthode par prélèvements est plus sûre; l'équilibre s'établissant dans tous les cas plus rapidement; les causes d'erreur possibles (température extérieure, lenteur d'établissement de l'équilibre, etc.) exercent une action beaucoup moins marquée en sorte que les points d'inflexion, délimitant sur le graphique les paliers des combinaisons formées, sont plus nets.

### AMMONIACATION DE L'ORTHO-NITROPHÉNOL.

Dans la note précédente, nous avons exposé une première série de résultats numériques mettant en évidence la formation d'un mono-ammoniacate rouge-orangé. Nous donnons ci-après les résultats obtenus dans les mesures effectuées lors des additions ou prélèvements successifs d'ammoniac, tels qu'ils ont été réalisés au moyen du mode opératoire décrit plus haut.

Poids de l'ortho-nitrophénol mis en oeuvre. . . . . 0,160 gr.  
 Volume de NH<sub>3</sub> pour la formation du mono-ammoniacate à la température de l'expérience (20°) et à la pression atmosphérique moyenne (728 mm.) 26 cm<sup>3</sup>  
 Volume de NH<sub>3</sub> pour la formation du tri-ammoniacate dans les mêmes conditions, 26 + 52 = . . . . . 78 cm<sup>3</sup>

*Additions*

*Prélèvements*

Volume introduit cm <sup>3</sup>	Pression correspondante mm	Volume NH <sub>3</sub> rest. cm <sup>3</sup>	Pression correspondante mm
9,6	1,4	299,3	2527
16,2	1,5	260,3	1992
26	1,5	222,3	1631
36	140	181,9	1295
49,6	381	145,8	1010
69,2	729	136,1	890
81	788	113,2	820
89,2	757	101,3	756
99,6	748	90,3	756—758
116,6	849	64,2	740
149,9	1071	53,1	740
173	1253	35,1	355
199,9	1490	26,8	31
230,1	1786	23	1,6
249,3	1967	17	1,5
274,1	2230		
299,3	2527		

Ces chiffres ont servi à établir le graphique de la fig. 2.

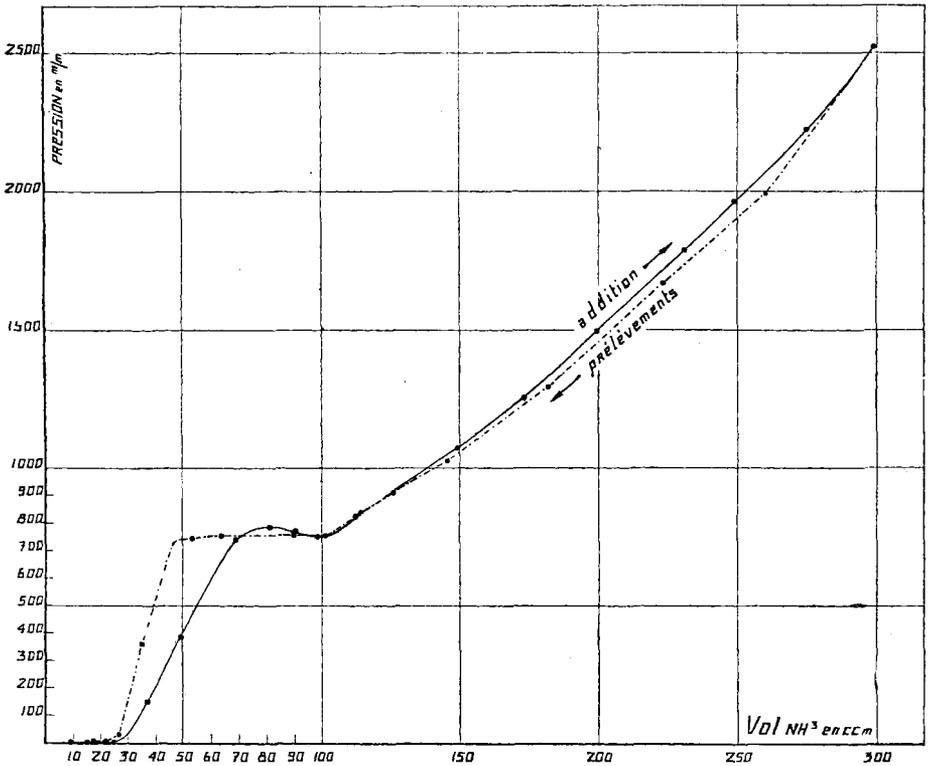


Fig. 2.

Ainsi que le montrent ces résultats, après la fin du palier de formation du mono-ammoniacate, la pression augmente linéairement en fonction du volume introduit. Comme cela s'est produit dans le cas du mono-ammoniacate, il se manifeste aussi un retard dans la formation de l'ammoniacate supérieur; la pression s'élève jusqu'à 788 mm. pour redescendre à des valeurs inférieures jalonnant une ligne palière caractéristique de l'absorption d'ammoniac. La coloration orange vif du mono-ammoniacate fait place progressivement, au fur et à mesure de l'introduction de l'ammoniac, à une coloration jaune citron. Mais l'établissement de l'équilibre est beaucoup moins rapide que pour le mono-ammoniacate, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que le gaz ammoniac atteint plus difficilement les petits cristaux de mono-ammoniacate et que les deux molécules d'ammoniac nécessaires à la formation de l'ammoniacate supérieur doivent être en quelque sorte comprimées afin de pouvoir pénétrer dans l'aggrégat moléculaire.

Après la fin du palier, la pression monte de nouveau régulièrement avec les nouvelles quantités d'ammoniac introduites. Poursuivie au-

dessus jusqu'à une pression de 2727 mm. de mercure, la courbe représentative montre par sa régularité, qu'il n'y a pas jusqu'à cette pression d'indice de la formation d'un ammoniacate encore supérieur. La pression n'étant plus alors très loin de la tension de vapeur de l'ammoniac, nous n'avons pas poussé au delà l'expérience, pour éviter la liquéfaction de l'ammoniac avec solubilisation dans l'ammoniac liquide de la phase solide.

Comme contrôle, nous avons opéré sur le même système en sens inverse, c'est-à-dire par prélèvements. En tenant compte des petites causes d'erreur possibles (notamment le volume nuisible de l'ammoniac intervenant dans la manoeuvre d'aspiration du dispositif mesureur) on voit que les deux courbes se superposent assez bien, dans les régions de non absorption.

Lors des prélèvements, le phénomène inverse de celui observé dans les additions se produit: au lieu des retards à la formation, caractérisés par des suppressions, nous avons constaté un retard à la décomposition, la pression tombant au-dessous de la valeur palière. Après un certain temps, une brusque décomposition du tri-ammoniacate s'est manifestée avec hausse de pression jusqu'à la valeur palière et réapparition du mono-ammoniacate orange; mais le retard est moins marqué, en sorte que la ligne palière mesure beaucoup mieux le volume d'ammoniac absorbé. Celui-ci équivaut à 51—52 cm<sup>3</sup> d'ammoniac, c'est-à-dire en le rapportant à l'ortho-nitrophénol mis en œuvre, à deux molécules d'ammoniac. On se trouve donc en présence d'un *tri-ammoniacate*.

Cette constatation présentant, pour le sujet, l'intérêt spécial déjà relevé plus haut, il y avait lieu de soumettre le phénomène à un contrôle analytique qui fut effectué comme suit:

L'ortho-nitrophénol a été traité à froid par un grand excès d'ammoniac liquide qui le dissout entièrement en donnant une solution orange. Cette dissolution, débarrassée par évaporation de l'ammoniac, donne le tri-ammoniacate sous forme de longues aiguilles jaune citron. On a dissous ensuite ces cristaux dans une solution de potasse caustique concentrée qui déplace l'ammoniac, lequel est recueilli dans de l'acide sulfurique titré. Les résultats ainsi obtenus ont été pour diverses analyses, 2,9, 2,88, 2,98, 2,7, 2,6, 3,1 molécules d'ammoniac pour une molécule d'ortho-nitrophénol. Etant donné les causes d'erreur possibles: présence d'un excès d'ammoniac non évaporé ou transformation par perte d'ammoniac d'une petite quantité de tri- en mono-ammoniacate, ces résultats confirment d'une façon satisfaisante la formation d'un tri-ammoniacate.

#### *Tensions de dissociation du tri-ammoniacate aux diverses températures.*

Cette tension a été déterminée à l'aide d'un manomètre à air comprimé formé par un tube capillaire contenant le mercure comme liquide manométrique. Ce tube est relié à une ampoule à parois suffisamment épaisses qui contient le tri-ammoniacate.

L'appareil est ensuite immergé dans une grande cuve thermostatique contenant de l'huile de vaseline pure. A 24°, la coloration orangée du mono-ammoniacate a fait son apparition, attestant la trans-

formation d'une partie du tri-ammoniacate en mono-. Au fur et à mesure de l'élévation de température et de l'accroissement de pression qui en est la conséquence, la coloration orangée envahit peu à peu toute la substance qui, à 100°, prend une teinte rouge vif. Nous n'avons pu dépasser la température de 101° avec notre appareil, car à ce point, l'ampoule a fait explosion sous l'effet de la pression qui était de l'ordre de grandeur de 22 atm.

Les chiffres enregistrés ont servi à établir la courbe de la figure 3.

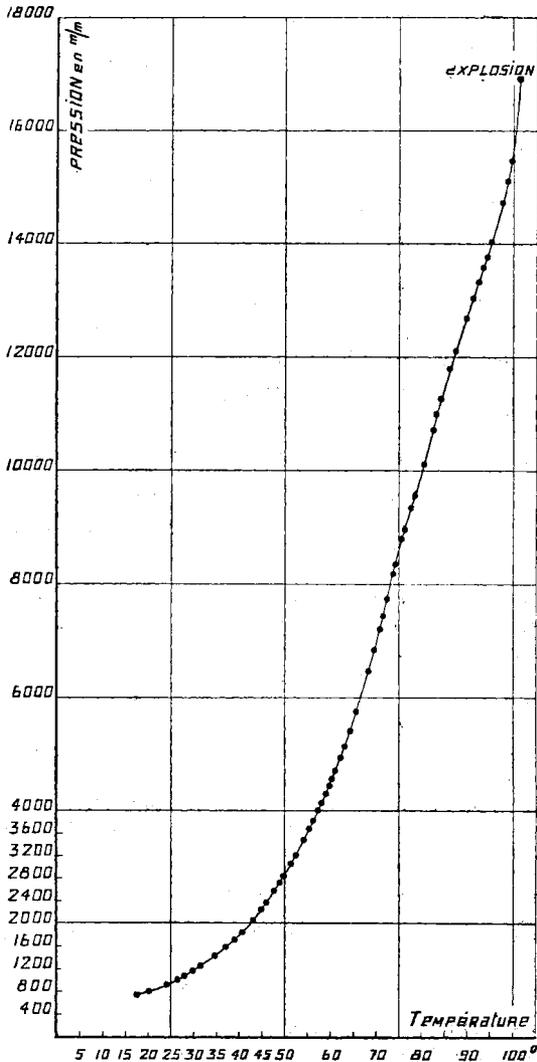


Fig. 3.

L'allure fortement ascendante de cette courbe provient des accroissements exceptionnellement élevés des tensions de dissociation avec l'augmentation de température. D'après la formule de *Clapeyron-Clausius*, telle qu'elle est applicable aux calculs des tensions de dissociation (voir note précédente), cette allure implique une tonalité thermique élevée pour la transformation du tri-ammoniacate en mono- ou vice versa. Effectivement le calcul conduit pour cette transformation à des tonalités thermiques de l'ordre de grandeur de 60 Cal. par molécule-gramme de nitrophénol transformé. Du point de vue expérimental, la mesure de ces tensions de dissociation exige donc des précautions particulières, si l'on veut réaliser la constance nécessaire de la température durant les essais. Ces précautions seront prises pour les mesures qui seront effectuées ultérieurement spécialement sur ce sujet et qui permettront de communiquer des résultats plus précis et non pas seulement un ordre de grandeur comme nous le faisons dans le présent mémoire.

AMMONIACATION DU MÉTA-NITROPHÉNOL.

*Essais jusqu'à la pression de 1200 mm.*

Poids de méta-nitrophénol . . . . . 0,071 gr.  
 Volume de NH<sub>3</sub> pour la formation d'un mono-ammoniacate, à la température de l'expérience (20°) et à la pression atmosphérique moyenne (727 mm.) 12,1 cm<sup>3</sup>

*Additions*

*Prélèvements*

Voulme de NH <sub>3</sub> introduit		Pression corresp.	Volume de NH <sub>3</sub> restant		Pression corresp.
cm <sup>3</sup>		mm	cm <sup>3</sup>		mm
0		1	86,9		1116
0,2		4	79,9		1028
2,7	Formation de l'ammoniacate	11 puis 9	70,9		910
		9	62,8		801
3,9		11 puis 10	57,6		728
8,3		41	52,8		659
11,3		144	47,2		578
17,6		288	43,6		524
25,9		454	38,2		438
36,8		591	33,2		356
48,2		734	27,0		254
58,2		1037	21,7		164
80,6		1250	16,7		75
97,9			14,4		35
			13,6		19
			13		11
			12,7		10
			9,5		12,3
			9,5		11,9
			9,5		11,2

Ces chiffres ont servi à construire le graphique de la fig. 4.

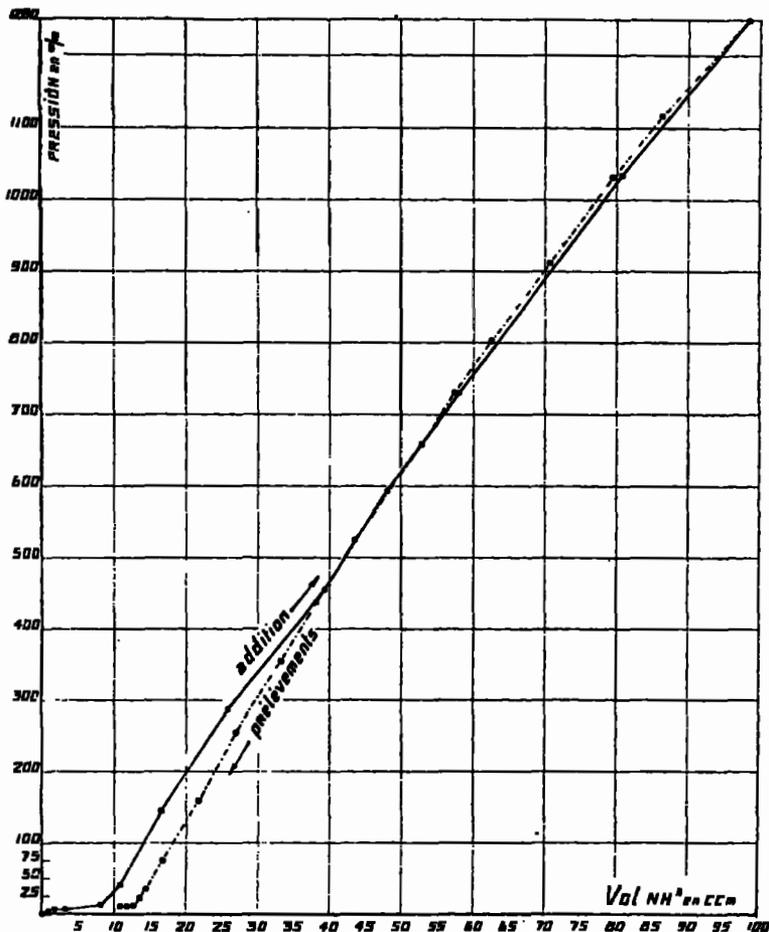


Fig. 4.

On voit qu'il s'est produit un ammoniacate qui, à 20°, possède une tension de dissociation de 10—12 mm. Cet ammoniacate se présente sous forme de cristaux rouge-orangé, mais d'une teinte un peu plus terne que celle du composé correspondant de l'ortho-nitrophénol. Son point de fusion est de 58° environ, en sorte que la seule chaleur dégagée par l'ammoniac suffit à provoquer un commencement de fusion. A noter comme différence avec l'ortho-nitrophénol que l'établissement de l'équilibre est beaucoup plus lent.

*Essai aux pressions supérieures à 1250 mm.*

Cet essai a été effectué en vue d'examiner si le méta-nitrophénol donne lieu à la formation d'ammoniacates supérieurs.

Poids de méta-nitrophénol mis en œuvre . . . . . 0,1335 gr.  
 Volume de NH<sub>3</sub> correspondant à la formation du mono-ammoniacate dans  
 les conditions de l'expérience (22° et 735 mm.) . . . . . 21,5 cm<sup>3</sup>.

*Additions*

Volume de NH <sub>3</sub> introduit cm <sup>3</sup>	Pression correspondante mm.
6,7	100
49,9	491
79,9	844
95,3	940
117,7	1114
145,3	1340
172,1	1610
195,3	1827
291,1	2072
245,3	2302

Ces résultats ont servi à construire le graphique de la fig. 5.

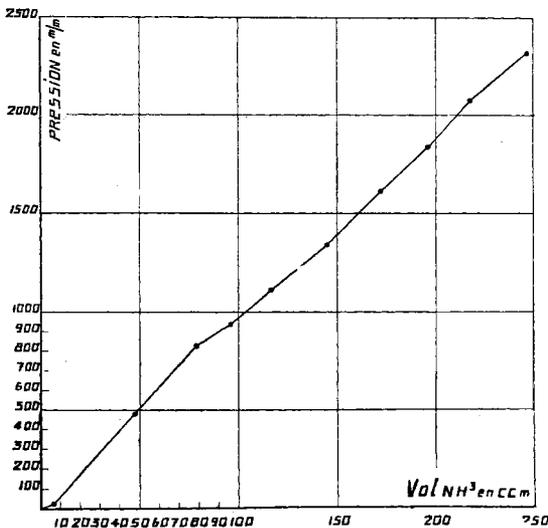


Fig. 5.

Comme on le voit par ces chiffres, il ne se forme pas d'ammoniacate supérieur au mono-. On remarque cependant un léger changement de direction à la hauteur de la pression de 800 mm.; mais il est trop peu marqué et trop près de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience pour que l'on puisse en tirer une indication certaine.

**AMMONIACATION DU PARA-NITROPHÉNOL.**

Ainsi que nous l'avons indiqué dans la première note, l'ammoniacation de ce corps se distingue de celle de l'ortho-nitrophénol en ce qu'elle est beaucoup plus lente. Cette circonstance nous a obligés à opérer à une température plus élevée (79°), pour accélérer l'établissement de l'équilibre.

*Mesures jusqu'à 500 mm.*

Poids de la substance . . . . . 0,1850 gr.  
 Volume de  $\text{NH}_3$  correspondant à la formation du mono-ammoniacate aux conditions de l'expérience . . . . . 30  $\text{cm}^3$ .

<i>Additions</i>		<i>Prélèvements</i>	
Volume de $\text{NH}_3$ introduit $\text{cm}^3$	Pression correspondante mm	Volume de $\text{NH}_3$ restant $\text{cm}^3$	Pression correspondante mm
8,0	5	36,2	220
1,6	5	30,1	56
2,2	5,5	27,5	56
4,2	9,5	26,1	56
6	10	24,5	56
9,2	41	21,7	56
15	54	17,5	56
18,3	65		
27,4	225		
32,5	282		
49,7	490		

Ces chiffres ont servi à établir le graphique de la fig. 6.

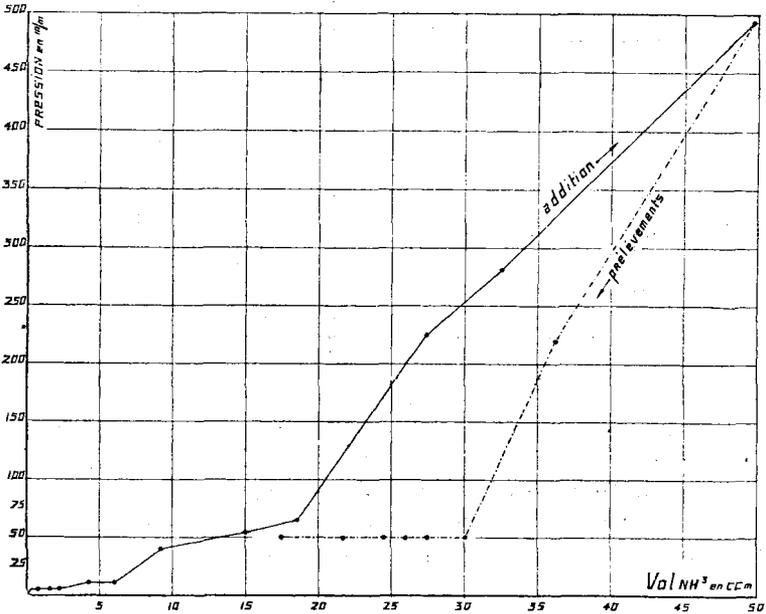


Fig. 6.

On note que, même à la température de  $79^{\circ}$ , par suite de la lenteur de l'ammoniacation, les additions successives ne donnent lieu à un palier que durant le commencement de l'absorption de l'ammoniac. En re-

vanche les prélèvements effectués après le maintien du système sous pression d'ammoniac ont donné lieu à un palier d'une longueur correspondant à la formation d'un mono-ammoniacate. Ce corps se présente sous forme d'aiguilles jaunes très fines qui ont tendance à s'agglomérer en un système très dur. Cette structure est à l'origine de la lenteur de l'ammoniacation, car l'ammoniacate formé superficiellement entrave la pénétration ultérieure de l'ammoniac.

*Mesures aux pressions supérieures à 500 mm.*

Ces mesures ont été effectuées en vue de la recherche d'ammoniacates supérieurs.  
 Poids du para-nitrophénol . . . . . 0,2020 gr  
 Volume de NH<sub>3</sub> correspondant à la formation d'un mono-ammoniacate 18,7 cm<sup>3</sup>.

*I. Additions*

*II. Prélèvements*

Volume de NH <sub>3</sub> introduit cm <sup>3</sup>	Pression correspondante mm	Volume de NH <sub>3</sub> restant cm <sup>3</sup>	Pression correspondante mm
19	110	248,6	2237
50	456	213	1860
68	657	163,6	1360
87,4	798	132,2	1106
100	902	116,6	994
150	1270	104	918
173,6	1501	93,6	856
200	1726	84,8	804
223,2	1964	73	742
248,6	2237	62,2	572
		53,4	430
		47,4	308
		38 Di-ammoniacate?	119—110
		32 0, puis après détente	110
		30,9	110
		24,5	110
		18,4 Mono-ammoniacate	2

La courbe tracée sur les additions présente quelques irrégularités mais pas assez marquées pour révéler nettement une absorption caractéristique de la formation d'un ammoniacate. Mais aux prélèvements, après que la pression fut retombée à 0 mm., une brusque détente s'est produite, correspondant à un volume d'ammoniac restant de 32 cm<sup>3</sup>. On peut s'expliquer cette allure en admettant la formation d'un ammoniacate supérieur qui serait un di-ammoniacate à en juger par le volume d'ammoniac dégagé lors des prélèvements, ce volume correspondant approximativement à une molécule d'ammoniac pour la quantité de para-nitrophénol mis en œuvre.

RÉSUMÉ.

L'ortho-nitrophénol donne lieu à la formation d'un mono-ammoniacate rouge et à celle d'un tri-ammoniacate jaune; le méta-nitrophénol à celle d'un mono-ammoniacate rouge; le para-nitrophénol à

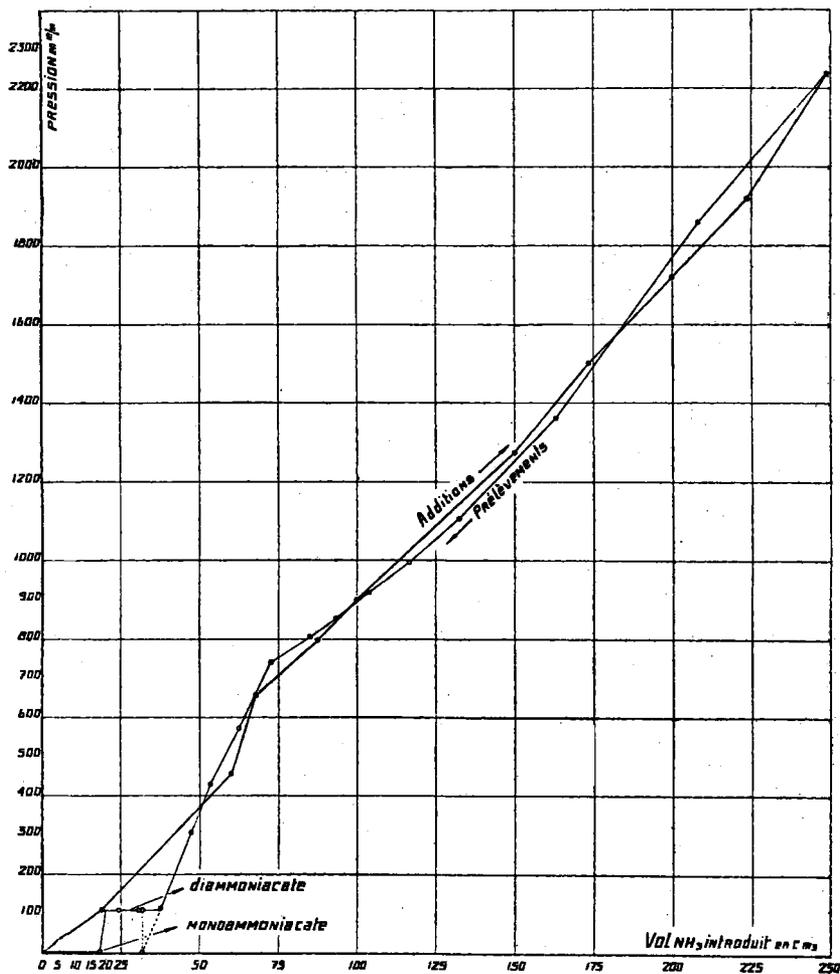


Fig. 7.

celle d'un mono-ammoniacate jaune et, d'une façon moins certaine, à celle d'un di-ammoniacate.

Ces différences dans le comportement des trois nitro-phénols vis-à-vis de l'ammoniac pourront sans doute être retenues par les auteurs qui s'occupent de l'établissement des structures réelles des isomères mono-substitués du phénol<sup>1)</sup>.

Laboratoire de Chimie techn. et théor. de l'Université de Genève,  
Juillet 1927.

<sup>1)</sup> Par exemple selon le modèle de la molécule de benzène qu'il a proposé (V. Henri, Structure des molécules, p. 117, Paris 1925) V. Henri indique que les dérivés para doivent occuper une place à part, prévision confirmée notamment par leurs bandes d'absorptions et leurs données thermo-chimiques.

## Versuche über den Entwicklungsprozess von Halogensilber-Gelatine-Emulsionen

von Friedrich Bürki.

(7. IX. 27.)

Der Prozess der Entwicklung des latenten Lichtbildes ist in den letzten Jahren von zahlreichen Forschern zum Gegenstand wertvoller Untersuchungen gemacht worden<sup>1)</sup>, nachdem *Wilh. Ostwald* und *K. Schaum* in ihrer Übersättigungstheorie eine allgemeine Grundlage zu seiner Erklärung geschaffen haben<sup>2)</sup>, die bis heute von den meisten Photochemikern angenommen worden ist.

Dabei ist zu unterscheiden zwischen „chemischer“ und „physikalischer“ Entwicklung; von praktischer Bedeutung ist nur die erstere, während für die Theorie des latenten Bildes die physikalische Entwicklung sehr wertvolle Aufschlüsse bietet.

Die chemischen Entwickler bestehen in den meisten Fällen, wenn wir vom Eisenoxalat-Entwickler absehen, aus drei verschiedenen Bestandteilen, zunächst der eigentlichen Entwicklungssubstanz, dann einem Konservierungsmittel, meist Natriumsulfit, und einem Alkali, meist Soda, Pottasche oder Natriumhydroxyd. Am Entwicklungsprozess beteiligen sich alle drei Komponenten, was seine Untersuchung erschwert. Es wäre wertvoll, eine Substanz zu haben, die allein und ohne weitere Zusätze entwickelt.

Vor einigen Jahren hatte ich beobachtet, dass eine wässrige Lösung von Natriumhydrosulfit Bilder auf Bromsilberpapier hervorruft, ohne dass ich damals Gelegenheit hatte, genauere Untersuchungen anzustellen. Als erster scheint sich *A. Steigmann* mit der Entwicklung durch Hydrosulfit befasst zu haben<sup>3)</sup>.

Meine Versuche wurden so ausgeführt, dass eine photographische Platte bzw. ein Stück lichtempfindliches Papier hinter einem Graukeil-Sensitometer nach *Eder-Hecht* belichtet wurde, und zwar im Normalfall mit einer Hefnerkerze im Abstand ein Meter während einer Minute. Die Platte wurde dann in Streifen geschnitten und in Hydrosulfitlösungen verschiedener Konzentration entwickelt.

Bereits eine Lösung von 0,1% Gehalt erwies sich als fähig, ein Bild hervorzurufen, wobei allerdings bereits eine Tendenz zur Schleierbildung unverkennbar ist. Die Skala des Sensitometers war bis 40° sichtbar.

<sup>1)</sup> *M. Volmer*, Z. wiss. Phot. **20**, 189 (1921) und Phot. Korr. **1921**, 266; *S. E. Shepard*, Phot. Korr. **1922**, 76; vergl. ferner *Lüppo-Cramer*, Grundlagen der phot. Negativverfahren, Halle 1927.

<sup>2)</sup> *J. M. Eder*, Photochemie, Halle 1906, S. 253.

<sup>3)</sup> *A. Steigmann*, Phot. Ind. **1921**, 379–382.

Eine Hydrosulfit-Lösung von 1% entwickelt wesentlich rascher, aber die Schleierbildung ist schon sehr ausgeprägt. Das brauchbare Bild geht gleichfalls bis 40° *Eder-Hecht*.

Eine 5-proz. Lösung lässt noch Grad 48 erkennen, eine Lösung von 10% gleichfalls, aber in beiden Fällen wird das Bild von einem starken Schleier überlagert.

Es sei dabei erwähnt, dass alle vier Streifen solange entwickelt wurden, bis die Anzeichen totaler Schwärzung auftraten, indem nur so vergleichbare Verhältnisse geschaffen werden konnten.

Diese Versuche wurden mit verschiedenen Plattensorten wiederholt, ohne dass sich dabei neue Gesichtspunkte ergeben hätten, ausser dass die Schleierbildung sich um so ausgeprägter äusserte, je empfindlicher die Platte, je gereifter also die Emulsion war.

Versuche mit Natriumhydrosulfit verschiedenen Alters liessen jedoch erkennen, dass die Tendenz zur gleichmässigen Schwärzung mit dem Alter des Präparats zunimmt. Wegen der Unsicherheit, die dadurch meinen Ergebnissen eventuell anhaften könnte, beschloss ich, das Kondensationsprodukt von Hydrosulfit mit Formaldehyd, im Handel als Rongalit bekannt, meinen weiteren Versuchen zugrunde zu legen. (Das Produkt wurde mir in verdankenswerter Weise von der *Gesellschaft für Chemische Industrie*, Basel, zur Verfügung gestellt.)

Das überraschende Resultat war, dass eine Lösung von Rongalit durchaus keine Entwicklungsfähigkeit aufwies, selbst nach halbstündiger Einwirkung in 10-proz. Lösung. Gleichwohl konnte nachher mit einem organischen Entwickler ein Bild hervorgerufen werden.

Es lag nun die Annahme nahe, dass der im Rongalit enthaltene Formaldehyd dieses Verhalten bedinge, ist doch von *A. Meisling*<sup>1)</sup> nachgewiesen worden, dass bei der Belichtung von Gelatine Formaldehyd abgespalten wird.

Zur Klärung dieser Frage wurde eine Platte 9×12 in der eingangs erwähnten Weise unter dem *Eder-Hecht*-Graukeil belichtet und darauf in drei Streifen geschnitten.

Der erste wurde während 5 Minuten in einer 5-proz. Lösung von Formaldehyd gebadet und in 5-proz. Hydrosulfitlösung entwickelt. Die Entwicklung erfolgte sehr rasch unter völliger Verschleierung.

Der zweite Streifen wurde nach demselben Vorbild in einem Brenzcatechin-Pottasche-Entwickler, der sonst langsam und schleierfrei arbeitet, weiterbehandelt. Auch hier trat die Hervorrufung sehr rasch und unter starker Allgemeinschwärzung ein.

Der dritte Streifen wurde zur Kontrolle, statt in der Formaldehydlösung, in destilliertem Wasser während 5 Minuten gebadet und dann in 5-proz. Hydrosulfitlösung entwickelt, wobei er sich ganz normal verhielt; wiederum war bis zum Skalengrad 48 die Schwärzung wohlabgestuft sichtbar.

<sup>1)</sup> *A. Meisling*, *Eders Jahrbuch* f. 1910, S. 437, und 1919–1920, S. 464.

Wir kommen also zum Resultat, dass Natriumhydrosulfit Entwicklungsvermögen zeigt, Formaldehyd beschleunigend auf die Entwicklung einwirkt, während die Vereinigung dieser beiden Verbindungen, der Rongalit, weder entwickelt, noch schleierbildend wirkt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich auf die Möglichkeit einer anderweitigen photographischen Verwendbarkeit des Rongalits schliessen. Wie erwähnt, enthalten die organischen Entwickler stets ein Konservierungsmittel, meist Natriumsulfit. Von verschiedenen Seiten ist bereits versucht worden, das wenig haltbare Sulfit durch stabilere Verbindungen zu ersetzen, etwa durch Kaliummetabisulfit<sup>1)</sup>. Vielleicht, dass ein solcher Ersatz durch Rongalit möglich wäre; meine Untersuchungen in dieser Richtung sind indessen noch nicht abgeschlossen.

#### *Versuche über die physikalische Entwicklung.*

Für die Theorie des Entwicklungsvorganges ist seit langem die physikalische Entwicklung als wichtig erkannt worden<sup>2)</sup>. Sie beruht darauf, dass die belichtete Platte in eine Lösung getaucht wird, die Silber enthält. Dieses schlägt sich dann an den Belichtungskeimen nieder, gleichgültig, ob die Platte vorher schon fixiert worden ist oder nicht, wenn nur die Belichtungskeime nicht zerstört sind.

Nun wirken aber die verschiedenen Fixiermittel ganz verschieden ein auf diese Keime, die in ihrer Gesamtheit Träger des latenten Bildes sind. Bereits *Eder* hat nachgewiesen, dass Kaliumcyanidlösung (5%) den grössten Teil des Keimmaterials zerstört, während Ammoniak und Natriumthiosulfat noch entwickelbare Bildüberreste stehen lassen.

Bekanntlich ist nun auch Ammoniumrhodanid ein Lösungsmittel für Silberbromid; um zu untersuchen, wie es sich in bezug auf das latente Bild verhält, wurde eine 9×12-Platte hinter dem Graukeil exponiert, dann halbiert, die eine Hälfte in 30-proz. Thiosulfatlösung, die andere in 20-proz. Ammoniumrhodanidlösung fixiert; nach kurzem Waschen kamen beide Streifen in denselben physikalischen Entwickler. Auf dem mit Thiosulfat ausfixierten Streifen liess sich die Schwärzung verfolgen bis zum 68. Skalengrad, während der mit Ammoniumrhodanid fixierte Streifen kein Bild entstehen liess. Es zerstört also das Ammoniumrhodanid das latente Lichtbild.

Darauf versuchte ich, die Wirkung von Desensibilisatoren<sup>3)</sup> auf das latente Bild festzustellen. Eine wie oben belichtete Platte wurde während einer Minute in ein Pinacryptolgrün-Vorbad 1:5000 gelegt, ausfixiert und physikalisch entwickelt. Die Entwicklung war hier zwar möglich, aber sie erfolgte sehr langsam und lieferte ein sehr dünnes Bild, so dass auch in diesem Falle eine teilweise Zerstörung der Belichtungskeime eingetreten sein muss.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.

<sup>1)</sup> *R. Renger-Patzsch*, Phot. Rundschau 1917, 358–359; vergl. auch dessen Buch „Technik der Entwicklung“, Berlin 1921.

<sup>2)</sup> *Lüppo-Cramer*, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1921, S. 44.

<sup>3)</sup> *Lüppo-Cramer*, „Negativ-Entwicklung bei hellem Lichte“, Leipzig 1921.

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1927.**

---

**Mars.**

41. *Beck (Gottfried)*. Analogieen der Gasgesetze beim festen Zustand der Materie (Elektronengasgesetze). Ittigen (Bern). — Z. anorg. Ch. **161**, 76
42. *Beck (Gottfried)*. Zur Kenntnis der Vanadate und ihrer Ammoniakate. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
43. *Brennecke (Ernst)*. Synthese des 6-3'-Dimethoxy-2'-oxyflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
44. *Chuit (P.)*, *Boelsing (F.)*, *Hausser (J.)* et *Malet (G.)*. Recherches dans la série de l'acide undécyclénique et de ses homologues. Genève. Lab. de la maison Chuit, Naef & Cie., M. Naef & Cie. successeurs. — Helv. **10**, 113.
45. *Chuit (P.)*, *Boelsing (F.)*, *Hausser (J.)* et *Malet (G.)*. Sur quelques acides polyméthylène-dicarboniques monométhylés et quelques-uns de leurs dérivés. Genève. Lab. de la maison Chuit, Naef & Cie., M. Naef & Cie. successeurs. — Helv. **10**, 167.
46. *Crasemann (Edgar)*. Einleitende Untersuchungen über die Konservierung und den Futterwert von Obsttrestern. — Landw. Jahrb. der Schweiz **40**, 914.
47. *Delachaux (Louis)*. Formation des sulfures de phosphore à partir de l'hydrogène phosphoré. Lausanne. Lab. de ch. minérale et industrielle. — Helv. **10**, 195.
48. *Eder (R.)*. Über eine neue Bestimmungsmethode des Morphins im Opium (Benzolmethode). Zürich. Techn. Hochschule. — Festschrift A. Tschirch 392.
49. *Escher (Kaspar)*. Beitrag zur Konfiguration der Aminosäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
50. *Feilkecht (W.)*. Über das Verhalten von schwerlöslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 140.
51. *Fichter (Fr.)* und *Senti (Rudolph)*. Die elektrochemische Oxydation der Hydrozimsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Festschrift A. Tschirch 410.
52. *Fichter (Fr.)* und *Tschudin (W. Fr.)*. Zur quantitativen Bestimmung von Bromaten neben Chloraten. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 267.
53. *Fierz-David (Hans Eduard)*. Über die Anthrachinon-sulfosäuren. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 197.
54. *Forster (R.)*. Struktur von kolloidalem SnO<sub>2</sub>. Zürich. Physik. Inst. der Techn. Hochschule. — Physikal. Z. **28**, 151.
55. *Gfeller (Hans)*. Über das Leichenwachs. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
56. *Goudet (Henry)* et *Schenker (Fritz)*. Recherches sur quelques dérivés du propylène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **10**, 132.
57. *Gränacher (Ch.)* und *Mahler (M.)*. Über Glyoxalone und Glyoxalidone als Anhydridformen von Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 246.
58. *Karrer (P.)* und *Freuler (R.)*. Die enzymatische Spaltung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerinphosphorsäuren. Zürich. Univ. — Festschrift A. Tschirch 421.

59. Keller (Franz). Vegetationsversuche mit verschiedenen Phosphorsäuredüngemitteln. Liebefeld-Bern. — Landw. Jahrb. der Schweiz. **40**, 863.
60. Koester (W.) und Müller (F.). Über die Löslichkeit des Siliciums in Aluminium. Thun. — Z. Metallkunde **19**, 52.
61. Kohlschütter (V.). Über den Bleibaum. Bern. — Festschrift A. Tschirch 425.
62. Martinoli (Siro). Analisi di un miscuglio di olio di oliva e di olio d'arachido. Donzio. — Pharm. Acta Helv. **2**, 15, 30, 54.
63. Pictet (Amé) et Salzmann (Rachel). Sur la dépolymérisation complète de l'amidon. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 276.
64. Pictet (Amé) et Vogel (Hans). Sur le mélibiose de synthèse. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 280.
65. Pincussen (Ludwig). Über Veränderungen des Kationengehalts der Organe unter Belichtung und im Höhenklima. Davos. Inst. für Hochgebirgsphysiologie. — Bioch. Z. **182**, 359.
66. Rinderspacher (Max). Elektrochemische Oxydation einiger Benzol- und Phenolhomologen. Diss. Basel (Prof. Fichter).
67. Rosenthaler (L.). Kleine chemische Mitteilungen. Die Chloralkreaktion des Anilins. Zur Oxydation der Zimtsäure. Bern. — Arch. Pharm. **265**, 109.
68. Rosenthaler (L.). Versuche mit Senfölen. Bern. — Arch. Pharm. **265**, 111.
69. Ruggli (Paul) und Jenny (Alfred). Über Derivate des Acenaphtens. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **10**, 228.
70. Ruzicka (L.) und Caputo (E.). Über die Konstitution des Eudesmols. Zürich. Org.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — A. **453**, 62.
71. Schaefer (Hugo H.). Beiträge zur Kenntnis des Stocklacks. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
72. Schönenberger (Felix). Versuche über die Einwirkung von reinem und kohlenensäurehaltigem Wasser auf Zement. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
73. Schranz (F.). La recherche des laits malades dans la pratique. Genève. Laiteries réunies. — Le Lait **7**, 303.
74. Treadwell (W. D.) und Zürcher (M.). Über die Elektrotitration von Platinmetallen. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 281.
75. Truninger (E.). Wiesendüngungsversuche. Liebefeld-Bern. — Landw. Jahrb. der Schweiz **40**, 783.
76. Tsakalotos (A. E.). Beiträge zur Kenntnis der roten und blauen Farbstoffe der Blüten und Früchte. Bern. Univ. — Festschrift A. Tschirch 291.
77. Tschudin (Fritz). Versuche zur quantitativen Bestimmung von Bromat neben Chlorat. Diss. Basel (Prof. Fichter).
78. Waser (E.) und Fauser (H.). Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 262.
79. Wenger (P.) et Rogovine (E.). A propos de la séparation du fer, chrome, nickel, manganèse, tungstène et silicium. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **10**, 242.
80. Wenger (P.) et Rogovine (E.). A propos de l'analyse de la cassitérite. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **10**, 244.

#### Avril.

81. Agathon (Ochine Y. K.). Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique. Recherches sur la formation d'ammoniacates organiques à partir des phénols. Thèse. Genève (Prof. Briner).
82. Bamberger (Eug.). Additionsprodukte aus 2,4-Dimethyl-chinol und Anilin. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. **60**, 977.

83. *Bernoulli (August L.)* und *Goar (Alexander St.)*. Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole. Basel. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — R. **46**, 192.
  84. *Berthoud (A.)* et *Béraneck (Jean)*. Photochimie des halogènes. Addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **24**, 213.
  85. *Dhéré (Charles)*. Die Elektrodialyse in der Biochemie. Freiburg. — Koll. Z. **41**, 243, 315.
  86. *Duboux (M.)* et *Frommelt (J.)*. Détermination de la deuxième constante de dissociation de quelques acides bibasiques. Lausanne. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **24**, 245.
  87. *Eder (E.)* und *Märki (H.)*. Über die Morphinbestimmung im Opium. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta. Helv. **2**, 21, 40, 70.
  88. *Fellenberg (Th. von)*. Untersuchungen über den Jodstoffwechsel. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 108.
  89. *Heizmann (Emil)*. Beitrag zur Kenntnis der Garnschädigung im Anilinschwarzprozess und Versuche zu deren Behebung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
  90. *Jenny (Alfred)*. Studien in der Acenaphtenreihe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
  91. *Johner (Hans Wolfgang)*. Über die Konstitution der verschiedenen Polymerisationsprodukte des Formaldehyds. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
  92. *Menczel (Simon)*. Untersuchungen über die Absorptionsspektren von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Henri).
  93. *Müller (Wilhelm)*. Kreatininbestimmung in Bouillon-Präparaten. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 112.
  94. *Nachmann (Marcel)*. Eine neue Eisenbestimmungsmethode mit Hilfe von Phosphorsäureestern. Diss. Bern. (Dr. Zetzsche).
  95. *Obrist (Werner)*. Untersuchungen über Homologe des Novocains und offenkettigen Tropins. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
  96. *Ott (E.)*. Zur Frage der Reinigung von Ammoniakabwässern. Zürich. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 75.
  97. *Posternak (Swigel)* et *Posternak (Théodore)*. Préparation des polypeptides contenant les noyaux phosphoré et ferrique de l'ovovitelline. Genève. — C. r. **184**, 909.
  98. *Rosenthaler (L.)*. Mikrochemische Charakterisierung ätherischer Öle. Reaktionen des Wintergrünöls. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **2**, 75.
  99. *Rosenthaler (L.)*. Der angebliche Blausäuregehalt der Frangularinde. Bern. — Pharm. Acta Helv. **2**, 83.
  100. *Rosenthaler (L.)*. Reineckes Salz als mikrochemisches Alkaloid-Reagens. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Arch. Pharm. **265**, 319.
  101. *Suter (Alfred)*. Synthèses dans la série de la quinine. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
  102. *Tschirch (A.)*. Auf dem Wege zu den Protoretinen. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Arch. Pharm. **265**, 347.
  103. *Zollikofer (H.)*. Neuerungen auf dem Gebiete der Gasreinigung. Zürich. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 78. A. P.
-

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Leim und Gelatine, von Dr. *E. Sauer*, mit 40 Abbild., Sonderabdr. aus der Kolloidchemischen Technologie, herausg. v. Dr. *Raph. Ed. Liesegang*. Dresden und Leipzig, Verlag v. Theodor Steinkopff 1927. Geh. M. 3.—.

Wirtschaftshefte der Frankfurter Zeitung, No. 2. Elektrizität. Sommer 1927.

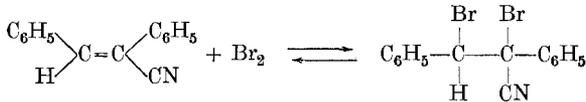
Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Erste Abteilung: Medizinisch-hygienische Bakteriologie und tierische Parasitenkunde. Originale in Verbindg. mit Prof. Dr. *R. Abel*, Prof. Dr. *M. Braun* und Prof. Dr. *R. Pfeiffer* herausgeg. v. Prof. Dr. *O. Uhlworm*, Präs. Dr. *A. Weber* und Prof. Dr. *E. Gildemeister*. 103. Band, Heft 1/3. Verlag Gustav Fischer, Jena. 1927.

---

### Erratum.

Helv. **10**, 400, Zeile 24 v. oben, lies: *ätherunlösliche* Rückstand.

Helv. **10**, 417. (Mémoire *A. Berthoud* et *G. Nicolet*). Remplacer l'équation chimique par la suivante:



## Die Konstitution der Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde<sup>1)</sup>. VIII. Mitteilung über Oxycarbonylverbindungen

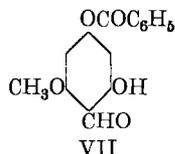
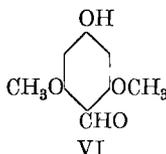
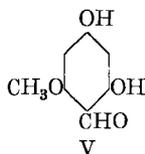
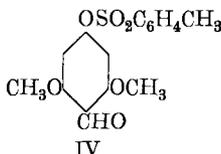
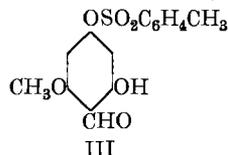
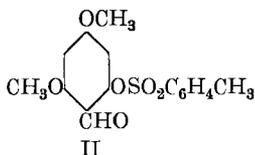
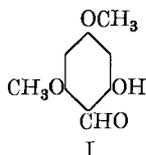
von P. Karrer und A. Helfenstein.

(15. IX. 27.)

Während ein Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd schon vor langer Zeit durch *Herzig* und *Wenzel* aufgefunden wurde<sup>2)</sup>, ist die Darstellung der isomeren Verbindung erst kürzlich geglückt<sup>3)</sup>. Da der früher bekannte Aldehyd synthetischen Zwecken, in neuerer Zeit z. B. zum Aufbau von Anthocyanidinen, diente, war es erwünscht, die Konstitution dieser beiden isomeren Aldehyde einwandfrei zu ermitteln.

Dies ist uns auf folgende Weise gelungen.

Der bisher einzige bekannte Phloroglucin-dimethyläther-aldehyd vom Smp. 70°, den *J. Herzig* und *F. Wenzel* dargestellt haben<sup>4)</sup>, besitzt bestimmt die Konstitution I, da er sich in Pyryliumverbindungen<sup>5)</sup> und 5,7-dimethoxylierte Anthocyanidine<sup>6)</sup> überführen lässt und ausserdem die für ortho-Oxyaldehyde dieser Reihe charakteristische braunrote Eisenchloridreaktion gibt.



Wir haben ihn mittels Toluolsulfochlorid und Pyridin in einen Toluolsulfo-ester II übergeführt, der schön krystallisiert und bei 144° schmilzt.

Andererseits ist es uns gelungen, aus dem *Herzig*'schen Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd in guter Ausbeute einen Monotoluolsulfo-

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung vergl. *Helv.* **10**, 374 (1927).

<sup>2)</sup> *M.* **24**, 860 (1903).

<sup>3)</sup> *P. Karrer* und *A. Bloch*, *Helv.* **10**, 374 (1927).

<sup>4)</sup> *M.* **24**, 861 (1903).

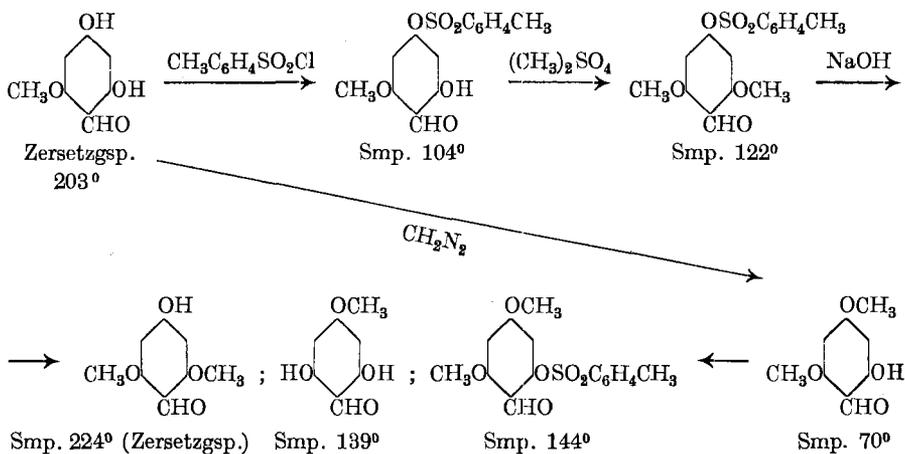
<sup>5)</sup> *Gino Carrara* und *Ernst Cohn*, *G.* **56**, 134 (1926).

<sup>6)</sup> *Elisabeth Stewart Gatewood* und *Robert Robinson*, *Soc.* **1926**, 1959 ff.

ester darzustellen, welcher sich zu einem Phloroglucin-dimethyläther-aldehyd-toluolsulfoester weiter methylieren liess, der von der Verbindung II völlig verschieden ist. Es muss ihm daher die Konstitutionsformel IV, dem Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd-toluolsulfoester die Formel III und dem *Herzig'schen* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd die Struktur V zukommen. Die Vermutung von *Pratt* und *R. Robinson*<sup>1)</sup>, dass der *Herzig'sche* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd der 2,4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd sei, ist also zutreffend, und dem iso-Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd von *Karrer* und *Bloch*<sup>2)</sup> fällt die Konstitution des 2,6-Dioxy-4-methoxy-benzaldehyds zu.

Aus dem 2,6-Dimethoxy-4-oxybenzaldehyd-toluolsulfoester IV gelang es ohne jede Schwierigkeiten, durch Verseifen den neuen 2,6-Dimethoxy-4-oxybenzaldehyd VI in reinem Zustand zu fassen. Die Verbindung schmilzt viel höher (224°) als das schon lange bekannte Isomere I, ist auch in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich, krystallisiert in Prismen und Platten und zeigt, im Gegensatz zu I, keine braunrote Eisenchloridreaktion. Seine Lösung nimmt auf Zusatz von etwas Eisensalz einen hellgelblichen Farbton an. Das Ausbleiben der braunroten Eisenchloridreaktion ist darauf zurückzuführen, dass beide zur Aldehydgruppe ortho-ständigen Hydroxyle methyliert sind.

Über die zwischen den vorerwähnten Stoffen bestehenden genetischen Zusammenhänge orientiert folgende Übersicht:



Des weiteren beschreiben wir die partielle Benzoylierung des *Herzig'schen* Phloroglucin-monomethyläther-aldehyds, die zum 2-Oxy-4-benzoyloxy-6-methoxy-benzaldehyd VII führte.

1) Soc. **125**, 188 (1924).

2) l. c.

### Experimentelles.

#### 2-Oxy-4-(toluolsulfonyl-oxy)-6-methoxy-benzaldehyd (Formel III).

5 gr Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd (von *Herzig*, Smp. 203°) wurden in 20 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin gelöst; hierzu fügte man eine Auflösung von 6 gr p-Toluolsulfochlorid in 40 cm<sup>3</sup> Chloroform und erwärmte die Flüssigkeit 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten gossen wir sie in 40 cm<sup>3</sup> verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) und schüttelten mit Äther aus; es ist zweckmässig, ausserdem etwas Chloroform zuzusetzen, da sonst das Ausschütteln zu lange dauert. Die Äther-chloroformauszüge werden mehrmals mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, hierauf mehrmals mit 1-proz. wässriger Natronlauge. Diese Natronlaugeextrakte säuerten wir jeweils sofort an und entzogen ihnen das in Freiheit gesetzte Phenol mit Äther. Der Äther hinterliess nach dem Verdunsten eine krystalline Masse. Sie wurde in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte nicht in Reaktion getretener Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd aus. Nachdem wir diesen abgetrennt hatten, verdampften wir die Mutterlauge vollständig und krystallisierten den Rückstand aus Alkohol um. So erhielten wir den 2-Oxy-4-(toluolsulfonyl-oxy)-6-methoxy-benzaldehyd in rein weissen Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 104° schmolzen. Ausbeute 2,7 gr. Die Verbindung gibt tiefrotbraune Eisenchloridreaktion.

C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> S	Ber. C 55,86	H 4,38%
	Gef. „ 55,61	„ 4,58%

Bei einem zweiten Versuch wurde das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Rohprodukt sofort aus Alkohol umkrystallisiert und die gleiche Ausbeute erhalten. Auch aus Ligroin lässt sich der Körper leicht umkrystallisieren.

#### 2,6-Dimethoxy-4-(toluolsulfonyl-oxy)-benzaldehyd (Formel IV).

2,7 gr der vorbeschriebenen gepulverten Verbindung wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und 9 gr Dimethylsulfat hinzugefügt. Unter starkem Rühren mit der Turbine fügten wir im Laufe einer Stunde 3,7 gr in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöste Natronlauge (äquivalente Menge für das Dimethylsulfat) tropfenweise hinzu. Die Lösung enthielt immer einen krystallinen Niederschlag, da der Dimethyläther bereits auszufallen begann, als noch nicht aller Monomethyläther in Lösung war. Nach dem Eintragen der gesamten Natronlauge wurde noch eine Viertelstunde weitergerührt, dann das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Es war schon fast reiner 2,6-Dimethoxy-4-(toluolsulfonyl-oxy)-benzaldehyd. Wir krystallisierten ihn aus Methylalkohol um, aus welchem er in dicken, wasserklaren Platten herauskommt, die von 118° an sintern und bei 137° schmelzen. Das so krystallisierte Präparat enthält Krystall-methylalkohol. Beim Trocknen

im Vakuum bei 100° verliert es den Methylalkohol und verwittert dabei; gleichzeitig sinkt der Schmelzpunkt auf 122°. Die Verbindung zeigt keine Eisenchloridreaktion.

Ausbeute 2,4 gr.

0,00910 gr Subst. gaben 0,01912 gr CO<sub>2</sub> und 0,00376 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S	Ber. C 57,11	H 4,80	OCH <sub>3</sub> 18,45%
	Gef. „ 57,32	„ 4,68	„ 17,75%

Das Methoxyl ist teilweise schwer abspaltbar, so dass es zweckmässig ist, die Bestimmung nach der Methylimidmethode durchzuführen.

### 2,6-Dimethoxy-4-oxybenzaldehyd (Formel VI).

1 gr 2,6-Dimethoxy-4-(toluolsulfonyl-oxy)-benzaldehyd wird in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, 1 gr in sehr wenig Wasser gelöstes Natriumhydroxyd hinzugefügt und die Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Hierauf verdünnten wir mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser, säuerten mit Salzsäure an und verdampften den Alkohol im Vakuum. Beim Erkalten krystallisierte der 2,6-Dimethoxy-4-oxybenzaldehyd aus; er wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Smp. 216°. Durch Ausschütteln der wässrigen Mutterlauge mit Äther, Waschen des Äthers mit Natriumbicarbonatlösung, Ausziehen mit Natronlauge, Ansäuern dieser Extrakte und Ausziehen derselben mit Äther, konnte noch eine weitere Menge des Aldehyds isoliert werden.

Das zweimal aus Methylalkohol umkrystallisierte Produkt sintert oberhalb 200° und schmilzt bei 224°. Ausbeute 0,12 gr völlig reines Präparat; die Verluste beim Umkrystallisieren sind relativ gross, da aus den Mutterlauen stärker gefärbte Fraktionen herauskommen, die um 210° schmelzen.

0,01036 gr Subst. gaben 0,02253 gr CO<sub>2</sub> und 0,004995 gr H<sub>2</sub>O

0,00349 gr Subst. gaben 0,00897 gr AgJ (Methoxylbestimmung)

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 59,31	H 5,54	OCH <sub>3</sub> 34,07%
	Gef. „ 59,31	„ 5,40	„ 33,96%

### 2,4-Dimethoxy-6-(toluolsulfonyl-oxy)benzaldehyd (Formel II).

Wir haben 1 gr 2,4-Dimethyläther-phloroglucin-aldehyd in 6 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin gelöst, 1,3 gr p-Toluolsulfochlorid in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform hinzugefügt und die Masse eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde sie in 20 cm<sup>3</sup> 10-proz. Schwefelsäure gegossen und diese Flüssigkeit mit Äther und etwas Chloroform ausgeschüttelt. Die Äther-Chloroform-extrakte wuschen wir nacheinander mit Natriumbicarbonatlösung, 0,5-proz. Natronlauge und mit Wasser. Aus dem angesäuerten Natronlaugeextrakt liessen sich durch Abnutschen und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol 0,65 gr unveränderter Phloroglucin-dimethyläther-aldehyd zurückgewinnen; somit ist trotz des verwendeten Über-

schusses an p-Toluolsulfochlorid nur ein kleiner Teil des Phloroglucin-dimethyläther-aldehyds verestert worden.

Die Äther-Chloroformlösung wurde verdampft, der Rückstand mit Methylalkohol verrieben und abgesaugt. Darauf haben wir ihn in Benzol gelöst und zur filtrierten Lösung das gleiche Volumen Methylalkohol gefügt. Beim Erkalten krystallisierte der Ester aus (0,1 gr). Die zweimal umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 144°.

0,00974 gr Subst. gaben 0,02030 gr CO<sub>2</sub> und 0,00392 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S	Ber. C 57,11	H 4,80%
	Gef. „ 56,86	„ 4,50%

Neben diesem Ester beobachteten wir eine zweite, wesentlich höher schmelzende Verbindung (213°), die wir nicht näher untersucht haben (Gef. C = 62,52; H = 4,67%).

### 2-Oxy-4-(benzoyl-oxy)-6-methoxy-benzaldehyd (Formel VII).

2 gr Phloroglucin-aldehyd-2-methyläther wurden in 10 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin gelöst und 1,8 gr frisch destilliertes Benzoylchlorid hinzugefügt. Da sich beim Erkalten das Anlagerungsprodukt von Benzoylchlorid an Pyridin ausschied, wurden einige cm<sup>3</sup> Chloroform hinzugefügt, bis in der Kälte alles gelöst war. Nachdem die Masse über Nacht gestanden hatte, erwärmten wir sie 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, verdampften hierauf das Chloroform und gossen die Lösung in 25 cm<sup>3</sup> 10-proz. Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit wurde mit Äther ausgezogen, der ätherische Extrakt zur Entfernung der Benzoessäure mehrmals mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, hierauf mit 1-proz. Natronlauge. Im Äther blieb der Dibenzoyl-phloroglucin-aldehyd-2-methyläther, der sich nach Eindampfen des Äthers durch Umkrystallisieren aus Ligroin rein gewinnen liess. Smp. 131°.

Den Natronlauge-auszug haben wir sofort angesäuert und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert. Zuerst schied sich verunreinigtes Ausgangsmaterial (Phloroglucin-aldehyd-2-methyläther) aus. Die davon abfiltrierte Mutterlauge hinterliess nach dem Verdampfen einen öligen Rückstand, der durch Verreiben mit Amylalkohol und langsames Abkühlen mit Eis-Kochsalzmischung zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das einmal aus Amylalkohol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 83°, nach zwei- und dreimaligem Umkrystallisieren bei 85°. Nach Analyse und Eigenschaften ist es der 2-Oxy-4-(benzoyl-oxy)-6-methoxy-benzaldehyd. Ausbeute 0,3 gr.

0,00891 gr Subst. gaben 0,02162 gr CO<sub>2</sub> und 0,00370 gr H<sub>2</sub>O

0,004753 gr Subst. gaben 0,004322 gr AgJ (OCH<sub>3</sub>-Best.)

C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 66,17	H 4,44	OCH <sub>3</sub> 11,40%
	Gef. „ 66,19	„ 4,69	„ 11,99%

Die Verbindung ist in Äthyl-, Methyl-alkohol, in Äther und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Die Eisenchloridreaktion fällt wie beim Phloroglucin-aldehyd-2-methyläther tief braunrot aus.

Die Einwirkung von Diazomethan auf das vorbeschriebene Benzoylderivat führt zu einem Produkt, das wir nicht krystallin gewinnen konnten und daher nicht weiter untersuchten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

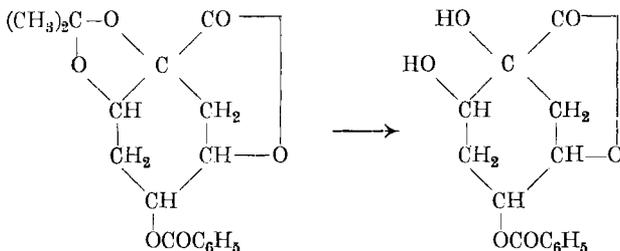
## Zur Kenntnis der Acylderivate der Chinasäure

von P. Karrer und Karl Paul Link.

(15. IX. 27.)

Bei der grossen Verbreitung der Chinasäure in der Pflanzenwelt ist es nicht unwahrscheinlich, dass depsidartige Derivate dieser Verbindung, wie eines nach den Untersuchungen *K. Freudenberg's* in der Chlorogensäure vorliegt<sup>1)</sup>, häufiger unter natürlichen Bedingungen auftreten. Es scheint darum erwünscht, die Eigenschaften solcher Verbindungen kennen zu lernen.

Im Acetonchinid, dessen Konstitution und Konfiguration abgeklärt sind<sup>2)</sup>, steht ein Ausgangsmaterial zur Verfügung, welches die Synthese von Monoacyl-chinasäureverbindungen gestattet; man muss dabei, sofern keine Umlagerungen eintreten, zu 4-Acy-chinasäuren gelangen. *Josephson* hat vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium auf diese Weise 4-Benzoyl-acetonchinid und 4-Benzoylchinid erhalten<sup>3)</sup>:



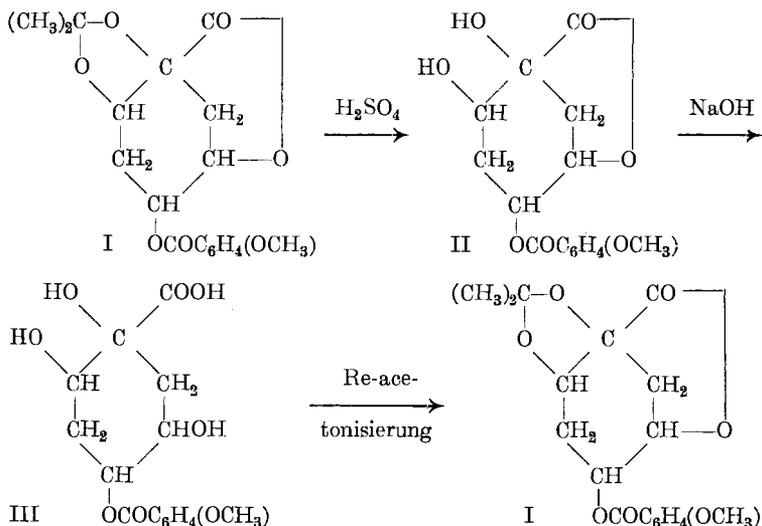
Diese Versuche haben wir jetzt auf die Synthese der 4-Anisoyl-chinasäure ausgedehnt. Wir stellten aus Acetonchinid und Anisoylchlorid in Pyridin das 4-Anisoyl-acetonchinid I her, führten dieses durch saure Verseifung in 4-Anisoylchinid (II) über und spalteten letzteres alkalisch zur 4-Anisoyl-chinasäure (III) auf. Diese Verbindung krystallisiert in feinen Nadelchen, die bei ca. 189° sintern und

<sup>1)</sup> B. **53**, 232 (1920)

<sup>2)</sup> P. Karrer, Rose Widmer und P. Riso, Helv. **8**, 195 (1925)

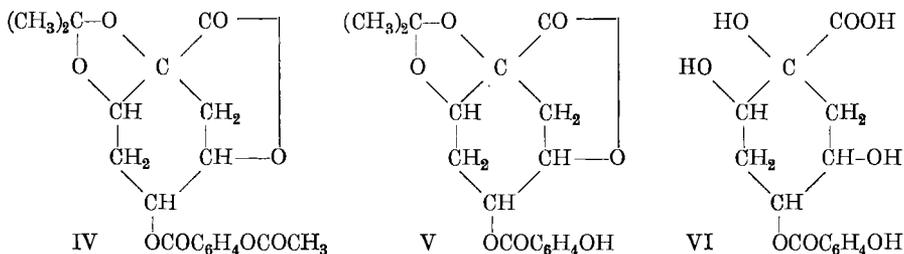
<sup>3)</sup> Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Bd. **9**, No. 39 (1927).

bei 192—193° schmelzen. Dass sie den Anissäurerest noch am Hydroxyl 4 enthält, und somit während der Verseifungsprozesse keine Umlagerung vor sich gegangen ist, zeigt die Re-acetonisierung, die in guter Ausbeute wieder zum 4-Anisoyl-acetonchinid zurückführt, welches in allen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem Ausgangsmaterial aufwies:



4-Anisoyl-chinasäure hat, wie zu erwarten war, keine Gerbstoffeigenschaften und fällt z. B. Leimlösung nicht.

Weitere Versuche, in ähnlicher Art die 4-(p-Oxybenzoyl)-chinasäure VI darzustellen, führten noch nicht bis zu dem gewünschten Ziel, indem es bisher nicht gelang, das p-Oxy-benzoyl-chinid ohne weitgehende Abspaltung des p-Oxy-benzoylrestes zu verseifen:



Da wir diese Untersuchungen in dem angedeuteten Sinn aus äusseren Gründen nicht gemeinsam fortsetzen können, teilen wir die bisher gewonnenen Resultate auch dieser zweiten Versuchsreihe mit.

Dem einen von uns (*K. P. Link*) wurde die Durchführung dieser Arbeit durch ein Stipendium des *International Education Board*, New York, ermöglicht, wofür er seinen ergebensten Dank ausspricht.

### Experimenteller Teil.

#### 4-Anisoyl-(1,6)-aceton-(1,3)-chinid (I).

Wir lösten 7,653 gr Anissäure-chlorid in 5,0 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin, andererseits 9,63 gr Acetonchinid in derselben Pyridinmenge (5,0 cm<sup>3</sup>), und gaben die letztere Lösung langsam und unter guter Kühlung zu derjenigen des Säurechlorids. Die Reaktion tritt sofort ein, was sich durch die Ausscheidung des Pyridinchlorhydrates zu erkennen gibt. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und trägt sie hierauf in 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser ein. Das Reaktionsprodukt fällt zunächst als gelbes Öl aus, das aber sehr bald fest wird. Man wäscht es wiederholt sehr gut mit Wasser aus, um es von Pyridin und anderen Beimengungen zu befreien und trocknet es schliesslich auf Ton. Wir haben es hierauf einmal aus 96-proz. Äthylalkohol durch Wasserzusatz ausgefällt; dabei wird es vollständig farblos. Nach dem Abnutschen und Nachwaschen mit 100 cm<sup>3</sup> eiskaltem Alkohol ist es genügend rein, dass man es aus Alkohol oder Aceton krystallisieren kann.

Das Anisoyl-acetonchinid erscheint aus Alkohol in glänzenden, teils verwachsenen Prismen, aus 90-proz. Aceton in kleinen Nadelchen. Es ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, spielend löslich in Aceton, heissem Äthyl- und Methylalkohol, weniger in Essigester, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Smp. 126,5—127°. — Ausbeute ca. 65% der Theorie.

0,00834 gr Subst. gaben 0,01930 gr CO<sub>2</sub> und 0,00431 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C	62,05	H	5,79%
	Gef. „	62,15	„	5,78%

Polarisation in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-0,064 \times 9,5766}{1 \times 0,792 \times 0,2488} = -3,1^{\circ}$$

#### 4-Anisoyl-chinid (II).

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen hat sich die folgende Arbeitsweise als zweckmässigste zur Abspaltung des Acetonrestes im 4-Anisoyl-acetonchinid erwiesen:

1,0 gr 4-Anisoyl-acetonchinid wird in 25 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol, der 7,5 Gewichtsprocente Schwefelsäure enthält, bei 50° rasch gelöst, diese Lösung eine halbe Stunde bei 47—50° gehalten, schliesslich noch 10 Minuten bei 60°. Hierauf wird sie in Kältemischung auf 0° abgekühlt und mit 20-proz. Natronlauge vorsichtig neutralisiert, so dass sie auf Lackmus genau neutral reagiert. Man lässt sie hierauf noch eine halbe Stunde in der Kältemischung stehen, während welcher Zeit das gebildete Natriumsulfat fast vollständig ausfällt. Es wird abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die alkoholischen Filtrate dampften wir bei 32° im Vakuum bis zur beginnenden Trübung ein; dann fügten wir etwas Aceton hinzu, um die geringen Mengen ausgefallener Substanz

wieder in Lösung zu bringen. Jetzt giesst man die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale, fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und lässt stehen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das 4-Anisoyl-chinid in feinen Prismen aus.

Es schmilzt bei 155<sup>o</sup>, ist in Aceton, Äthyl- und Methyl-alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem etwas besser löslich. Die Ausbeute beträgt 42 bis 46% der theoretisch möglichen.

0,008795 gr Subst. gaben 0,01879 gr CO<sub>2</sub> und 0,00413 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 58,42	H 5,23%
	Gef. „ 58,28	„ 5,25%

Polarisation in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,06 \times 9,6955}{1 \times 0,792 \times 0,2760} = -2,65^{\circ}$$

#### 4-Anisoyl-chinasäure (III).

Die Verseifung des 4-Anisoyl-chinids zur 4-Anisoyl-chinasäure gelingt unter bestimmten Bedingungen, allerdings mit ziemlich schlechter Ausbeute, bei Verwendung von Natronlauge.

Wir lösten 1,0 gr 4-Anisoyl-chinid in 5 cm<sup>3</sup> Aceton, setzten 3,0 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, hierauf 3,90 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge (1,2 Mol. auf 1 Mol. Anisoyl-chinid), und liessen eine halbe Stunde bei 15<sup>o</sup> stehen. Hierauf säuerte man mit n. Salzsäure schwach an, worauf sich bald eine beträchtliche Menge Anissäure ausschied. Diese wurde abgenutscht und das Filtrat bei Zimmertemperatur offen stehen gelassen. Während des Verdunstens des Lösungsmittels schied sich die 4-Anisoyl-chinasäure in mikroskopisch kleinen Nadelchen aus. Sie lässt sich auf dieselbe Weise umkrystallisieren.

Die Ausbeute an reinem Produkt ist gering, sie betrug in einem Versuch ca. 17% der Theorie und hielt sich bei drei anderen unter 10%.

4-Anisoyl-chinasäure schmilzt bei 193<sup>o</sup>, sie löst sich in Aceton und Alkohol leicht, in Wasser erheblich. Durch Alkalien wird sie sehr leicht in Chinasäure und Anissäure zerlegt, was die Ausbeute bei der Darstellung der Verbindung stark beeinträchtigt.

0,009460 gr Subst. gaben 0,01906 gr CO<sub>2</sub> und 0,004720 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 55,15	H 5,56%
	Gef. „ 54,96	„ 5,58%

Polarisation in Aceton.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,040 \times 9,3626}{1 \times 0,792 \times 0,2782} = +1,70^{\circ}$$

#### Re-acetonisierung der 4-Anisoyl-chinasäure.

0,50 gr 4-Anisoyl-chinasäure wurden mit 10 cm<sup>3</sup> trockenem Aceton, das 2% Chlorwasserstoff enthielt, übergossen und geschüttelt. Die 4-Anisoyl-chinasäure löste sich innerhalb einer Stunde auf. Nach 24 Stunden haben wir die Lösung mit 50 cm<sup>3</sup> trockenem Aceton verdünnt, und zur Entfernung des Chlorwasserstoffs mit überschüssigem

Bleicarbonat 2 Stunden geschüttelt. Nachher wurden die Bleisalze abfiltriert und die schwach gelb gefärbte Lösung unter vermindertem Druck bei 25° auf 5 cm<sup>3</sup> eingedampft. Die konzentrierte Lösung gossen wir jetzt in eine Krystallisierschale, setzten bis zur beginnenden Trübung Wasser zu und trugen einen Impfkry stall von 4-Anisoyl-acetonchinid ein. Nach 10 Stunden hatte sich eine beträchtliche Menge 4-Anisoyl-acetonchinid schön krystallisiert ausgeschieden, 66% der Theorie. Die Verbindung besass nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 126,5—127° und auch der Mischschmelzpunkt mit einem aus Acetonchinid und Anisoylchlorid hergestellten Präparat lag gleich hoch. Die beiden Substanzen sind somit identisch.

*4-(p-Acetoxy-benzoyl)-acetonchinid (IV).*

Zu einer Lösung von 2,7042 gr p-Acetoxy-benzoylchlorid in 50 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin wurde langsam und unter Kühlung eine Lösung von 2,922 gr Acetonchinid in 5 cm<sup>3</sup> Pyridin gegossen. Nach 24-stündigem Stehen trug man die Masse in 1 Liter Eiswasser, das durch Schwefelsäure angesäuert war, ein. Dabei schied sich das Kupplungsprodukt in amorphem, aber fast farblosem Zustand aus. Wir nutschten es ab, wuschen mit Wasser sehr lang aus und trockneten auf Ton. — In diesem Zustand wurde die Verbindung in 150 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol heiss gelöst und durch rasches Abkühlen dieser Flüssigkeit wieder amorph abgeschieden. Jetzt ist sie rein genug, dass sie aus Aceton krystallisiert werden kann. Sie erscheint daraus in kleinen, feinen Nadeln. Nach dreimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 165 bis 166°.

4-(p-Acetoxy-benzoyl)-acetonchinid ist ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem, aus dem es ebenfalls krystallisiert. Wasser, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff lösen die Verbindung fast gar nicht.

0,007225 gr Subst. gaben 0,01610 gr CO<sub>2</sub> und 0,003395 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 60,62	H 5,35%
	Gef. „ 60,77	„ 5,25%

*4-(p-Oxy-benzoyl)-acetonchinid.*

Wir haben zahlreiche Versuche unternommen, im 4-(p-Acetoxy-benzoyl)-acetonchinid einerseits den Acetylrest, andererseits den Lactonring aufzuspalten; von diesen haben bisher nur die ersten Erfolg gehabt. Das 4-(p-Oxy-benzoyl)-acetonchinid bildet sich am besten — allerdings auch nur in einer Ausbeute von 18—20% — nach folgender Vorschrift:

In eine Lösung von 1,0 gr 4-(p-Acetoxy-benzoyl)-acetonchinid in 30 cm<sup>3</sup> Aceton wurden 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 5,3 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge eingetragen. Diese Lösung blieb hierauf bei 18° <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden stehen und wurde nachher mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei

fällt zuerst eine beträchtliche Menge von p-Acetyl-oxybenzoesäure aus, von der man abfiltriert. Nachher scheiden sich Krystalle von 4-(p-Oxy-benzoyl)-acetonchinid aus, die aber noch mit Acetyl-oxybenzoesäure verunreinigt sind. Die Trennung kann man durch Krystallisation aus 90-proz. Aceton bewirken, in welchem 4-(p-Oxy-benzoyl)-acetonchinid leichter als die Beimengungen löslich ist.

4-(p-Oxy-benzoyl)-acetonchinid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 179—180°. Es ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

0,00790 gr Subst. gaben 0,017750 gr CO<sub>2</sub> und 0,003980 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 61,06	H 5,43%
	Gef. „ 61,27	„ 5,64%

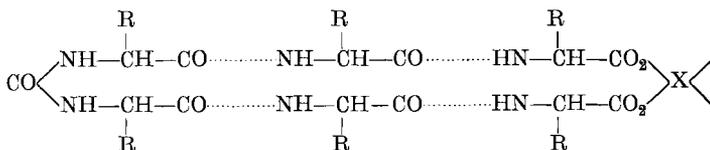
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Über 3,5-Hydantoinderivate als Anhydridformen von Aminosäure-diureiden

von Ch. Gränacher und H. Landolt.

(28. IX. 27.)

In den neueren Arbeiten, die sich mit dem Konstitutionsproblem der Proteine befassen, ist die Frage über das Vorkommen von Polypeptid-diureiden und Derivaten derselben als Bausteine wieder in den Vordergrund des Interesses getreten. Der Gedanke, dass im Eiweiss Aminosäuren irgendwie durch Harnstoffreste verknüpft sein könnten, ist schon früher diskutiert worden<sup>1)</sup>, und ist in neuerer Zeit besonders von P. Brigl und R. Held<sup>2)</sup> auf Grund ihrer Untersuchungen wieder aufgegriffen worden, die als Arbeitshypothese die Möglichkeit etwa einer folgenden Verknüpfung der Aminosäuren in den Proteinstoffen annehmen:



Ferner ist die Möglichkeit des Vorkommens von Aminosäure-diureidderivaten in Eiweisstoffen von St. Goldschmidt<sup>3)</sup> und von E. Abderhalden<sup>4)</sup> erwogen worden, wobei insbesondere die Frage der

<sup>1)</sup> Vergl. Schützenberger, Bl. [2] **23**, 193 (1875); Habermann und Ehrenfeld, Z. physiol. Ch. **30**, 453 (1900); ferner Lippich, Z. physiol. Ch. **90**, 441 (1914).

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **152**, 230 (1926).

<sup>3)</sup> Z. physiol. Ch. **165**, 152 (1927).

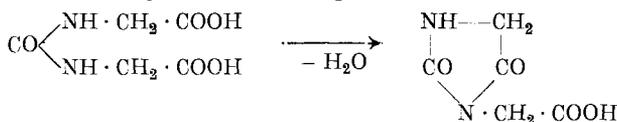
<sup>4)</sup> Z. physiol. Ch. **168**, 201 (1927).

Hypobromitangreifbarkeit der harnstoffartig verketteten Aminosäuren diskutiert, und die Kenntnis der Carbonyl-bis-dipeptide erweitert worden ist.

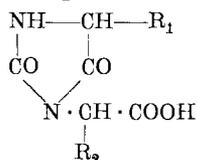
Folgende Untersuchungen, die wir, trotzdem sie noch keineswegs abgeschlossen sind, jetzt schon publizieren, eröffnen, soweit es absehbar ist, einen Weg zur Entscheidung der Frage über das Vorkommen von Carbonyl-bis-polypeptidderivaten in den Proteinen.

Wir haben uns zunächst die Frage vorgelegt, ob sich nicht aus Carbonyl-bis-peptiden Anhydridformen darstellen lassen, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich von den übrigen Eiweissbausteinen unterscheiden und leicht zu erkennen sind.

Ein einfaches Beispiel einer möglichen Anhydridform der Carbamido-di-essigsäure ist die Hydantoin-3-essigsäure:



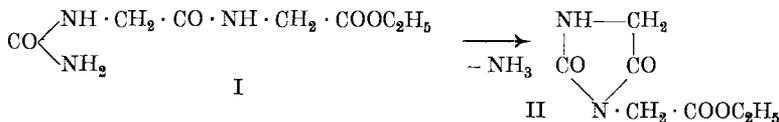
von höher molekularen Aminosäure-diureiden leiten sich dann Hydantoinderivate von folgendem Typus ab:



Derartige Verbindungstypen sind auf ganz anderem Wege von *Treat B. Johnson*<sup>1)</sup> und Mitarbeitern hergestellt worden.

Wir haben dennoch zunächst versucht, durch Synthese auf einem einwandfreien Wege einen derartigen Typus herzustellen, um seine Eigenschaften und das chemische Verhalten desselben kennen zu lernen.

Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien uns der von *E. Fischer*<sup>2)</sup> hergestellte Carbamido-glycyl-glycinester I, um daraus durch Ammoniakabspaltung den Hydantoinringschluss II zu erzielen:



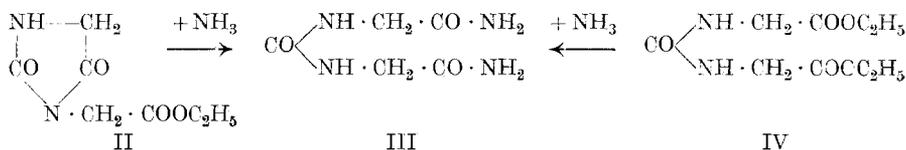
Auf diese Weise gelang es, den Hydantoin-3-essigsäure-äthylester herzustellen.

Als wir versuchten, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf diesen Ester II das entsprechende Säureamid zu gewinnen,

<sup>1)</sup> Am. Soc. **47**, 240 (1925).

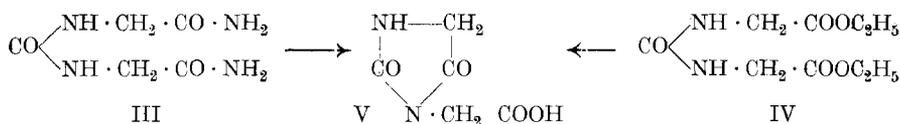
<sup>2)</sup> B. **34**, 2868 (1901).

erhielten wir nicht das erwartete Produkt, sondern ein Diamid, dessen Analyse auf die Formel des Carbamido-di-essigsäure-diamids III stimmte:



Da dieses Diamid in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist, haben wir dasselbe zur Sicherheit auch aus Carbamido-di-essigsäure-diäthylester IV durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt; es erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem Diamid, das aus dem Hydantoinderivat erhalten wird.

Beim Versuch, aus dem Carbamido-di-essigsäure-diamid III durch Hydrolyse mit Salzsäure die Carbamido-di-essigsäure zu gewinnen, erhält man nun nicht die letztere, sondern es findet dabei gleichzeitig Wasserabspaltung und Bildung der Hydantoin- $\beta$ -essigsäure V statt,



die sich ihrerseits wieder als identisch mit der Säure erweist, die durch saure Verseifung mittelst eines Äther-Salzsäuregemisches aus dem Ester II erhalten worden war.

Durch diese Reaktionszusammenhänge ist die Konstitution der Hydantoin- $\beta$ -essigsäure sicher bestimmt.

Es zeigte sich ferner, dass sich diese Säure nicht nur aus dem Diamid der Carbamido-di-essigsäure bildet, sondern auch aus ihrem Ester (IV) und zwar durch saure Verseifung mittelst eines Äther-Salzsäuregemisches oder auch nur durch verdünnte Salzsäure.

Daraus geht die leichte Bildung dieses Hydantoinderivates bei der sauren Hydrolyse von Carbamido-di-essigsäurederivaten hervor, andererseits ergibt sich eine viel bequemere Darstellungsmethode desselben, indem man statt vom Carbamido-glycyl-glycinester vom viel leichter zugänglichen Carbamido-di-essigsäure-äthylester ausgehen kann.

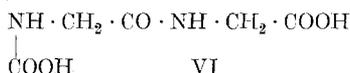
Diureide von Aminosäuren sind von *Hugouneq* und *Morel*<sup>1)</sup> hergestellt, der Carbamido-di-essigsäure-äthylester ist von *E. Fischer*<sup>2)</sup> beschrieben worden. Beide Autoren sind zur Darstellung derartiger Verbindungstypen von den freien Aminosäure-estern ausgegangen, um dieselben in Benzol- oder Toluollösung mit Phosgen reagieren zu

<sup>1)</sup> C. r. **140**, 150 (1905); C. **1905**, I. 592, 863, 1225.

<sup>2)</sup> B. **34**, 433 (1901).

lassen. Wir haben zunächst unsere Aminosäure-ester-diureide auch so hergestellt, später aber gefunden, dass man die Kupplung der Aminosäure-ester mit Phosgen ebensogut in konzentrierter wässriger Lösung bei tiefer Temperatur vornehmen kann, was den grossen Vorteil bietet, dass man direkt von den salzsauren Aminosäure-estern ausgehen kann, indem man zur wässrigen Lösung derselben stets äquivalente Mengen Lauge und Phosgenlösung zufügt; eine ähnliche Methode zur Gewinnung des Carbonyl-bis-glycyl-glycinesters hat *E. Fischer*<sup>1)</sup> schon beschrieben. Auf diese Weise ist nicht nur der Carbamido-di-essigsäure-diäthylester, sondern auch der Carbamido-di-isocaprinsäure-diäthylester mit guter Ausbeute erhalten worden.

Die Hydantoin-3-essigsäure zeichnet sich insbesondere durch grosse Beständigkeit gegenüber Säuren aus. Stundenlanges Kochen der Verbindung mit Salzsäure 1:1 vermag keinen wesentlichen Teil derselben abzubauen, dagegen bewirkt das Erwärmen mit Alkali eine rasche Öffnung des Ringes. Durch Erhitzen mit n. Natronlauge konnte nach einiger Zeit aus dem Reaktionsgemisch eine Säure isoliert werden, die in allen Eigenschaften mit der von *E. Fischer*<sup>2)</sup> beschriebenen Glycyl-glycin-carbonsäure



übereinstimmt.

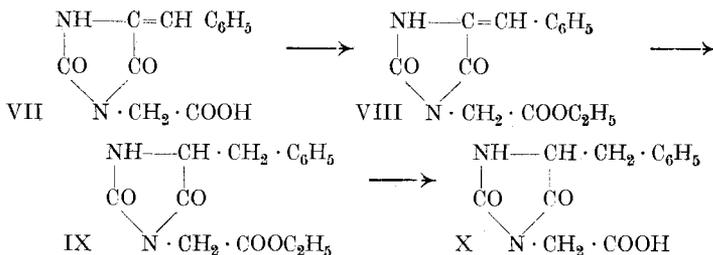
Auffallenderweise wird somit der Ring mit Natronlauge anders geöffnet als mit Ammoniak.

Die Hydantoin-3-essigsäure sowie deren Ester geben mit Natriumcarbonat und Pikrinsäure eine sehr intensive orangefarbene Carbonylreaktion, wie übrigens auch schon die Aminosäure-diureide diese Reaktion zeigen.

Als einfaches Hydantoinderivat besitzt diese Säure eine reaktionsfähige Methylengruppe, die es ermöglicht, dieselbe mit Aldehyden zu kondensieren. Wir haben durch Kondensation mit Benzaldehyd die 5-Benzal-3-hydantoin-essigsäure VII hergestellt, die keine Carbonylreaktion mehr gibt, und sehr schwer löslich ist. Da die Hydrierung derselben in schwach alkalischer Lösung mit Natriumamalgam zu keinem krystallisierbaren Produkt führte, haben wir den Ester VIII der Säure hergestellt, und diesen dann in alkoholischer schwach essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam in einen schön krystallisierenden Ester überführen können, der zwei Wasserstoffatome mehr enthält und der 5-Benzyl-3-hydantoin-essigsäure-äthylester IX sein dürfte. Durch Verseifen mit Salzsäure wurde daraus die entsprechende 5-Benzyl-3-hydantoin-essigsäure X gewonnen.

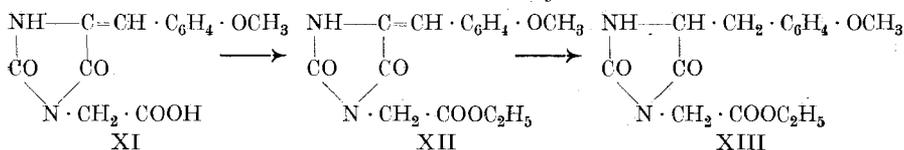
<sup>1)</sup> B. 35, 1101 (1902).

<sup>2)</sup> B. 35, 1995 (1902).

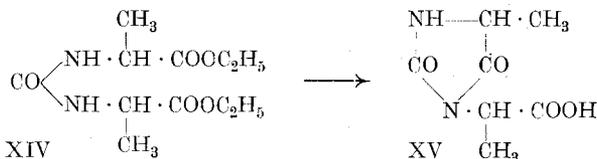


Diese Säure, die als das Anhydrid des Phenyl-alanin-glycin-diureids aufgefasst werden kann, zeichnet sich wieder durch sehr grosse Beständigkeit gegenüber kochender Salzsäure aus, und gibt intensive Carbonylreaktion. Der Richtigkeit ihrer Konstitution werden wir uns aber noch durch Abbau versichern.

Wie mit Benzaldehyd, haben wir die Hydantoin-3-essigsäure auch mit Anisaldehyd zur 5-p-Methoxy-benzal-3-hydantoin-essigsäure XI kondensiert, dieselbe verestert XII und hydriert XIII.



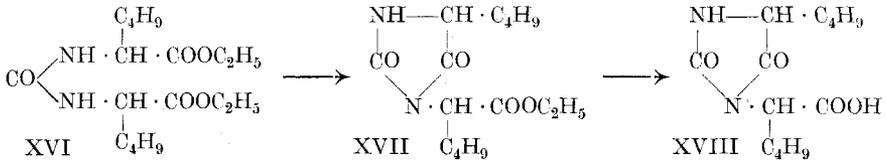
Als weitere Frage ergab sich nun, ob es eine Eigentümlichkeit der Carbamido-di-essigsäure allein ist, bei der sauren Hydrolyse ihrer Derivate so leicht in das beständige Hydantoinderivat überzugehen; Glykokollderivate verhalten sich, wie man weiss, oft anders als die Verbindungen höherer Aminosäuren. Wir haben zu diesem Zweck das bisher unbekannte Diureid des Alaninesters XIV hergestellt, und auch bei der sauren Verseifung dieses Esters wieder die Bildung eines Hydantoinderivates der 5-Methylhydantoin-3,  $\alpha$ -propionsäure XV gefunden.



Schliesslich haben wir auch das Diureid des Leucinesters XVI, das bereits *Hugounenq* und *Morel*<sup>1)</sup> beschrieben haben, hergestellt. Bei der erstmaligen Destillation des Rohproduktes im Vakuum fanden wir eine beträchtliche Fraktion mit dem für Carbonyl-bis-leucinester angegebenen Siedepunkt, neben einer höher siedenden Fraktion. Bei wiederholter Fraktionierung des gesuchten Esters verwandte sich dieser jedoch in immer grösserer Menge in das höher siedende Produkt, das, rein isoliert und analysiert, Werte ergab, die genau für den 5-Isobutyl-hydantoin-3,  $\alpha$ -isocaproensäure-äthylester XVII stimmen. Durch

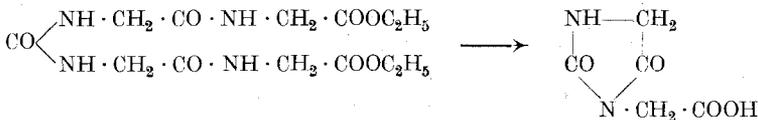
<sup>1)</sup> loc. cit.

Verseifen dieses Esters mit Salzsäure resultierte die entsprechende 5-Isobutyl-hydantoin-3, $\alpha$ -isocaprönsäure XVIII, deren Krystallisation gelungen ist, und die in ihren Eigenschaften den obigen Hydantoinderivaten entspricht.



Wenn hier der Ringschluss unerwünschterweise schon bei der Isolierung des Carbonyl-bis-leucinesters stattgefunden hat, und nicht bei der sauren Hydrolyse desselben, so ergibt sich doch daraus, dass der Hydantoinringschluss auch bei höher molekularen Aminosäurederivaten nicht gehindert ist, und auch bei der sauren Hydrolyse solcher Ester vor sich gehen kann.

Endlich konnten wir feststellen, dass nicht nur die einfachen Aminosäure-diureidderivate bei der sauren Hydrolyse zu Hydantoinkörpern führen, sondern dass dasselbe auch bei Polypeptid-diureiden der Fall ist. Bei der Hydrolyse des Carbonyl-bis-glycyl-glycinesters mit Salzsäure 1:1 konnte als Hydrolysenprodukt die Hydantoin-3-essigsäure isoliert werden:



Aus diesen Versuchen ergibt sich somit, dass *falls in den Proteinen Carbonyl-bis-peptidbindungen vorkommen, bei der sauren Hydrolyse derselben Hydantoinderivate vom besprochenen Typus entstehen müssen.*

Die Trennung dieser Hydantoincarbonsäuren vom Hydrolysatgemisch dürfte auf nicht allzugrosse Schwierigkeiten stossen, da diese sich in ihren chemischen Eigenschaften von den übrigen Hydrolysenprodukten stark unterscheiden, und in Form ihrer Ester auch aus sauren Lösungen leicht extrahiert werden können.

Als begleitend für die Auffindung der Hydantoinkörper kann die Carbonylreaktion dienen. Es wird ziemlich aussichtslos sein, in einem Hydrolysat, das keine Carbonylreaktion gibt, nach derartigen Verbindungen zu suchen, andererseits darf allerdings bei positiver Reaktion nicht unbedingt auf das Vorhandensein derselben geschlossen werden, da ja die Carbonylreaktion insbesondere auch durch Diketo-piperazine und andere Verbindungen hervorgerufen werden kann.

Orientierende Versuche sind in der Weise unternommen worden, dass verschiedene Proteine wie z. B. Eieralbumin, Casein, Gelatine, durch zehnstündiges Kochen mit Salzsäure 1:1 hydrolysiert, dann die Salzsäure im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand in Wasser

gelöst, mit Tierkohle bis zur Entfärbung behandelt wurde. Dabei ergab Casein eine rasch auftretende sehr intensive, Eialbumin eine etwas schwächere, aber noch intensive, Gelatine eine nur sehr schwache Carbonylreaktion.

Bei einem im grösseren Masstab durchgeführten Versuch mit Casein wurde das Hydrolysat zweimal mit Alkohol verestert, und das saure Estergemisch in ganz wenig Wasser gelöst, mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherextrakt, der jedoch ausserordentlich gering war, zeigte zwar deutliche Carbonylreaktion, ohne dass jedoch daraus eine krystallisierte Verbindung hätte gewonnen werden können.

Systematische Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Die Durchführung dieser Versuche wurde durch Mittel der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

### Experimenteller Teil.

#### *Hydantoin-3-essigsäure-äthylester aus Carbamido-glycyl-glycinester* (Formel II).

10 gr Glycyl-glycin-ester-hydrochlorid wurden nach *E. Fischer*<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Kaliumcyanat in den Carbamido-glycyl-glycinester übergeführt und dieser Ester während einer Stunde im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt. Badtemperatur 180° bis 190°. Die Reaktionsmasse bildet nach dem Erkalten eine zähflüssige, braun bis schwarz gefärbte Masse, die in Methylalkohol sehr leicht löslich ist. Die methylalkoholische Lösung derselben lässt sich durch Kochen mit Tierkohle leicht entfärben, und wird nach dem Filtrieren zur Trockene verdampft. Der schmierige Rückstand wird mit Äther oder noch besser mit Benzol ausgekocht, wobei in der Hauptsache nur der Hydantoin-essigsäure-äthylester sich auflöst, während die dunkel gefärbten Nebenprodukte zurückbleiben. Lässt man den Äther abdunsten, oder die Benzollösung im Vakuum verdampfen, so hinterbleibt der Ester als schöne weisse Nadeln zurück, die schwer löslich in kaltem Äther, bedeutend leichter löslich in Benzol und Chloroform sind; sehr leicht löslich in Wasser. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther schmilzt der Hydantoin-3-essigsäure-äthylester bei 120°.

7,200 mgr Subst. gaben 6,814 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,10°, 738 mm) und 3,600 mgr H<sub>2</sub>O

8,80 mgr Subst. gaben 1,225 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 722 mm)

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 45,16	H 5,37	N 15,05%
	Gef. „ 45,47	„ 5,59	„ 15,35%

#### *Carbamido-di-essigsäurediamid aus Hydantoinessigsäure-äthylester* (Formel III).

1 gr des oben beschriebenen Esters wurde in 10 cm<sup>3</sup> wässrigem Ammoniak gelöst, und das Gemisch während fünf Stunden bei Zimmer-

<sup>1)</sup> B. 34, 2868 (1901).

temperatur stehen gelassen. Es hatten sich reichlich weisse Blättchen abgeschieden, die abgesaugt und aus wenig heissem Wasser nochmals umkrystallisiert wurden. Die Verbindung schmilzt bei 226° bis 228° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Sie ist in Alkohol schwer löslich, und gibt Biuretreaktion. Die Analyse ergibt Werte, die für Carbamido-di-essigsäure-diamid stimmen.

9,30 mgr Subst.	gaben 6,814 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (17,60°, 714 mm)	
5,99 mgr Subst.	gaben 1,745 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 721 mm)	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 34,49	N 32,18%
	Gef. „ 34,68	„ 31,98%

*Carbamido-di-essigsäure-diamid aus Carbamido-di-essigsäure-diäthylester*

Der Carbamido-di-essigsäure-diäthylester wurde nach *E. Fischer*<sup>1)</sup> aus Phosgen und freiem Glykokollester hergestellt. Beim Stehen dieses Esters mit wässerigem Ammoniak findet keine Bildung des Diamids statt, sondern der Ester wird anderweitig zersetzt. Dagegen gelingt die Gewinnung des Diamids durch Einwirkung von wasserfreiem flüssigem Ammoniak auf den Ester. Nach 48-stündigem Stehen des Bombenrohrs bei Zimmertemperatur hatte sich der Ester im Ammoniak gelöst, und nach Abdunsten desselben hinterbleibt eine feste krystallinische Verbindung, die zweimal aus wenig heissem Wasser umgelöst, in farblosen glänzenden Blättchen auskrystallisiert. Smp. 226°—228° unter Zersetzung. Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Hydantoin-essigsäure-ester erhaltenen Diamid unverändert.

4,490 mgr Subst.	gaben 1,290 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 738 mm)	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ber. N 32,18%	
	Gef. „ 32,29%	

*Vereinfachte Herstellung des Carbamido-di-essigsäure-diäthylesters*  
(Formel IV).

5 gr Glykokoll-ester-chlorhydrat werden in 10 cm<sup>3</sup> Wasser aufgelöst, die Lösung in einer Kältemischung stark abgekühlt, und dann unter stetem starkem Schütteln abwechslungsweise zunächst 1 cm<sup>3</sup> einer 6-n. Natronlauge, dann 1 cm<sup>3</sup> einer Toluol-phosgenlösung, die in 100 cm<sup>3</sup> Toluol 15 bis 20 gr Phosgen enthält, zugegeben, und jeweilen bis zum Verschwinden des Phosgeneruchs mit der erneuten Zugabe der Lauge gewartet. Durch Prüfen mit Lackmuspapier stellt man fest, ob nach Verschwinden des Phosgeneruchs die Lösung nicht mehr stark alkalisch reagiert, ansonst man ohne erneute Laugenzugabe eine neue Portion Phosgen zufügt, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Alkaliüberschüsse sind zu vermeiden, indem dadurch eine teilweise Verseifung des Esters erfolgt, was verschlechterte Ausbeute bedingt. Der Prozess wurde unterbrochen, nachdem ca. 15 cm<sup>3</sup> Phosgenlösung verbraucht waren. Der Carbamido-di-essigsäure-äthylester beginnt gleich am Anfang des Prozesses auszukrystallisieren, und ballt sich in der Toluol-

<sup>1)</sup> B. 34, 433 (1901); ferner C. 1906, II, 671.

schicht zu einem Klumpen zusammen. Das Reaktionsgemisch, das man am Ende schwach sauer werden lässt, wird sofort abgesaugt, und der Ester aus ziemlich viel siedendem Wasser umkrystallisiert. Smp. 146° bis 148°. Ausbeute 3 gr umkrystallisiertes Produkt.

*Bildung der Hydantoin-3-essigsäure aus Carbamido-di-essigsäure-diamid*  
(Formel V).

Das oben beschriebene Carbamido-di-essigsäure-diamid wurde mit n. Salzsäure während 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung im Vakuum wurde der Rückstand zweimal aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert, wobei derbe farblose Kryställchen erhalten wurden, die bei 195° bis 196° schmelzen, nachdem sie schon einige Grade früher zu sintern beginnen, und deren Analysenwerte für die Hydantoin-essigsäure stimmen.

7,310 mgr Subst.	gaben	5,806 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(17,75°, 738 mm)
5,690 mgr Subst.	gaben	0,885 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(15°, 738 mm)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 37,97	N 17,72%
	Gef. „	38,41	„ 17,58%

Zur weiteren Identifizierung der Säure verseiften wir den aus dem oben beschriebenen, aus Carbamido-glycyl-glycinester hergestellten Hydantoin-3-essigsäure-äthylester mit Salzsäure.

1 gr des Esters wurde in einer Mischung von 6 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 10 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, und die Lösung während 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der nach dem Verdampfen im Vakuum hinterbleibende Rückstand ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser eine Säure mit dem Schmelzpunkt 196°, die in allen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Säure übereinstimmt. Mischschmelzpunkt unverändert.

8,740 mgr Subst.	gaben	1,420 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 738 mm)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	N 17,72%	
	Gef. „	17,87%	

*Hydantoin-3-essigsäure aus Carbamido-di-essigsäure-äthylester*  
(Formel VI).

Es hat sich gezeigt, dass die Hydantoin-3-essigsäure annähernd quantitativ durch saure Hydrolyse aus dem leicht zugänglichen Carbamido-di-essigsäure-äthylester hergestellt werden kann.

Erhitzt man den Carbamido-di-essigsäure-äthylester während 24 Stunden auf dem Wasserbade mit einer Mischung, bestehend aus 100 Teilen Äther und 60 Teilen konz. Salzsäure, so hinterbleibt nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockene ein Rückstand, der nach dem Lösen in wenig heissem Wasser nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank als derbe Krystalle erhalten wird, die bei 196° bis 198° schmelzen, und die mit der oben beschriebenen Hydantoin-3-essigsäure identisch sind. Ausbeute gut.

4,28 mgr Subst.	gaben	0,700 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 727 mm)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	N 17,72%	
	Gef. „	17,86%	

Die Hydantoin-3-essigsäure ist sehr säure-beständig, der Ring wird aber durch Alkalien leicht geöffnet. Mit Natriumcarbonat und sehr wenig Pikrinsäurelösung gibt die Säure eine schon in der Kälte allmählich eintretende, bei längerem Kochen wieder verschwindende intensive Rotbraunfärbung.

Hydantoin-3-essigsäure und starke Salzsäure. 1 gr der Säure wurde mit 20 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 während zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die nur schwach gelblich gefärbte Lösung wurde im Vakuum verdampft, und der Rückstand unter Verwendung von Tierkohle aus wenig Wasser umkrystallisiert. Unverändertes Ausgangsmaterial.

Hydantoin-3-essigsäure und Alkohol. 1 gr der Säure wurde während drei Stunden mit 15 cm<sup>3</sup> 90-proz. Äthylalkohol auf 180° erhitzt. Aus der klaren Reaktionslösung liess sich nach dem Verdampfen des Alkohols der Hydantoin-3-essigsäure-äthylester in guter Ausbeute isolieren. Eine Spaltung des Ringes hat somit nicht stattgefunden. Smp. 118°—120°.

Hydantoin-3-essigsäure und Natronlauge. 1 gr der Säure wurde mit 15 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge während anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und hierauf das Alkali durch Zusatz von 15 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure gebunden. Aus der erhaltenen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit schöne Nadeln ab, die bei raschem Erhitzen nicht scharf etwas oberhalb 200° unter Gasentwicklung schmelzen, und im Unterschied zum Ausgangsmaterial in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Die Verbindung stimmt in Eigenschaften und Analyse mit der von *E. Fischer*<sup>1)</sup> beschriebenen Glycyl-glycin-carbonsäure (Formel VI) überein, die von letzterem durch Verseifen von Carbäthoxy-glycyl-glycinester hergestellt worden ist.

10,190 mgr Subst. gaben 7,298 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,35°, 738 mm)

10,800 mgr Subst. gaben 1,565 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 719,5 mm)

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 34,09 N 15,90%

Gef. „ 34,37 „ 15,78%

#### 5-Benzalhydantoin-3-essigsäure (Formel VII).

5 gr Hydantoin-3-essigsäure werden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig durch Erwärmen gelöst, und hierauf 15 gr gepulvertes frisch geschmolzenes Natriumacetat, 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid und 10 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd zugefügt. Das Gemisch wird im Ölbad während 9 Stunden im Sieden gehalten. Die anfängliche klare Lösung trübt sich nach einiger Zeit, und scheidet in immer grösser werdender Menge das Kondensationsprodukt als feines Pulver ab, was oft lästiges Stossen verursacht. Jedenfalls ist es vorteilhaft, das Erhitzen möglichst ununterbrochen durchzuführen. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wird dieselbe in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, mit Salzsäure schwach angesäuert, das feste

abgeschiedene Produkt abgesaugt, und zur Entfernung des Benzaldehyds und der Benzoesäure mit 100 cm<sup>3</sup> Äther durchgeschüttelt.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren dieses Rohproduktes aus siedendem Eisessig erhält man die 5-Benzal-hydantoin-3-essigsäure als schneeweiße Nadelchen, die bei 260° schmelzen. Ausbeute 5 gr reines Produkt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig.

In verdünnter Natronlauge gelöst und während 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, scheidet sich die Verbindung beim Ansäuern mit Salzsäure unverändert aus.

8,980 mgr Subst. gaben 11,060 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,55°, 738 mm) und 3,415 mgr H<sub>2</sub>O

8,325 mgr Subst. gaben 0,852 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 724 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 58,54	H 4,06	N 11,38%
	Gef. „ 58,51	„ 4,25	„ 11,30%

*Äthylester* (Formel VIII). Der 5-Benzal-hydantoin-3-essigsäure-äthylester kann direkt durch Kondensation des Hydantoin-3-essigsäure-äthylesters mit Benzaldehyd in der oben beschriebenen Weise erhalten werden, wir haben es jedoch vorteilhafter gefunden, zunächst durch Kondensation die freie Säure zu gewinnen, und diese dann zu verestern.

Die Säure lässt sich leicht durch Erwärmen der absolut alkoholischen Suspension derselben unter gleichzeitiger Sättigung mit Chlorwasserstoffgas verestern. Nach dem Abdampfen der Lösung wird der Rückstand einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln. Smp. 174°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem, schwer löslich dagegen in kaltem Alkohol.

8,75 mgr Subst. gaben 11,24 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,90°, 738 mm) und 4,155 mgr H<sub>2</sub>O

5,26 mgr Subst. gaben 0,490 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 728 mm)

C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 61,32	H 5,11	N 10,18%
	Gef. „ 61,50	„ 5,31	„ 10,22%

*5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure-äthylester* (Formel IX).

2 gr Benzal-hydantoin-essigsäure-äthylester werden in 30 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol gelöst, und 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, worauf man die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert. Indem das Gemisch auf dem Wasserbade in schwachem Sieden gehalten wird, fügt man in kleinen Portionen 80 bis 100 gr 2½-proz. Natriumamalgam zu, und sorgt durch erneute Zugabe von kleinen Portionen Essigsäure, dass das Reaktionsgemisch stets schwach sauer reagiert. Nach beendeter Reaktion erfüllt sich beim Erkalten die Flüssigkeit mit feinen Nadeln. Durch Eingiessen in viel Wasser wird die Abscheidung vervollständigt, und das beigemengte Natriumacetat gelöst. Das abgesaugte, und mit Wasser gut gewaschene Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol rein.

Der 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure-äthylester bildet lange farblose Nadeln, die den Schmelzpunkt 155° besitzen. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Verbindung gibt beim Kochen intensive Carbonylreaktion.

6,060 mgr Subst. gaben 7,931 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,55°, 723 mm)  
 7,775 mgr Subst. gaben 10,025 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,40°, 724 mm) und 4,100 mgr H<sub>2</sub>O  
 8,710 mgr Subst. gaben 0,820 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 721 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 60,86 H 5,80 N 10,13%  
 Gef. „ 60,88; 60,68 „ 5,90 „ 10,21%

*5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure* (Formel X).

1 gr des oben beschriebenen Esters wurde während acht Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Es fand dabei keine Hydrolyse des Hydantoinringes statt, sondern nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit krystallisierte nach einigem Stehen daraus die 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in farblosen derben Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Smp. 181° bis 183°. Pikrinsäurereaktion allmählich beim Kochen, dann aber sehr intensiv.

7,680 mgr Subst. gaben 9,484 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,30°, 720 mm) und 3,465 mgr H<sub>2</sub>O  
 7,860 mgr Subst. gaben 0,835 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 722 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 58,06 H 4,84 N 11,30%  
 Gef. „ 57,80 „ 5,05 „ 11,52%

*5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure-amid.*

Beim Versuch durch Einwirkung von Ammoniak auf den 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure-äthylester den Hydantoinring zu öffnen, um zum entsprechenden Aminosäure-diureid zu gelangen, wie das beim Hydantoin-3-essigsäure-äthylester gelingt, zeigte sich, dass das Ring-system in diesem Falle viel stabiler ist: es wurde das Amid der 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure erhalten.

2 gr des Esters wurden in 50 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol gelöst. Die bei 0° mit Ammoniak gesättigte Lösung erhitzen wir im geschlossenen Rohr während 24 Stunden auf 100°. Der nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende, in kaltem Wasser schwer lösliche Rückstand ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser und einmaligem Krystallisieren aus heissem Alkohol weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 216° bis 218°. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Beim kurzen Aufkochen derselben mit konz. Salzsäure krystallisiert nach dem Erkalten die freie Säure mit dem Schmelzpunkt 181° bis 182° aus.

8,080 mgr Subst. gaben 9,997 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (18,63°, 725 mm) und 4,080 mgr H<sub>2</sub>O  
 4,840 mgr Subst. gaben 0,752 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 725 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,30 H 5,30 N 17,00%  
 Gef. „ 58,50 „ 5,65 „ 17,01%

*5-p-Methoxy-benzal-hydantoin-3-essigsäure* (Formel XI).

6 gr Hydantoin-3-essigsäure werden mit 15 gr frisch destilliertem Anisaldehyd, 20 gr frisch geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat, 50 cm<sup>3</sup> Eisessig und 30 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid während 6 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Die anfänglich klare Lösung erfüllt sich bald mit einem feinen Krystallbrei. Dieser wird nach dem Erkalten in 400 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäure-anhydrids kurze Zeit erwärmt, dann mit verd. Salzsäure angesäuert, und nach dem Erkalten das Produkt abgesaugt. Die schmierige Masse ergibt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig schöne, schwach gelblich gefärbte Nadelchen, die bei 275° schmelzen. Ausbeute 6 gr.

Die Verbindung ist in kaltem Eisessig sowie in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Pikrinsäurereaktion negativ.

6,900 mgr Subst.	gaben 8,322 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(18,63°, 720 mm)
6,585 mgr Subst.	gaben 7,981 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(20,76°, 723 mm)
8,365 mgr Subst.	gaben 0,789 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20,50°, 721 mm)
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 56,50	N 10,10%
	Gef. „ 56,63; 56,60	„ 10,68%

*5-p-Methoxy-benzal-hydantoin-3-essigsäure-äthylester* (Formel XII).

Die oben beschriebene Säure wird mit 50 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol für jedes Gramm übergossen, und ohne Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade löst sich die Säure allmählich auf, während gleichzeitig der Ester auszukrystallisieren beginnt. Häufiges Schütteln und ziemlich langes Erwärmen der Masse sind zur vollständigen Veresterung notwendig. Nach Beendigung des Prozesses wurde die bei 0° total abgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem absol. Alkohol schieden sich schöne weisse Nadeln ab. Smp. 182° bis 183°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in siedendem Wasser.

7,740 mgr Subst.	gaben 9,870 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(21,50°, 723 mm)
6,660 mgr Subst.	gaben 0,590 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(26°, 723 mm)
C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 59,18	N 9,21%
	Gef. „ 59,33	„ 9,41%

*5-p-Methoxy-benzyl-hydantoin-3-essigsäure-äthylester* (Formel XIII).

2 gr des Benzalesters wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol aufgelöst, 20 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben, und die Hydrierung in derselben Weise vorgenommen wie es für die Gewinnung des 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-äthylesters beschrieben worden ist. Nach völligem Verbrauch des Amalgams wurde das Quecksilber abfiltriert und mit Wasser auf 400 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach einstündigem Stehen ergab die weisse ausgeschiedene Masse nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol feine weisse

Nadeln, die bei 140° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in viel heissem Wasser.

5,600 mgr Subst. gaben 6,982 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (20,90°, 728 mm)

6,900 mgr Subst. gaben 0,582 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 720 mm)

C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 58,80	N 9,15%
	Gef. „ 58,60	„ 9,17%

*Carbamido-α-di-propionsäure-äthylester*<sup>1)</sup> (Formel XIV).

50 gr Alaninester werden in 1 Liter absol. Äther gelöst. In diese Lösung lässt man unter Kühlung mit Eiswasser langsam und unter stetem Schütteln aus einem Tropftrichter eine ca. 15-proz. Toluolphosgenlösung eintropfen, bis ein Tropfen der Ätherlösung auf blauem Lackmuspapier intensive Rötung bewirkt. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Phosgenlösung beginnt die Abscheidung eines z. T. öligen, z. T. krystallisierten Produktes, bestehend aus Alaninesterhydrochlorid und Carbamido-di-propionsäure-äthylester. Nach beendigter Reaktion lässt man das Gemisch noch ein bis zwei Stunden im Eischrank stehen, saugt dann das abgeschiedene Produkt von der Ätherlösung ab, und wäscht mit wenig absol. Äther nach. Zur Abtrennung des Alaninesterhydrochlorids zerreibt man das Gemisch mit wenig Wasser in einem Mörser, wobei dieses in Lösung geht, saugt das in Wasser schwer lösliche Produkt davon ab, und wäscht dieses mit kaltem Wasser gut nach. Durch Eindampfen dieser wässerigen Filtrate kann annähernd die Hälfte des als Ausgangsmaterial verwendeten Alaninesters in Form seines Hydrochlorids (z. T. verseift) zurückgewonnen werden.

Der in Wasser schwer lösliche Carbamido-di-propionsäure-ester wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser rein erhalten. Die Verbindung bildet feine weisse Nadeln, die in kaltem Wasser und Äther sehr schwer löslich, dagegen ziemlich leicht in heissem Wasser, und leicht löslich in Alkohol sind. Smp. 152°. Die Substanz gibt beim Kochen mit Natriumcarbonat und Pikrinsäurelösung eine bleibende intensive Carbonylreaktion. Sie ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

9,250 mgr Subst. gaben 10,060 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22,30°, 724 mm)

8,960 mgr Subst. gaben 0,882 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 726 mm)

C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 50,77	N 10,77%
	Gef. „ 50,48	„ 10,88%

Beim Eindampfen des nach dem Absaugen des Alaninesterhydrochlorids und Carbamido-di-propionsäure-esters übrigbleibenden Ätherfiltrates hinterbleibt ein Öl, das nach dem Vertreiben des Toluols auf dem Wasserbade im Vakuum nach einigem Reiben und Stehen in der Kälte erstarrte. Das Produkt ist in Benzol und Äther leicht löslich.

Zur Reinigung wurde es in sehr wenig Benzol gelöst, und die Lösung dann bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt. Nach

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde von Herrn G. Wolf hergestellt.

einigem Stehen schieden sich farblose Nadeln aus, die bei 84° bis 85° schmelzen. Die Analyse dieser Substanz ergab dieselben Resultate wie für den Carbamido-di-propionsäure-ester. Mit der Aufklärung dieser eigentümlichen Erscheinung sind wir noch beschäftigt.

*5-Methyl-hydantoin-3- $\alpha$ -propionsäure*<sup>1)</sup> (Formel XV).

10 gr Carbamido- $\alpha$ -di-propionsäure-ester werden mit einer Mischung, bestehend aus 100 cm<sup>3</sup> Äther und 60 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure übergossen, dann das Gemenge während kurzer Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich alles gelöst hat, und darauf während 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Äther und Salzsäure werden sodann im Vakuum abdestilliert, wobei als Rückstand eine weisse pulverige Masse zurückbleibt.

Durch Umkrystallisieren aus sehr wenig siedendem Wasser krystallisiert die Substanz nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank als derbe kugelige Aggregate. Ausbeute 5 gr.

Zur Analyse wurde die 5-Methyl-hydantoin-3- $\alpha$ -propionsäure ein zweites Mal aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Substanz bildet farblose massive Kryställchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und selbst aus übersättigten Lösungen nur sehr langsam wieder auskrystallisieren. Carbonylreaktion stark positiv. Smp. 187° bis 189° nach vorherigem Sintern.

7,570 mgr Subst. gaben 7,337 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (20,95°, 724 mm) und 3,980 mgr H<sub>2</sub>O

8,735 mgr Subst. gaben 11,61 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 726 mm)

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	45,16	H	5,38	N	15,05%
	Gef. „	45,27	„	5,88	„	14,84%

*Carbamido-di- $\alpha$ -isocaproensäure-äthylester* (Formel XVI).

Die Verbindung ist schon von *Hugounenq* und *Morel*<sup>2)</sup> hergestellt worden, da wir sie aber in anderer Weise gewonnen haben, beschreiben wir auch unsere Herstellungsmethode.

20 gr Leucin wurden zweimal mit je 200 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol durch Sättigen mit Salzsäuregas verestert. Die Lösung wurde schliesslich im Vakuum bis zur Trockene eingedampft, und so lange erhitzt, bis die letzten Spuren Alkohol entfernt waren. Den Rückstand von salzsaurem Leucinester nimmt man in 20 cm<sup>3</sup> Wasser auf, filtriert wenn nötig, und bringt die Lösung in ein Becherglas, das in Eis-Kochsalz-Kältemischung steht. Durch intensives Rühren mit der Turbine hält man die Lösung in starker Bewegung, und lässt nun aus zwei Büretten, von denen die eine 6-n. Natronlauge, die andere eine 15-proz. Toluolphosgenlösung enthält, abwechselungsweise je ein cm<sup>3</sup> Lauge und dann ein cm<sup>3</sup> Phosgenlösung zufließen. Vor der erneuten Zugabe von Lauge wartet man stets einige Zeit, bis der Geruch des Phosgens verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch soll vor der Laugenzugabe auf Lackmus

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde von Herrn *G. Wolf* hergestellt.

<sup>2)</sup> loc. cit.

neutral oder schwach sauer reagieren, nach der Laugenzugabe schwach alkalisch sein. Ist dies nicht der Fall, so ist durch vermehrte Zugabe der einen oder der anderen Komponente dieser Zustand herzustellen.

Nach Verbrauch von etwa 70 cm<sup>3</sup> Phosgenlösung ist die Reaktion beendigt, wobei man die Lösung schwach sauer werden lässt.

Nun wird das ganze Reaktionsgemisch mit viel Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther und das Toluol abdestilliert, und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.

Entsprechend den Angaben von *Hugouenq* für den Carbomido-di-*a*-isocapronsäure-ester erhielten wir bei 170° bis 180° (15 mm) bei der erstmaligen Destillation eine Fraktion, die etwa die Hälfte der gesamten destillierten Menge betrug. Bei nochmaliger Fraktionierung sank die Menge dieser Fraktion unter ein Viertel der Gesamtmasse, wobei ein stets in grösserer Menge auftretendes höher siedendes Produkt entstand.

#### 5-Isobutyl-hydantoin-3-*a*-isocapronsäure-äthylester (Formel XVII).

Dieser Ester bildet das Hauptprodukt der wiederholten Destillation des Carbamido-di-*a*-isocapronsäure-äthylesters im Vakuum und bildet die Fraktion, die unter 12 mm bei 225° bis 230° übergeht.

Die Verbindung bildet einen farblosen, in der Kälte sehr zähflüssigen Syrup, der auch nach wochenlangem Stehen nicht erstarrt. Sie ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Carbynylreaktion erscheint allmählich nach einigem Kochen sehr deutlich.

7,450 mgr Subst. gaben 9,515 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,90°, 726 mm) und 5,980 mgr H<sub>2</sub>O

12,270 mgr Subst. gaben 1,024 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 727 mm)

6,450 mgr Subst. gaben 0,542 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm)

C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	60,36	H	8,79	N	9,39%
	Gef. „	60,12	„	8,98	„	9,27; 9,32%

#### 5-Isobutyl-hydantoin-*a*-isocapronsäure (Formel XVIII).

2 gr des 5-Isobutyl-hydantoin-3-*a*-isocapronsäure-äthylesters wurden in dem üblichen Äther-Salzsäuregemisch aufgelöst und zur Verseifung während 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach dem völligen Abdestillieren der Salzsäure im Vakuum hinterblieb ein dicker Syrup, der zur weiteren Reinigung unter Erwärmen in verdünnter Sodalösung aufgenommen, und von unlöslichen nicht verseiften Teilen abfiltriert wurde. Beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich die Säure als farblose Tropfen ab, die nach dem Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Äthers als dickes Öl zurückbleiben, das nach längerem Stehen, Impfen und Reiben krystallinisch erstarrt. Impfkryställchen erhält man ziemlich rasch durch Aufkochen eines Tropfens des Öles mit wenig Wasser und Abkühlen der Suspension.

Die Verbindung wurde zur Analyse zweimal aus wenig siedendem Toluol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise die Säure als mikrokristallinisches schneeweisses Pulver, das bei 140° zu sintern beginnt und bei 148° schmilzt.

Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Carbonylreaktion allmählich auftretend.

7,650 mgr Subst. gaben 9,235 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (17,60°, 731 mm) und 5,590 mgr H<sub>2</sub>O  
 6,430 mgr Subst. gaben 0,593 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 731 mm)

C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	57,73	H	8,21	N	10,35%
	Gef. „	57,84	„	8,18	„	10,37%

#### *Hydrolyse des Carbonyl-bis-glycyl-glycinesters mit Salzsäure.*

2 gr Carbonyl-bis-glycyl-glycinester (nach der Vorschrift von *E. Fischer*<sup>1)</sup> hergestellt) wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 während zweieinhalb Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz löst sich dabei rasch auf, und die Lösung färbt sich allmählich schwach gelblich. Nach dem Eindampfen derselben im Vakuum zur Trockne ergab der Rückstand nach dem Aufnehmen in wenig Wasser vorübergehende intensive Carbonylreaktion. Kochen mit Tierkohle, Einengen der Lösung auf ein kleines Volumen und Stehenlassen derselben während 24 Stunden bei 0° lieferte schön ausgebildete derbe Krystalle, die nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 198° besitzen, und mit der beschriebenen Hydantoin-3-essigsäure identisch sind.

6,260 mgr Subst. gaben 1,003 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5° 726 mm)

C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N	17,72%
	Gef. „	17,68%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### **Zur Kenntnis der Hypobromittitration von Aminosäurederivaten**

von **Ch. Gränacher** und **G. Wolf**.

(28. IX. 27.)

In der vorangehenden Mitteilung ist gezeigt worden, dass Carbamino-bis-aminosäurederivate durch saure Hydrolyse leicht in 3,5-Hydantoinderivate übergehen. Nachdem die Carbonyl-bis-peptidderivate von *P. Briegl*<sup>2)</sup>, *St. Goldschmidt*<sup>3)</sup> und *E. Abderhalden*<sup>4)</sup> einer eingehenden Untersuchung über das Verhalten bei der Hypobromittitration nach der Methode von *Stefan Goldschmidt* und *Ch. Steigerwald*<sup>5)</sup> unterzogen

<sup>1)</sup> B. **35**, 1101 (1932).

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **152**, 240 (1926).

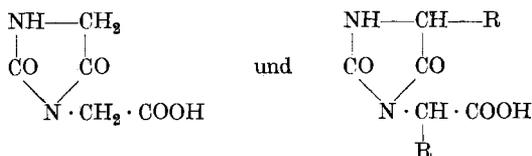
<sup>3)</sup> Z. physiol. Ch. **165**, 152 (1927).

<sup>4)</sup> Z. physiol. Ch. **168**, 201 (1927).

<sup>5)</sup> B. **58**, 1346 (1925).

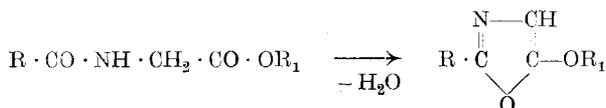
worden sind, erschien es nicht uninteressant, festzustellen, wie sich die Anhydridformen der Aminosäure-diureide dem Hypobromit gegenüber verhalten. *Brigl* und *Abderhalden* haben bei der Titration des Carbonyl-bis-glycyl-glycins und des Carbonyl-bis-glycyl-leucins Kurven erhalten, die an diejenigen der Diketo-piperazine von *Goldschmidt* erinnern, wobei insbesondere wie bei den letzteren ein rascher Anfangsverbrauch an Hypobromit festgestellt worden ist. Andererseits hat *St. Goldschmidt*<sup>1)</sup> beobachtet, dass die durch Hypobromitabbau der Diketo-piperazine erhaltenen Hydantoinderivate durch Hypobromit nicht angegriffen werden.

Demgegenüber haben wir nun feststellen können, dass unsere durch saure Hydrolyse von Aminosäure-diureiden erhaltenen Hydantoinkörper vom Typus



mit Hypobromit reagieren, und Verbrauchskurven mit raschem Anfangsverbrauch ergeben, wie sie in der Tabelle I eingezeichnet sind. Die Bestimmungen wurden genau nach den Angaben von *St. Goldschmidt* und *Ch. Steigerwald* durchgeführt. Die untersuchte Hydantoin-3-essigsäure und die 5-Methyl-hydantoin-3- $\alpha$ -propionsäure sind in Wasser leicht lösliche Substanzen, so dass zur Lösung derselben kein Alkali verwendet werden muss, und insofern die Hypobromiteinwirkung nicht auf eine zum vorneherein stattfindende Alkalihydrolyse zurückgeführt werden kann. Schliesslich ist in der vorangehenden Publikation gezeigt worden, dass wenn die Hydantoin-3-essigsäure durch Alkali hydrolysiert würde, die Glycyl-glycin-carbonsäure von *E. Fischer* entstünde, die nach den Untersuchungen *Goldschmidts* nicht angegriffen wird. Ausserdem bewirkt, wie in einem besonderen Versuch gezeigt wird, das Lösen der 5-Methyl-hydantoin-3-essigsäure in 0,1-n. Natronlauge und ein halbstündiges Stehenlassen derselben vor der Bestimmung keine wesentliche Änderung der Titrationskurve.

Ferner hat es uns auch interessiert, das Verhalten der früher von *P. Karrer* und *Ch. Gränacher*<sup>2)</sup> hergestellten Oxazolderivate gegenüber Hypobromit kennen zu lernen, die als Modelle einer Anhydridform von Dipeptiden aufgefasst werden können:

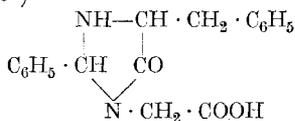


<sup>1)</sup> A. 456, 22 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. 7, 763 (1924).

Wir haben das zu diesem Zweck geeignetste, das in Wasser leicht lösliche 2-Methyl-4-äthoxy-oxazol verwendet, und gefunden, dass auch dieser Verbindungstypus unter raschem Anfangsverbrauch von 2 Mol. Hypobromit reagiert. Eine vorangehende Alkalihydrolyse kann auch hier nicht die Ursache des Hypobromitverbrauchs sein, da diese Oxazolderivate gegen Alkali recht beständig sind.

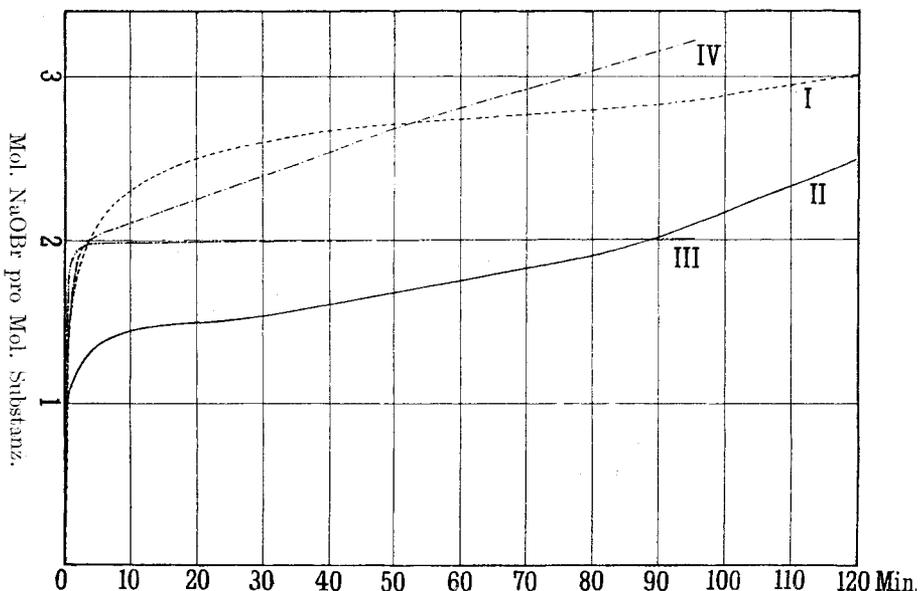
Endlich ist auch ein Imidazolidonderivat, die 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-1-essigsäure<sup>1)</sup>



in den Kreis der Untersuchung einbezogen worden, als ein zu den Imidazolonen, die als Anhydridform von Tripeptiden aufgefasst werden können, nahestehender Körpertypus. Das von *P. Karrer* und *Ch. Gränacher*<sup>2)</sup> hergestellte 2-Phenyl-glyoxalon-5 erweist sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser für die Bestimmung der Titrationskurve als ungeeignet.

Auch beim Imidazolidonkörper ergab sich ein charakteristischer Hypobromitverbrauch, wie aus der Kurve IV der Tabelle 1 zu sehen ist.

Wie diese Versuche zeigen, kann die Hypobromittitration kaum als spezifisch für die Ketopiperazine und Derivate derselben angesprochen werden, nachdem die oben beschriebenen cyclischen Aminosäurederivate ebenfalls durch Hypobromit in typischer Weise angegriffen werden.



I Hydantoin-3-essigsäure; II 5-Methyl-hydantoin-3- $\alpha$ -propionsäure; III 2-Methyl-4-äthoxy-oxazol; IV 2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-essigsäure.

<sup>1)</sup> Helv. 10, 255 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. 7, 780 (1924).

Dadurch wird die Bedeutung der Hypobromittitration zur Konstitutionsaufklärung verschiedener Aminosäurederivate in keiner Weise geschmälert.

Während allfällig vorhandene Carbonyl-bis-peptide in Proteinstoffen durch das Auffinden von Hydantoinderivaten im Hydrolysat festgestellt werden können, ist es die Aufgabe weiterer Untersuchungen, die Hypobromitabbauprodukte der Oxazol- und Imidazolverbindungen festzustellen, die eventuell andere sein können als die von *St. Goldschmidt* gefundenen Diketo-piperazin- und Peptidabbauprodukte, wodurch ein weiterer Schluss auf die Konstitution der Proteine möglich sein wird.

### Experimenteller Teil.

Die Hypobromitlauge wurde genau nach den Angaben von *St. Goldschmidt* und *Ch. Steigerwald*<sup>1)</sup> hergestellt (1,5 l 0,5-n. NaOH, 16 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub>) und auch bei den Titrations die bestimmten Vorsichtsmassregeln innegehalten. Genau gewogene Substanzmengen (stets ca. 0,2 gr) sind in 40 cm<sup>3</sup> Wasser, bei den wasserunlöslichen Substanzen unter Zugabe von einigen Tropfen verd. Natronlauge aufgelöst, und auf 0° abgekühlt worden; dann wurden je 120 cm<sup>3</sup> Hypobromitlauge (0°) zugefügt, und nach bestimmten Zeitintervallen 20 cm<sup>3</sup> des Reaktionsgemisches herauspipetiert, und mit Natriumthiosulfat das unverbrauchte Hypobromit zurücktitriert.

Der Hypobromitverbrauch ist auf verbrauchte Molekeln NaOBr pro 1 Molekel Substanz umgerechnet worden.

#### *Hydantoin-3-essigsäure. (I)*

a) 0,2020 gr Subst., 40 cm<sup>3</sup> Wasser, 120 cm<sup>3</sup> NaOBr-Lösg.

Zeit	1,5	7	15	25	46	92	135	Min.
Verbr. Mol.	1,54	2,21	2,41	2,55	2,70	2,84	3,07	

b) 0,1993 gr Subst., sonst wie a.

Zeit	1,5	7	15	25	38	Min.
Verbr. Mol.	1,69	2,19	2,44	2,57	2,61	

#### *5-Methyl-hydantoin-3- $\alpha$ -propionsäure. (II)*

a) 0,1967 gr Subst., 40 cm<sup>3</sup> Wasser, 120 cm<sup>3</sup> NaOBr.

Zeit	1,5	7	14	32	45	69	Min.
Verbr. Mol.	1,16	1,37	1,43	1,53	1,68	1,82	

b) 0,2402 gr Subst.

Zeit	1,5	7	15	25	45	90	120	Min.
Verbr. Mol.	1,16	1,44	1,44	1,49	1,65	2,03	2,5	

c) 0,2006 gr Subst. in 40 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH gelöst, und eine halbe Stunde bei 0° stehen gelassen, und erst dann mit 120 cm<sup>3</sup> Hypobromitlauge versetzt.

Zeit	1,5	7	15	25	45	60	Min.
Verbr. Mol.	1,14	1,33	1,49	1,52	1,64	1,71	

<sup>1)</sup> B. 58, 1350 (1925)

*2-Methyl-4-äthoxy-oxazol.* (III)

a) 0,2150 gr Subst., 40 cm<sup>3</sup> Wasser, 120 cm<sup>3</sup> NaOBr-Lösg.

Zeit	1,75	6,5	15	35	85	Min.
Verbr. Mol.	1,92	1,95	1,95	1,95	2,0	

b) dasselbe.

*2-Phenyl-4-benzyl-5-glyoxalidon-essigsäure.* (IV)

a) 0,2738 gr Subst. 40 cm<sup>3</sup> Wasser, die einige Tropfen verd. NaOH enthalten, 120 cm<sup>3</sup> NaOBr-Lösg.

Zeit	3	8,5	18	36	98	Min.
Verbr. Mol.	2,03	2,08	2,15	2,50	3,25	

b) 0,2696 gr Subst. Sonst wie oben.

Zeit	1,75	12,5	25,5	52	Min.
Verbr. Mol.	1,73	2,24	2,35	2,73	

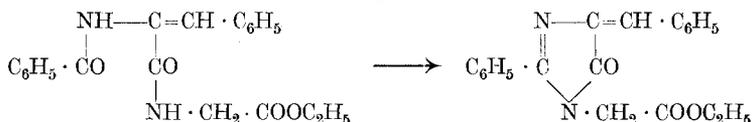
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## Über Glyoxalone und Glyoxalidone II

von Ch. Gränacher und G. Gulbas.

(28. IX. 27.)

Anschliessend an die vor einiger Zeit publizierte Arbeit des einen von uns<sup>1)</sup>, in der ein Weg zur Gewinnung eines neuen Typus von Glyoxalon- und Glyoxalidonderivaten aus N-substituierten Benzal-hippur- und Benzal-acetur-säurederivaten gemäss dem Schema:

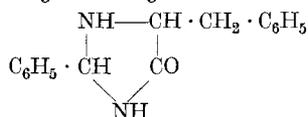


gefunden worden ist, haben wir die Arbeitsmethode noch auf eine grössere Anzahl von Verbindungen angewendet, und die früher gefundene Regel bezüglich der Fähigkeit des Glyoxalonringschlusses derselben weiter bestätigt gefunden.

Die so erhaltenen Substanzen, die alle bisher unbekannt waren, werden hier noch kurz angeführt.

### Experimenteller Teil.

#### *2-Phenyl-4-benzyl-imidazolidon-5.*



Als Ausgangsmaterial diente das von E. Erlenmeyer<sup>2)</sup> dargestellte *2-Phenyl-4-benzal-imidazol-5*, das leicht aus Benzoyl- $\alpha$ -aminozimt-

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 246 (1927).

<sup>2)</sup> B. **33**, 2036 (1900).

säure-amid durch Erhitzen mit wässriger Natronlauge erhalten werden kann.

Die Reduktion der Verbindung verläuft am besten in schwach saurer Lösung. Das fein pulverisierte Benzal-imidazol (5 gr) wird in überschüssigem Alkohol suspendiert, das Gemisch mit Essigsäure schwach angesäuert und bei Wasserbadtemperatur allmählich mit 2½-proz. Natriumamalgam versetzt. Die Substanz löst sich dabei rasch auf, und man sorgt durch stetes Zugeben von wenig Eisessig, dass die Lösung nie alkalisch wird. Der Prozess ist beendet, wenn die Lösung annähernd farblos geworden, was nach ca. einer Stunde der Fall ist. Nun wird vom Quecksilber abgegossen, und falls beim Erkalten des Reaktionsgemisches Natriumacetat auskrystallisiert, dieses abfiltriert. Das im Vakuum stark eingeeugte Filtrat versetzt man mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser, wobei sich die Lösung milchig trübt und nach kurzer Zeit eine feste schwach gelblich gefärbte Verbindung abscheidet, die beim Waschen mit Äther weiss wird. (Ausbeute ca. 50% der Theorie.)

Durch Lösen des Imidazolidons in wenig Methylalkohol und Versetzen der Lösung mit viel Äther, scheidet sich nach einiger Zeit die Verbindung in farblosen Kryställchen ab. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

Das 2-Phenyl-4-benzyl-imidazol-5 bildet farblose derbe Kryställchen, die bei 145° bis 146° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich dagegen in Alkohol, und wird durch Mineralsäuren leicht gespalten, wodurch die angenommene Konstitution erhärtet wird.

7,175 mgr Subst.	gaben 11,485 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(22,05°, 738 mm)
7,74 mgr Subst.	gaben 4,480 mgr H <sub>2</sub> O	
6,830 mgr Subst.	gaben 4,020 mgr H <sub>2</sub> O	
7,095 mgr Subst.	gaben 0,715 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(7°, 720 mm)
6,195 mgr Subst.	gaben 0,608 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(15,5°, 720 mm)
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 76,17	H 6,35      N 11,11%
	Gef. „ 75,86	„ 6,58; 6,47    „ 11,24; 11,00%

*Spaltung mit Salzsäure.* 2,5 gr des Imidazolidons wurden in 10 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure suspendiert, und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit trat sehr lebhaft der Geruch des Benzaldehydes auf. Nach halbstündigem Erhitzen filtrierte man die Lösung von ungelösten Anteilen ab, und verdampfte die Lösung im Vakuum zur Trockene. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, zur Entfernung des Chlorions mit Silberoxyd geschüttelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und das Filtrat abermals zur Trockene verdampft. Der Rückstand löste sich in absol. Alkohol nur teilweise.

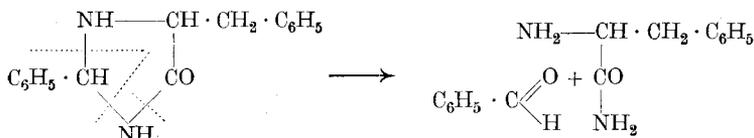
Der alkoholunlösliche Anteil wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert, wobei farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 264° auskrystallisierten, die sich als Phenylalanin erwiesen.

6,445 mgr Subst.	gaben 0,500 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(14°, 715 mm)
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ON	Ber. N 8,49%	Gef. N 8,68%

Der alkohollösliche Anteil krystallisierte nach dem Einengen der Lösung aus, wobei sich nach nochmaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus wenig siedendem Alkohol farblose Kryställchen ergaben, die bei 138° schmelzen und sich als Phenyl-alanin-amid erwiesen. Die Substanz gibt auch die Biuretreaktion, die für Phenyl-alanin-amid<sup>1)</sup> charakteristisch ist.

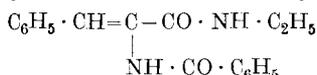
6,125 mgr Subst. gaben 0,936 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 730 mm)  
 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 17,07% Gef. N 17,28%

Somit treten als Spaltprodukte des 2-Phenyl-4-benzyl-imidazolidons Benzaldehyd, Phenyl-alanin und Phenyl-alanin-amid auf, gemäss dem Schema:



woraus hervorgeht, dass bei der Reduktion des Benzal-phenyl-imidazolons die Imidazolidonverbindung entstanden ist.

*Benzoyl- $\alpha$ -aminozimtsäure-äthylamid.*



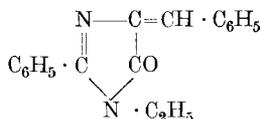
Die Verbindung wird leicht erhalten durch Einwirkung äquimolekularer Mengen Benzal-hippursäure-azlacton<sup>2)</sup> und Äthylamin in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Die gelbe Farbe des Azlactons verschwindet dabei sehr rasch. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser.

Das Benzoyl- $\alpha$ -aminozimtsäure-äthylamid ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Eisessig. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Smp. 187°.

7,905 mgr Subst. gaben 12,410 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (20,85°, 722 mm) und 4,405 mgr H<sub>2</sub>O.  
 5,155 mgr Subst. gaben 0,442 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 718 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 73,47 H 6,12 N 9,52%  
 Gef. „ 73,16 „ 6,23 „ 9,60%

*1-Äthyl-2-phenyl-4-benzal-imidazol-5.*



Die Wasserabspaltung aus dem Benzoyl- $\alpha$ -aminozimtsäure-äthylamid zu diesem Imidazolonderivat geschieht in der früher beschriebenen Weise<sup>3)</sup> durch einstündiges Erhitzen desselben im Vakuum auf 190° bis 200°.

<sup>1)</sup> B. **41**, 4427 (1908).

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 246 (1927).

<sup>3)</sup> loc. cit.

Die noch warme flüssige Reaktionsmasse wird in wenig Methylalkohol aufgenommen, wobei sich das 1-Äthyl-2-phenyl-4-benzalimidazon-5 als gelbes, bald erstarrendes Öl abscheidet. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol. Zur Analyse wurde sie zweimal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, und als schwefelgelb gefärbte derbe Aggregate erhalten, die schwach grünlich fluoreszieren. Smp. 110° bis 112°.

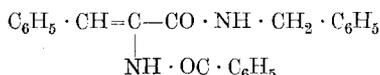
8,145 mgr Subst. gaben 13,210 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (18,70°, 738,5 mm)

4,66 mgr Subst. gaben 0,427 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 720 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 78,26	N 10,14%
	Gef. „ 78,14	„ 10,25%

Das durch Reduktion mit Natriumamalgam erhaltene entsprechende Imidazolidon bildet ein farbloses, nicht unzersetzt destillierendes, und auch nach monatelangem Stehen nicht erstarrendes Öl.

*Benzoyl-α-aminozimtsäure-benzylamid.*



Ist in analoger Weise hergestellt worden, wie die entsprechenden früher beschriebenen Verbindungen, aus äquimolekularen Mengen Hippursäure-azlacton und Benzylamin in alkoholischer Lösung.

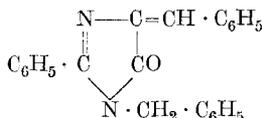
Die Verbindung bildet weisse derbe Nadelchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 173° bis 174°.

8,145 mgr Subst. gaben 13,01 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (17,45°, 738,5 mm)

7,11 mgr Subst. gaben 0,486 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,5°, 725 mm)

C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 77,53	N 7,86%
	Gef. „ 77,36	„ 7,66%

*1-Benzyl-2-phenyl-4-benzal-imidazon-5.*



Wird durch einstündiges Erhitzen des Benzoyl-α-aminozimtsäurebenzylamids im Vakuum auf 170° bis 180° erhalten.

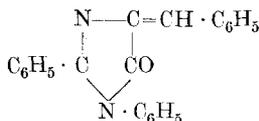
Hellgelb gefärbte nadelige Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 143° bis 144°

4,085 mgr Subst. gaben 0,304 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 717 mm)

6,625 mgr Subst. gaben 11,25 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (20,45°, 738,5 mm) und 3,275 mgr H<sub>2</sub>O

C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 81,66	H 5,33	N 8,28%
	Gef. „ 81,12	„ 5,53	„ 8,26%

1,2-Diphenyl-4-benzal-imidazol-5.



Diese Verbindung hat bereits *E. Erlenmeyer*<sup>1)</sup> aus dem von ihm dargestellten Benzoyl- $\alpha$ -aminozimtsäure-anilid durch Erhitzen mit Natronlauge sowohl als auch mit Essigsäure-anhydrid herzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg.

Der Ringschluss aus dem Benzoyl- $\alpha$ -aminozimtsäure-anilid zum Imidazolonderivat gelingt aber leicht beim Erhitzen des letzteren während einer Stunde im Vakuum auf 220° bis 230°.

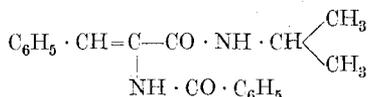
Aus der in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsmasse wird das 1,2-Diphenyl-4-benzal-imidazol-5 durch Umkrystallisieren aus siedendem Äthylalkohol oder Eisessig als strohgelb gefärbte schöne Nadeln erhalten, die bei 180° schmelzen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem Amylalkohol und Eisessig.

7,605 mgr Subst. gaben 12,95 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (20,35°, 738 mm) und 3,375 mgr H<sub>2</sub>O.

4,305 mgr Subst. gaben 0,345 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 719 mm)

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 81,48	H 4,94	N 8,64%
	Gef. „ 81,34	„ 4,97	„ 8,90%

Benzoyl- $\alpha$ -aminozimtsäure-isopropylamid.



In üblicher Weise aus äquimolekularen Mengen Benzal-hippursäure-azlacton und Isopropylamin in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet die Verbindung feine weisse Nadelchen, die bei 159° bis 160° schmelzen. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig, etwas schwerer löslich in Benzol. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisiert.

7,915 mgr Subst. gaben 12,250 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,00°, 738 mm) und 4,47 mgr H<sub>2</sub>O.

5,860 mgr Subst. gaben 0,471 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,5°, 727 mm)

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 73,70	H 6,32	N 9,09%
	Gef. „ 74,03	„ 6,49	„ 9,05%

Sämtliche Versuche, durch Erhitzen der Verbindung im Vakuum (zwischen 160° bis 200°) das entsprechende Imidazolonderivat zu erhalten, verliefen ohne Erfolg, indem stets als Reaktionsprodukt das charakteristische Benzal-hippursäure-azlacton erhalten wurde. Smp. 164°.

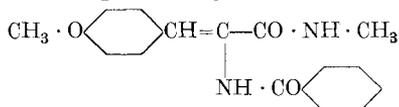
6,105 mgr Subst. gaben 0,324 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 728 mm)

C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. N 5,62%	Gef. N 5,72%
--	--------------	--------------

<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Anhydridisierung findet somit in diesem Fall unter gleichzeitiger Spaltung der Molekel statt, wie bereits früher<sup>1)</sup> beobachtet worden ist, indem hier das Zimtsäureamidstickstoffatom mit einem sekundären Kohlenstoffatom verbunden ist.

*Benzoyl- $\alpha$ -amino-*p*-methoxy-zimtsäure-methylamid.*



Wurde in üblicher Weise aus Anisal-hippursäure-azlacton und Methylamin in alkoholischer Lösung dargestellt.

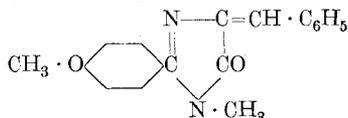
Aus Alkohol umkrystallisiert, prächtig glänzende weisse Blättchen. Smp. 219°.

4,04 mgr Subst. gaben 0,338 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 722 mm)

7,70 mgr Subst. gaben 11,20 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (18,95°, 738,5 mm) und 4,02 mgr H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 69,68	H 5,80	N 9,03%
	Gef. „ 69,90	„ 5,84	„ 9,29%

*1-Methyl-2-*p*-methoxyphenyl-4-benzal-imidazol-5.*



Durch einstündiges Erhitzen des Benzoyl- $\alpha$ -amino-*p*-methoxy-zimtsäure-methylamids im Vakuum auf 210° bis 220° erhalten, und in üblicher Weise aufgearbeitet.

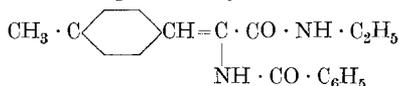
Aus siedendem Alkohol erhält man die Verbindung in schön sattgelb gefärbten Nadeln, die bei 163° schmelzen.

7,715 mgr Subst. gaben 11,94 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,25°, 738 mm) und 4,10 mgr H<sub>2</sub>O.

5,015 mgr Subst. gaben 0,450 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 727 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,28	H 5,95	N 9,59%
	Gef. „ 73,97	„ 5,48	„ 9,87%

*Benzoyl- $\alpha$ -amino-*p*-methoxyzimtsäure-äthylamid.*



Wird durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Anisal-hippursäure-azlacton<sup>2)</sup> und Äthylamin in alkoholischer Lösung erhalten. Die Verbindung bildet feine weisse Nadelchen. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig. Zur Analyse wurde die Substanz aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 214°.

6,345 mgr Subst. gaben 9,426 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,65°, 738 mm) und 3,620 mgr H<sub>2</sub>O.

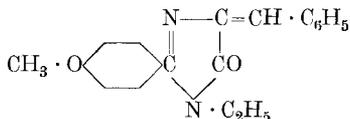
6,700 mgr Subst. gaben 0,525 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 724 mm).

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 70,37	H 6,17	N 8,64%
	Gef. „ 70,59	„ 6,38	„ 8,74%

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> A. **337**, 274 (1904).

1-Äthyl-2-p-methoxyphenyl-4-benzal-imidazol-5.



Durch Erhitzen des Benzoyl- $\alpha$ -amino-p-methoxy-zimtsäure-äthylamids während einer Stunde auf 200<sup>o</sup> bis 220<sup>o</sup> erhalten.

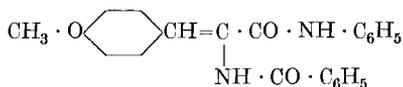
Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei sie als prächtig chromgelb gefärbte Nadeln erhalten wird, die bei 103<sup>o</sup> schmelzen.

7,270 mgr Subst. gaben 11,230 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (17,80<sup>o</sup>, 738 mm) und 3,955 mgr H<sub>2</sub>O.

6,410 mgr Subst. gaben 0,520 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>o</sup>, 723 mm)

C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,51	H 5,88	N 9,15%
	Gef. „ 74,66	„ 6,09	„ 9,02%

Benzoyl- $\alpha$ -amino-p-methoxyzimtsäure-anilid.



Diese Verbindung scheint bereits *F. Wittenberg*<sup>1)</sup> in unreiner Form erhalten zu haben, der sie als eine gelblich gefärbte Substanz vom Smp. 205<sup>o</sup> beschreibt.

Wir haben die Verbindung in der Weise hergestellt, dass Anisalhippursäure-azlacton mit überschüssigem Anilin während zwei bis drei Stunden zum Sieden erhitzt, und dann das Reaktionsgemisch mit viel Alkohol versetzt wurde. Es schied sich eine gelblich gefärbte Substanz ab, die, nachdem sie mit Alkohol und dann mit Eisessig ausgekocht, und schliesslich aus Nitrobenzol umkrystallisiert worden war, als schneeweisse wollige Nadelchen erhalten werden konnten, die bei 254<sup>o</sup> schmelzen.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

6,550 mgr Subst. gaben 10,09 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (18,20<sup>o</sup>, 738 mm) und 3,210 mgr H<sub>2</sub>O.

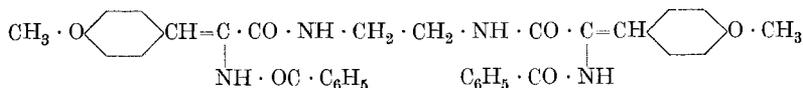
6,635 mgr Subst. gaben 0,460 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>o</sup>, 728 mm).

C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,19	H 5,38	N 7,50%
	Gef. „ 74,24	„ 5,48	„ 7,79%

Durch Erhitzen der Verbindung im Vakuum scheint das entsprechende Imidazolonderivat zu entstehen, jedoch sind die Ausbeuten davon sehr schlecht.

<sup>1)</sup> *F. Wittenberg*, Diss. Basel 1903.

*Di-benzoyl- $\alpha$ -amino-p-methoxyzimtsäure-äthylendiamid.*



Diese Verbindung kann erhalten werden, indem man in der oben beschriebenen Weise 1 Mol. Äthylendiamin mit 2 Mol. Anisal-hippur-säure-azlacton in alkoholischer Lösung miteinander reagieren lässt.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in wolligen weissen Nadelchen, die bei 236° unter Gelbfärbung schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

6,635 mgr Subst. gaben 9,66 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,70°, 738 mm) und 3,605 mgr H<sub>2</sub>O.

5,64 mgr Subst. gaben 0,441 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 732 mm).

C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 69,91	H 5,52	N 9,05%
	Gef. „ 69,77	„ 6,08	„ 8,87%

Auch aus dieser Verbindung lässt sich durch Erhitzen im Vakuum Wasser abspalten, wobei intensiv gelb gefärbte Substanzen entstehen, die dem Verhalten nach Imidazolonderivate sein dürften, jedoch scheint die Reaktion komplex zu verlaufen. Aus dem Reaktionsgemisch gelang es uns, eine kleine Menge einer in Alkohol unlöslichen Substanz zu isolieren, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus viel Eisessig als intensiv gelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 285° bis 286° erhalten wurden, und deren Analyse annähernd auf die Formel für eine Verbindung stimmt, die hervorgeht, wenn aus dem obigen Amid sich eine Molekel Wasser abgespalten, somit der Imidazolring sich nur auf einer Seite geschlossen hätte.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## Über die Brechwurzel-Alkaloide

von H. Staub.

(28. IX. 27.)

Unsere Kenntnisse über die Brechwurzel-Alkaloide sind zur Hauptsache durch die Arbeiten von Paul und Cownley<sup>1)</sup>, Kunz-Krause<sup>2)</sup> Hesse<sup>3)</sup>, O. Keller<sup>4)</sup>, Windaus und Hermanns<sup>5)</sup>, Karrer<sup>6)</sup>, Carr und

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. [3], **24**, 61 (1893); **25**, 111, 373, 641, 690 (1894–1895); [4] **1**, 2 (1895); **7**, 98 (1898); **15**, 256 (1902).

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. **225**, 461 (1887); **232**, 466 (1894); Arch. Gen. [3], **34**, 290 (1895).

<sup>3)</sup> Pharm. Journ. [4], **7**, 98 (1898); A. **405**, 1 (1914).

<sup>4)</sup> Arch. Pharm. **249**, 512 (1911); **251**, 701 (1913); **255**, 75 (1917); **263**, 401 (1925), vgl. Bernhardt, Diss. Jena 1925.

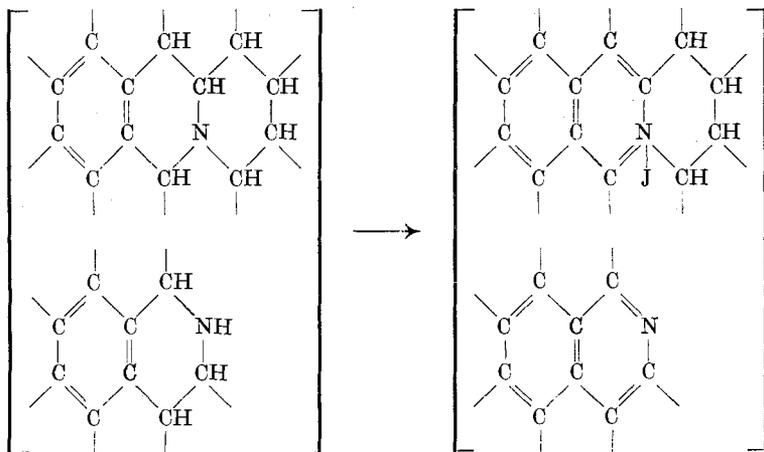
<sup>5)</sup> B. **47**, 1470 (1914), vgl. Hermanns, Diss. Freiburg i. Br. 1915.

<sup>6)</sup> B. **49**, 2057 (1916); **50**, 582 (1917).

Pyman<sup>1)</sup>, Pyman<sup>2)</sup>, Späth und Leithe<sup>3)</sup>, sowie Brindley und Pyman<sup>4)</sup> gefördert worden<sup>5)</sup>.

Das Hauptalkaloid, das für die Therapie der Amöbenruhr wichtige Emetin der Zusammensetzung  $C_{25}H_{28}N_2(OCH_3)_4$ , wurde als tetramethoxylierte, sekundär-tertiäre Base erkannt. Besonders durch die oxydativen Abbaumethoden war es möglich, nähere Einblicke in die Konstitution dieses Alkaloids zu gewinnen.

Während die Salpetersäure-Oxydation nur zu Oxalsäure<sup>6)</sup> und undefinierbaren Produkten führte<sup>7)</sup>, entstanden neben m-Hemipin-säure und deren Imid bei der Chromsäure-Oxydation das 6,7-Dimethoxy-phtalonimid<sup>8)</sup>, bei der Permanganatbehandlung die wichtige 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure, die  $\alpha$ -Carbocinchomeronsäure<sup>7)</sup>, eine Säure vom Smp. 228°<sup>7)</sup> und Corydaldin<sup>9)</sup>. Behandelt man das Emetin mit schwachen Oxydationsmitteln, wie Ferrichlorid, alkoholischer Jodlösung oder Brom, so findet Dehydrierung unter Umwandlung in die rotgefärbten Salze einer Ammoniumbase, des Dehydro-emetins (*Pyman's Rubremetin*) statt. Auf Grund dieser von *Karrer*, sowie *Carr* und *Pyman* studierten Reaktion, welche die nahe Beziehung des Emetins zu andern Isochinolin-Alkaloiden kennzeichnet, stellte ersterer das folgende Umwandlungsschema auf,



<sup>1)</sup> Soc. **105**, 1591 (1914).

<sup>2)</sup> Soc. **111**, 419 (1917); **113**, 222 (1918).

<sup>3)</sup> B. **60**, 688 (1927).

<sup>4)</sup> Soc. **1927**, 1067.

<sup>5)</sup> Eine vollständige Zusammenfassung findet sich bei *Staub*, Diss. Zürich 1927.

<sup>6)</sup> *Pelletier*, Ann. chim. phys. [2], **4**, 176 (1817); *Poducyssotzki*, Arch. exp. Pharmak. **11**, 236 (1879); vgl. *Kunz-Krause*.

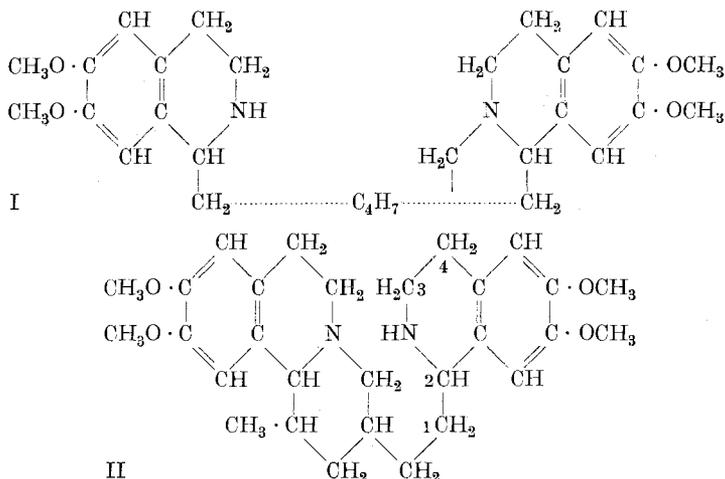
<sup>7)</sup> Arch. Pharm. **225**, 461 (1887); **232**, 466 (1894); Arch. Gen. [3], **34**, 290 (1895).

<sup>8)</sup> B. **47**, 1470 (1914), vgl. *Hermanns*, Diss. Freiburg i. Br. 1915.

<sup>9)</sup> B. **60**, 688 (1927).

aus dem hervorgeht, dass im Emetin neben einem Isochinolin- möglicherweise ein Di-isochinolin-komplex vorhanden ist.

In den vor kurzer Zeit publizierten Arbeiten von *Späth* und *Leithe*, sowie *Brindley* und *Pyman* wurden folgende Emetinformeln wieder gegeben.



Aus der Formel II leiten *Brindley* und *Pyman* Strukturformeln für die Nebenalkaloide O-Methyl-psychotrin und Emetamin ab, die sich bekanntlich vom Emetin durch ein Minus von zwei resp. vier Wasserstoffatomen unterscheiden; und zwar liegt nach ihnen die Doppelbindung in den Psychotrinen zwischen C 1 und C 2, die beiden Doppelbindungen im Emetamin aber zwischen C 2 und N und C 3 und C 4. Die Lage der Äthylenlücke beim O-Methyl-psychotrin soll die leichte Hydrolyse einer Methoxygruppe unter Bildung von Psychotrin, sowie den Übergang in ein Demethoxy-emetin (Base C) bei der Reduktion erklären.

Für das Dehydro-emetin nehmen *Brindley* und *Pyman* die Struktur III an, und suchen sie dadurch zu stützen, dass weder N-Methyl-emetin noch Emetamin zum Dehydro-emetin oxydiert werden.

Ich habe mich, da die Permanganatoxydation des Emetins nur zu Spaltprodukten von kleinerem Molekulargewicht führte, mit dem oxydativen Abbau des Dehydro-emetins beschäftigt. Es lag dieser Weg um so näher, als das Dehydro-emetin Ähnlichkeit mit Berberin zeigt und es *Perkin jr.*<sup>1)</sup> bei dieser Base gelungen war, eine Reihe von Oxydationsprodukten zu gewinnen, die ohne Veränderung der Kohlenstoff-Stickstoffzahl verschiedene, für die Konstitution derselben bedeutungsvolle Oxydationsstufen vorstellten.

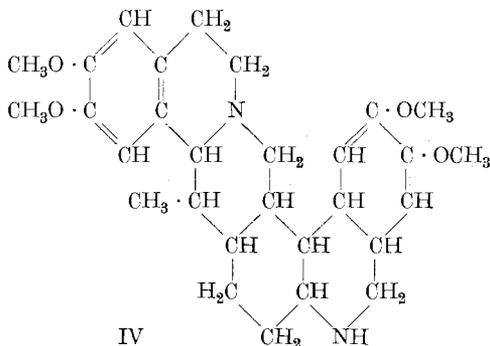
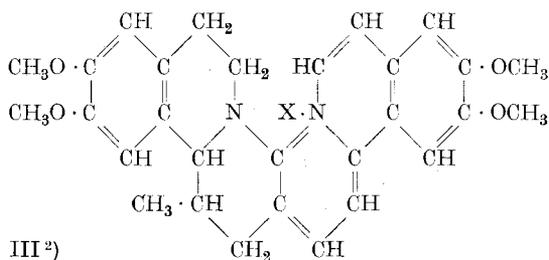
Im Gegensatz zu der Ansicht der genannten englischen Forscher, wonach Dehydro-emetin „cannot be converted into derivatives ana-

<sup>1)</sup> Soc. **57**, 1014 (1890).

logous to oxyberberine“, gelang es mir, neben m-Emipinsäure und einem bisher unbekanntem Produkt zwei Substanzen zu fassen, von denen die in etwas grösserer Menge entstehende, das Dioxy-dehydro-emetin, in ihren physikalischen Eigenschaften, nach der Art ihrer Bildung und nach der Analyse ein dem Dioxy-berberin entsprechender Körper zu sein scheint; allerdings mit dem Unterschied, dass sich wegen der Methylgruppe (vgl. unten) nur eine Carbonylgruppe entwickeln kann, während an der Methylgruppe analog wie bei der Oxydation von 1-Alkyl-4-methyl-dihydro-berberin<sup>1)</sup> eine Hydroxylgruppe entsteht.

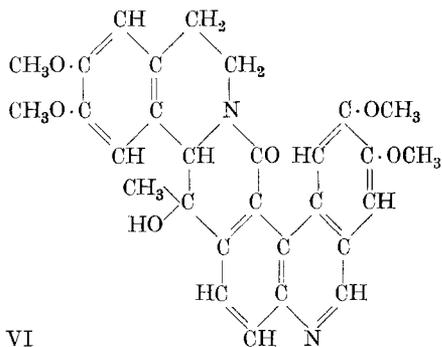
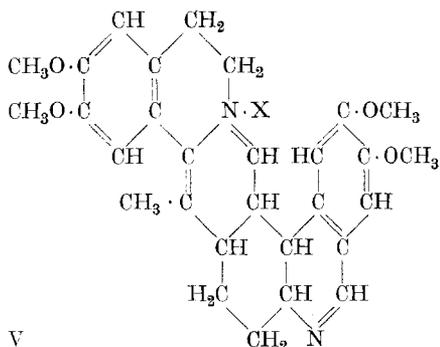
Das andere, nur in einzelnen Fällen und auch dann nur in verschwindender Menge entstehende Oxydationsprodukt, welches vorläufig als „Substanz D“ bezeichnet werde, enthält gemäss der Analyse, die zur Zusammensetzung  $C_{29}H_{34}O_{13}N_2$  führte, noch das mit Sauerstoff stark beladene Kohlenstoff-Stickstoffskelett des Emetins.

Auf Grund dieser experimentellen Befunde habe ich die in meiner Dissertation abgeleiteten Formeln IV für Emetin, V für Dehydroemetin und VI für Dioxy-dehydro-emetin aufgestellt, nach denen es sich bei den Brechwurzel-Alkaloiden um Derivate von Di-isochinolinbasen vom Typus des Corydalins handeln würde.



<sup>1)</sup> Freund und Fleischer, A. 409, 203 (1915).

<sup>2)</sup> Die Formel, die nach dem Original wiedergegeben ist, enthält eine Doppelbindung zu viel.



Die Methylgruppe, deren Lage in Analogie zu Corydalin festgelegt wurde, ist auf Grund der bis jetzt unbeachtet gebliebenen Säure vom Smp. 228°, die *Kunz-Krause*<sup>1)</sup> durch Emetinabbau erhielt und die nach ihrer allerdings kurzen Beschreibung mit der Corydilsäure<sup>2)</sup> identisch sein könnte, angenommen worden. Auffallend an obiger Emetinstruktur ist der Dihydrobenzolring, der aber wegen seines von einem Benzolring verschiedenen Verhaltens die angeführten Reaktionen des Psychotrinmethyläthers, sowie die unter dem Einfluss von Ferrichlorid erfolgende Spaltung des Cephaelins, dessen Hydroxylgruppe als an diesem Ring haftend angenommen wird, in die beiden chlorhaltigen Basen A und B erklärlich machen könnte.

Die Angabe von *Brindley* und *Pyman*, dass sich Emetamin nicht in Dehydro-emetinsalz, wohl aber in einen sehr ähnlichen Körper verwandeln lässt, würde gegen obige Formel sprechen, doch ist die Nichtidentität einzig auf Grund des dazu noch an der lufttrockenen Substanz ermittelten Schmelzpunktes nicht als eindeutig anzusehen. Auch die von *Späth* und *Leithe* erwähnte Bildung eines benzoilierten Corydaldinderivates bei der Oxydation des Benzoyl-emetins wäre mit meiner Formel nicht vereinbar, denn es müsste nach dieser ein Phtalonimid-Derivat entstehen. Für ein solches berechnen sich 3,92% N und 17,37% OCH<sub>3</sub>, während das Corydaldin-Derivat 4,26% N und 18,85% OCH<sub>3</sub> verlangt und bei der Analyse des fraglichen Produktes 3,95% N und 17,39% OCH<sub>3</sub> gefunden wurden.

Die hier angeführten Strukturbilder der Emetin-Abkömmlinge können vorläufig nur Hypothesen sein und müssen als solche aufgefasst werden, solange nicht mehr experimentelles Material gesammelt ist.

### Experimenteller Teil <sup>3)</sup>.

Als Ausgangsmaterial dienten die chlor- und bromwasserstoffsaurer Salze des Emetins, die von der *Chem. Fabrik vorm. Sandoz* in Basel bezogen waren. Vor ihrer Verwendung wurden sie aus Wasser

<sup>1)</sup> Arch. Gen. [3], **34**, 290 (1895).

<sup>2)</sup> *Dobbie* und *Marsden*, Soc. **71**, 663 (1897).

<sup>3)</sup> Ausführlichere Angaben vgl. *Staub*, Diss. Zürich 1927.

umgelöst und erwiesen sich als praktisch frei von Phenolbasen. Sie bildeten, aus Wasser krystallisiert, bis zu 2 cm lange, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Das Hydrochlorid sinterte auf dem Bloc Maquenne zwischen 197—212° unter Braunfärbung und zersetzte sich oberhalb 235°, das Hydrobromid färbte sich im Kapillarröhrchen bei 210° gelblich und schmolz bei 248° (n. k.) zu einer orangegelben Flüssigkeit.

0,203 gr Subst. gaben 0,4030 gr CO<sub>2</sub> und 0,1232 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_{20}H_{10}O_4N_2 \cdot 2 HBr$  Ber. C 54,20 H 6,59%  
 Gef. „ 54,16 „ 6,79%

#### Dehydro-emetinsalze.

Nach dem Verfahren von *Karrer* wurde mittelst alkoholischer Jodlösung im Autoklaven, sowie bei längerer Erhitzungsdauer bei gewöhnlichem Druck das Jodid hergestellt. Die Ausbeute betrug 24% der theoretischen. Die Eigenschaften stimmten mit den von *Karrer* und *Pyman* beschriebenen überein (Smp. 189—190° (n. k.)).

Das nach *Carr* und *Pyman* dargestellte Chlorid zeigte, aus Aceton krystallisiert Smp. 178° (n. k.). Neben unverändertem Ausgangsmaterial und viel amorphen Produkten konnte wenig Psychotrin-methyläther als Oxalat isoliert werden. Das wasserfreie Salz sinterte auf dem Bloc Maquenne bei 128°, floss bei 150° zusammen und zersetzte sich bei 155°.

Nachdem *Pyman* die Dehydrierung des Psychotrin-methyläthers mit Brom gelungen war, wurde dieses Verfahren auch auf Emetin übertragen und es zeigte sich dabei, dass abgesehen von der Zeitersparnis die Ausbeute grösser als nach den obigen Methoden war.

Dabei wurde das aus der wässrigen Lösung seines Salzes durch verdünnte Lauge in Freiheit gesetzte Emetin in Chloroform aufgenommen und mit der berechneten Menge Brom in Chloroform entweder nach einmaligem Zusatz 5—10 Minuten bei Zimmertemperatur resp. unter Kühlung mit Wasser stehen gelassen, oder tropfweise solange versetzt, als noch ein roter, sich rasch lösender Niederschlag entstand. Die so erhaltenen hellroten Lösungen wurden mit wässrigen Lösungen von Ammoniak oder Soda geschüttelt, mit wenig Wasser gewaschen, die alkalischen Lösungen mit wenig Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformlösungen nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat im Vakuum verdampft. Der dabei durch Aufziehen getrocknete Rückstand liess sich leicht zerreiben und bildete so ein hellrotes, glänzendes Pulver, welches mehrmals mit siedendem Wasser ausgekocht wurde. Aus diesen Lösungen fiel das Dehydro-emetinbromid als kleine, hellrote, spindelförmige Krystalle aus und wurde mehrmals aus Aceton umgelöst.

Der verbleibende, gummiartige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeknetet, das Filtrat alkalisiert und ausgeäthert. Alle Versuche, den nur geringen Ätherrückstand in definierbare Salze überzuführen, scheiterten.

Die Menge des Bromids, berechnet auf wasserfreie Substanz, betrug in einem Versuche bis 44%, im Durchschnitt aber 32% der theoretischen Ausbeute.

Während das in Äther unlösliche Dehydro-emetinbromid aus Wasser in den erwähnten, goldglänzenden Krystallen erhalten wird, krystallisiert es aus Methylalkohol und Aceton in feinen, aus Äthylalkohol in etwas derberen Nadeln. Ein bei 60° getrocknetes Präparat sinterte unter Verfärbung bei 169° und verflüssigte sich unter Zersetzung von 195° an, während ein aus Alkohol mit Äther gefälltes, nach dem Waschen mit Äther lichtgeschützt über Ätzkali im Vakuum getrocknetes Präparat bei langsamem resp. raschem Erhitzen bei 176° resp. 130° sinterte und bei 205° (n.k.) resp. 150° schmolz. Das Bromid ist sowohl in Lösung als in Substanz lichtempfindlich und färbt sich dabei unter Verharzung dunkler. Die gleiche Erscheinung beobachtet man beim Trocknen der Substanz bei höherer Temperatur. Der Krystallwassergehalt variiert mit der Krystallisationsart.

Bei einem aus Wasser erhaltenen Präparat, welches bei 60° vorgetrocknet war, trat bei mehrstündigem Erhitzen auf 100–110° ein Gewichtsverlust von 6,29%, entsprechend einem Gehalt von 2 Mol. (Ber. 6,11% H<sub>2</sub>O) Wasser auf, bei einer Probe ohne die Vortrocknung, die 9 Stunden auf 105° und 1 Stunde auf 110° erhitzt worden war, zeigte sich ein Verlust von 15,2%. Ein zuerst bei maximal 30° vorgetrocknetes, nachher 4 Stunden der Luft ausgesetztes Präparat gab nach achtstündigem Trocknen bei 100° bis 110° Werte, die mit denjenigen von *Pyman* übereinstimmen.

0,2527 gr Subst. verloren 0,0427 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br · 6 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 16,3 Gef. H<sub>2</sub>O 16,9%

Wurde diese Probe noch 4 Stunden erhitzt, so trat Zersetzung ein und der Gewichtsverlust betrug 18,36% (Ber. f. 7 Mol. H<sub>2</sub>O: 18,56%). Das bei der Fällung mit Äther gewonnene Bromid wurde zuerst mehrere Stunden bei 98°, dann 60 Stunden bei 105° getrocknet.

0,2642 gr Subst. verloren 0,0164 gr H<sub>2</sub>O

0,2055 gr Subst. verloren 0,0126 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br · 2 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 6,11; Gef. H<sub>2</sub>O 6,20; 6,13%

Ein aus wässrigem Aceton krystallisiertes, exsikkatortrockenes Präparat gab folgende Werte.

0,3946 gr Subst. verloren 0,0349 gr H<sub>2</sub>O

0,0864 gr Subst. verloren 0,0069 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br · 3 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 8,89 Gef. H<sub>2</sub>O 8,84; 7,99%

Die Analyse des aus Aceton krystallisierten, wasserfreien Dehydro-emetinbromids ergab:

0,2211 gr Subst. gaben 0,5056 gr CO<sub>2</sub> und 0,1216 gr H<sub>2</sub>O

0,2431 gr Subst. gaben 0,0814 gr AgBr<sup>1)</sup>

C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br Ber. C 62,92 H 6,01 Br 14,44%

Gef. „ 62,38 „ 6,15 „ 14,25%<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Das dabei entstehende hellrote, aus verdünntem Alkohol in Büscheln von ca. 1 mm langen, lichtempfindlichen Nadeln krystallisierende Nitrat sinterte wasserfrei um 147–148°, begann bei 168° zu fließen und zersetzte sich zwischen 188–190° (n.k.).

<sup>2)</sup> Die Zahlen stimmen mit denjenigen von *Car* und *Pyman* überein, nicht aber mit den verlangten Werten, da eine geringe Zersetzung beim Trocknen nicht zu vermeiden ist.



durch Schwefelsäure fällbar, aber auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Sie wurde wegen zu kleiner Menge nicht weiter untersucht.

Die nach den Extraktionen verbleibende wässrige Flüssigkeit von roter Farbe wurde nach dem Neutralisieren eingeengt, mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt und letzteres mit 2-proz. Salzsäure ausgezogen. Beim Alkalisigmachen der sauren Lösung fiel jedoch nur ein amorpher, harzartiger Körper aus, der nicht weiter untersucht wurde. Der Rückstand der Chloroformlösung gab beim Auskochen mit Wasser eine in Alkohol mit grüner Fluoreszenz lösliche, rote Substanz ab, die nach ihrem Verhalten unter dem Mikroskop und dadurch, dass sie auf dem Bloc Maquenne bei  $195^{\circ}$  sinterte und bei  $207^{\circ}$  schmolz, als unverändertes Bromid anzusprechen ist.

### *Dioxy-dehydro-emetin.*

Der bei jeder Oxydation entstandene rote Niederschlag (I) war in Aceton, Methyl-, Äthyl-, i-Butyl- und Amylalkohol, sowie in Wasser unlöslich, wurde dagegen von Chloroform in der Wärme leicht aufgenommen. Er wurde mehrmals aus Chloroform-Alkohol (10 : 8) umgelöst. Ich nannte diese Substanz in Analogie zum Dioxy-berberin, die sich aus der Analyse ergab, Dioxy-dehydro-emetin.

Die Ausbeuten (total 0,9 gr) an diesem unreinen Produkt betragen bei den einzelnen Oxydationen nie mehr wie  $4\frac{1}{2}\%$  der theoretischen Ausbeute. Es dunkelte im geschlossenen Röhrchen bei  $291^{\circ}$  und zersetzte sich bei  $314^{\circ}$  unter Bildung brauner Dämpfe. Eine Methoxylbestimmung ergab  $22,7\%$   $\text{OCH}_3$ , während sich für  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2(\text{OCH}_3)_4$   $24,8\%$   $\text{OCH}_3$  berechnen.

Zur weiteren Reinigung wurden die erhaltenen Portionen vereinigt, in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Benzol, Äther, i-Butylalkohol, Alkohol und Wasser ausgekocht, sowie mit 2-proz. Sodalösung und 5-proz. Natronlauge zwecks Entfernung saurer Substanzen behandelt, es blieb immer ein weissliches Häutchen bei der Krystallisation aus Chloroform-Alkohol. Erst durch langes Kochen mit sehr grossen Mengen Wasser und 95-pröz. Alkohol konnte dieses eliminiert werden.

Das aus Chloroform-Alkohol krystallisierte Dioxy-dehydro-emetin bildete die oben beschriebenen Nadeln, die erst bei  $300^{\circ}$  etwas dunkelten und bei  $305^{\circ}$  nicht geschmolzen waren. Es ist ausser in warmem Chloroform und ebensolchem Eisessig in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln unlöslich, verhält sich also hierin wie das Dioxy-berberin. Von diesem unterscheidet es sich jedoch dadurch, dass es auch bei stundenlangem Erhitzen mit 5-proz. Natronlauge kaum in Lösung geht und aus dieser mit Chloroform unverändert wiedergewonnen

werden kann. Konz. Schwefelsäure löst es teilweise unter Abscheidung brauner Flocken mit olivgrüner Farbe.

7,250 mgr Subst. gaben	18,385 mgr CO <sub>2</sub>	und	3,750 mgr H <sub>2</sub> O
C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	Ber. C 69,57	H 5,64%	
	Gef. „ 69,18	„ 5,78%	

### Substanz D.

Der bei der Oxydation erhaltene Niederschlag (II) wurde mit Methylalkohol behandelt, wobei das Dioxy-dehydro-emetin ungelöst zurückblieb. Aus der gelben Lösung krystallisierten nach dem Einengen orangerote, zu Drusen vereinigte, sehr kleine Nadeln, die sich bei 210° dunkler färbten und bei 222° unter Zersetzung verflüssigten. Auch dieses Präparat enthielt die beim Dioxy-dehydro-emetin beschriebene Verunreinigung und wurde deshalb mit siedendem Äther behandelt, hierauf aus der absolut alkoholischen Lösung durch Äther gefällt und mehrmals aus 95-proz. Alkohol umgelöst.

Die gereinigte Substanz bildet Drusen hellgelber, mikrokrySTALLINISCHER Nadeln und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform und Wasser leicht, in Äther unlöslich. Über Phosphorpentoxyd getrocknet wird sie bei 220° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 244° (n. k.). Auf dem Bloc Maquenne ist sie bei 219° orange, bei 225° rot, gegen 230° violettrot und zersetzt sich schon bei 238°. Sie löst sich in Sodalösung kaum, dagegen in verdünnter Salzsäure gut, kann aber aus dieser Lösung durch Natronlauge nicht gefällt werden.

7,010 mgr Subst. gaben	14,490 mgr CO <sub>2</sub>	und	3,710 mgr H <sub>2</sub> O
6,960 mgr Subst. gaben	0,31 (-2%) = 0,304 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(16° C, 718 mm)	
C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> O <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 56,3	H 5,5	N 4,53%
	Gef. „ 56,4	„ 5,9	„ 4,87%

### Ätherlösliche Oxydationsprodukte.

Die bei der Reinigung von Dioxy-dehydro-emetin und Substanz D erhaltenen alkoholischen resp. ätherischen Lösungen wurden stark eingengt und die dabei ausfallende rötlichweisse Substanz in Äther aufgenommen. Diese Lösung wurde mit dem Ätherextrakt der Oxydation vereinigt, getrocknet und verdampft. Es resultierte ein rötlichweisser Rückstand, der bei 260° dunkler wurde und sich bei 295° zersetzte. Zwecks weiterer Reinigung wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und die aus dem erkalteten Filtrat abgeschiedenen Flocken durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zur Trübung umgelöst.

Die etwas gelbliche, sich beim langsamen Abkühlen in regelmässigen körnigen, unter dem Mikroskop rosettenartig gruppierten Gebilden abscheidende Substanz ist in heissem Alkohol und Eisessig

<sup>1)</sup> Die Substanz verbrennt sehr schwer, was sich bei den Stickstoff-Bestimmungen unliebsam äussert. Mischung mit Kupferoxyd genügt nicht, der Stickstoffwert bleibt viel zu tief; besser wirkt Bleichromat, aber auch dann bleibt der Stickstoffwert ½% unter der Theorie.

leicht, in heissem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich aus Wasser belagartig als Geflecht feiner Nadelchen ab. In warmem Ammoniak und kalter verdünnter Kalilauge ist sie unlöslich, wird aber von heisser 10-proz. Kalilauge unter Aufspaltung gelöst.

Die nämliche Substanz entsteht auch in geringer Menge bei der Permanganat-Oxydation der bei der Darstellung des Dehydro-emetinbromids entstehenden harzigen Produkte.

Auf dem Bloc Maquenne zersetzt sich die Substanz von 200° an und verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen, im geschlossenen Röhrchen zersetzt sie sich dagegen erst zwischen 248—256° (n. k.) zu einer gelbbraunen Masse, die bei 290° dunkler, aber nicht flüssig wird. Da dabei Sublimation beobachtet wurde, wurde ein Teil der Substanz im Eder'schen Apparat erhitzt, wobei unter 13 mm und bei 220° Badtemperatur ein schönes krystallinisches, weisses Sublimat gewonnen werden konnte, das im geschlossenen Röhrchen von 296° an etwas sublimierte, bei 300° aber nicht geschmolzen war. Es handelt sich beim Sublimat möglicherweise um m-Hemipin-imid, so dass für die ätherlösliche Substanz vielleicht ein komplizierter gebautes Derivat desselben in Frage käme. Wegen Materialmangel mussten dahingehende Versuche unterbleiben.

#### Totale Oxydation des Dehydro-emetinbromids mit Permanganat.

Um die Frage, ob sich das Dioxy-dehydro-emetin nur bei der gemässigten Oxydation bilde, zu entscheiden, wurden 2 gr wasserfreies Dehydro-emetinbromid in wässriger Lösung und bei Wasserbadtemperatur so lange mit einer 3-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, als die violette Farbe nach längerer Zeit bestehen blieb. Nach Zersetzung des überschüssigen Reagens wurde vom Braunstein filtriert, der Rückstand mit heissem Wasser bis zum Farblosabfliessen gewaschen und die eingengten, angesäuerten Filtrate von gelber Farbe ausgeäthert. Die nachher neutralisierte wässrige Lösung wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol erschöpft.

Beim Lösen des Braunsteins mit Schwefeldioxyd, Ausschütteln mit Chloroform, Reinigen des daraus erhaltenen Rückstandes nach der vorn erwähnten Methode und Krystallisation aus Chloroform-Alkohol konnten 0,08 gr des ziegelroten, bei 300° noch nicht geschmolzenen Dioxy-dehydro-emetins gewonnen werden.

Durch Verdampfen des getrockneten Ätherauszuges und mehrmaliges Umlösen des Rückstandes aus heissem Wasser wurden weisse Nadeln vom Smp. 174—175° gewonnen. Zu ihrer Identifizierung als m-Hemipinsäure wurden sie in wässriger Äthylaminlösung aufgenommen und der bei 168° sinternde und bei 198° schmelzende Rückstand von m-hemipinsaurem Äthylamin im Vakuum sublimiert. Das dabei erhaltene Sublimat zeigte Smp. 227° (n. k.), bestand also aus m-Hemipin-äthylimid.

Der gelbe Alkoholextrakt hinterliess einen braungelben Rückstand, bei dessen Behandlung mit heissem Wasser einige braune, nicht untersuchte Flocken ungelöst blieben. Aus dem Filtrat krystallisierten in geringer Menge derbe, bräunliche Krystalle, die nach Behandlung mit Tierkohle in Alkohol als weisses, körniges Pulver und beim Umlösen desselben aus Wasser in zu Drusen vereinigten, glänzenden Nadeln gewonnen wurden. Diese zeigten nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Smp. 178—182° und bestanden aus m-Hemipinsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Dosage volumétrique de l'antimoine et de l'arsenic

par P. Ed. Winkler<sup>1)</sup>.

(29. IX. 27.)

*Généralités.* L'action réductrice de l'ion iode sur certains ions métalliques est bien connue. En particulier dans le cas de l'antimoine et de l'arsenic, elle peut être exprimée par la relation suivante:



(où M représente soit Sb soit As) dont la constante d'équilibre

$$K = \frac{c_1 \cdot c_2^2}{c_3 \cdot c_4}$$

varie avec la température et la nature du milieu contenant les ions ( $p_H$ ).

Concernant ce dosage, on peut faire les remarques suivantes:

1) En milieu bicarbonaté, la réaction est quantitative de droite à gauche.

2) En milieu acide, la réaction est équilibrée et la constante K diminue rapidement avec l'acidité ( $c_4$  augmente), ce que l'on peut constater „de visu“ par l'intensité de la coloration due à l'iode libéré.

3) Dans un milieu où la réaction est équilibrée, une augmentation de  $c_2$  (par introduction d'iode de potassium) a pour conséquence une augmentation de  $c_3$  (d'ion métal à l'état trivalent).

4) Dans le cas de la réaction équilibrée, on peut obtenir une transformation complète de  $M^{++++}$  en  $M^{+++}$ , si l'on est en mesure d'éliminer quantitativement l'iode formé. Ce résultat peut être obtenu de deux façons:

<sup>1)</sup> Un mémoire plus détaillé sur ce sujet est publié dans le Bulletin de la Société chimique de Belgique.

a) en formant avec l'iode dégagé un nouveau composé, et cela quantitativement;

b) en éliminant l'iode formé par distillation.

a) Pour éliminer l'iode libéré, on se sert d'une solution titrée de thiosulfate de sodium en présence d'amidon comme indicateur. Cette méthode, en principe si simple, ne nous paraît cependant pas convenir pour des dosages précis, ainsi que nous l'ont montré de nombreux essais<sup>1)</sup>. Le virage n'est en effet pas stable par le fait de l'intervention d'une réaction parasite, d'oxydation de l'acide iodhydrique par l'air.

b) L'iode distille avec la vapeur d'eau et peut donc être éliminé de la sorte (*Gooch et Browning*<sup>2)</sup>). Cependant, comme par évaporation, la solution se concentre, les auteurs cités, pour éviter une perte par départ de l'iodure, n'attendent pas le départ complet de tout l'iode, mais réduisent le reste par addition d'une solution d'acide sulfureux jusqu'à disparition de la coloration d'iode. Cette opération supplémentaire complique le dosage et justifie peut-être l'absence de mention de cette méthode dans les traités pratiques d'analyse chimique.

Nous avons pu constater que cette méthode un peu modifiée donnait des résultats excellents et nous consignons ci-dessous quelques-uns des résultats obtenus au cours de nos recherches ainsi que la description détaillée du mode opératoire employé. Quoique apparentés chimiquement, l'antimoine et l'arsenic diffèrent néanmoins par quelques propriétés; nous les considérerons donc séparément.

#### DOSAGE DE L'ANTIMOINE.

##### *Étude de la réduction de Sb<sup>.....</sup> en Sb<sup>...</sup> en éliminant par ébullition, l'iode formé.*

Concernant l'application de cette méthode, il faut avoir en vue les directives suivantes:

1) Employer une quantité d'iodure de potassium supérieure à celle stoechiométriquement nécessaire pour assurer la transformation de tout Sb<sup>.....</sup> en Sb<sup>...</sup> (pour 0,2 gr. Sb, KI = 0,5452 gr.). D'autre part dans un but d'économie utiliser la quantité minimum d'iodure de potassium, tout en se couvrant suffisamment au point de vue sécurité.

2) Faciliter le départ de *tout* l'iode, en faisant barboter dans le liquide à l'ébullition un gaz sans action sur la solution, l'anhydride carbonique par exemple. De cette façon on pourra éviter l'addition ultérieure d'une solution d'acide sulfureux préconisée par *Gooch et Browning* (loc. cit.) qui complique le dosage.

3) Employer une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour assurer la bonne marche de l'opération, tout en évitant un trop grand excès, car cet acide doit être neutralisé ultérieurement.

<sup>1)</sup> Voir mémoire détaillé.

<sup>2)</sup> *Gooch et Browning*, Z. anal. Ch. **31**, 318 (1892); voir aussi *Gooch et Guener*, Z. anal. Ch. **32**, 471 (1893).

De nombreux essais d'orientation nous ont conduit à adopter le mode opératoire définitif décrit ci-dessous, valable pour des quantités d'antimoine métal inférieures ou égales à 0,2 gr. Pour des quantités plus grandes, il suffira d'employer des volumes de solutions supérieurs à ceux indiqués.

#### *Mode opératoire.*

Le précipité de sulfure d'antimoine au moyen duquel on sépare le plus généralement l'antimoine de sa solution, est filtré. On ne lave le précipité que si les métaux en présence dans le filtrat gênent le dosage ou doivent être eux-mêmes dosés. Au moyen d'un fort jet de pissette, on recueille dans le becher où on avait précipité l'antimoine par l'hydrogène sulfuré (où un peu de sulfure peut encore adhérer) la presque totalité du précipité. On lave le filtre (sur lequel adhèrent encore quelques fines particules) en laissant tomber goutte à goutte la solution suivante; 10 cm<sup>3</sup> d'acide tartrique 20% + 20 cm<sup>3</sup> de soude caustique 20% + 20 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 20 volumes, préparée au moment de l'emploi. On recueille le filtrat dans le becher contenant le précipité. Ce dernier se dissout rapidement à froid. On transvase alors cette solution qui peut être laiteuse, s'il y a du soufre libre, dans un erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup> sur lequel on a pris soin de peindre les divisions 50 cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup>, 150 cm<sup>3</sup>. On couvre cet erlenmeyer d'un entonnoir et porte le liquide à douce ébullition jusqu'à destruction complète de l'eau oxygénée (env. 20 min.). On ajoute alors quelques gouttes de phénolphtaléine, neutralise par l'acide chlorhydrique  $\frac{1}{2}$  (1 vol. HCl conc. + 1 vol. H<sub>2</sub>O) et étend si nécessaire la solution avec de l'eau distillée, de façon à ce qu'elle occupe 100 cm<sup>3</sup>. On ajoute alors 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique conc., puis 10 cm<sup>3</sup> d'iode de potassium 10% et environ 2 cm<sup>3</sup> de la solution d'amidon qui fonctionnera comme indicateur. On dispose alors sur l'erlenmeyer un bouchon de caoutchouc à deux trous muni de deux tubes de verre soudés à angle droit, dont l'un plonge dans la solution jusqu'à env. 2 mm du fond du récipient, et on fait barboter de l'anhydride carbonique à raison de 5 bulles par sec. env. tout en portant le liquide à l'ébullition. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que tout l'iode soit éliminé, ce que l'on reconnaît au fait que la solution devient incolore, et 2 à 3 minutes encore après cette constatation (durée de l'ébullition nécessaire env. 20 à 30 min.). On laisse refroidir en courant d'anhydride carbonique, et transvase sans pertes la solution dans un becher d'un litre. On dispose ainsi d'une solution acide contenant tout l'antimoine à l'état trivalent. Pour la neutralisation de l'acidité, une base alcaline ne convient pas, car il y a alors formation d'une petite quantité d'iode (fait difficilement explicable) qui oxyde à nouveau une partie de Sb<sup>+++</sup>. Ce fait a été constaté „de visu“ grâce à la présence d'amidon. Au contraire une solution de carbonate de sodium même saturée est sans action néfaste sur le système. On ajoute donc quelques gouttes de méthylorange, puis on laisse couler en mince filet tout en agitant, une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à virage au jaune (phénolphtaléine incolore, vu l'anhydride carbonique dissout). On ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'une solution de bicarbonate de sodium à 5%, puis titre goutte à goutte et en agitant par une solution d'iode de titre connu. Les résultats, ainsi que l'indique le tableau suivant sont irréprochables. La durée totale de l'opération à partir du précipité filtré est d'une heure et quart env.

#### *Résultats expérimentaux.*

Nous avons utilisé pour nos essais une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine préparée à partir d'oxyde antimonieux puriss. et contenant 0,2 gr Sb métal dans 25 cm<sup>3</sup>.

- 1) *Témoin.* — 25 cm<sup>3</sup> sol. de trichlorure d'antimoine (pipette à 2 traits) titrés suivant méthode classique = 34,2 cm<sup>3</sup> de solution d'iode.
- 2) On introduit 25 cm<sup>3</sup> de solution de trichlorure d'antimoine dans l'erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, on péroxyde Sb<sup>+++</sup> en Sb<sup>++++</sup> au moyen de l'eau oxygénée en milieu alcalin (soude caustique). On détruit l'excès de l'eau oxygénée par ébullition,

neutralise par l'acide chlorhydrique, étend à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée, traite ensuite comme dans mode opératoire et titre par 34,2 cm<sup>3</sup> de solution d'iode.

- 3) On reprend la solution bicarbonatée de l'essai 2) après titration, on rend celle-ci acide par l'acide chlorhydrique, précipite l'antimoine comme sulfure par l'hydrogène sulfuré à chaud, filtre le sulfure formé, traite sans laver suivant mode opératoire, titre par 34,2 cm<sup>3</sup> sol. d'iode.

Des essais identiques, mais avec 0,04 Sb métal seulement ont donné aussi des résultats très concordants.

En outre, quelques essais effectués avec 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique, au lieu de 10 cm<sup>3</sup>, ont donné des résultats également bons. La durée de l'ébullition en courant d'anhydride carbonique est sensiblement la même.

L'acide sulfurique (au lieu de l'acide chlorhydrique) convient également. Nos essais ont été effectués en employant 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ . Le dégagement de l'iode dure plutôt plus longtemps (30 min.).

*Remarque.* — Les essais ci-dessus montrent que l'intervalle d'acidité peut varier dans d'assez larges limites. Une précaution est cependant nécessaire, c'est de ne pas évaporer par oubli la solution au delà de 50 cm<sup>3</sup>, pendant l'ébullition en courant d'anhydride carbonique, de façon à éliminer toute possibilité d'entraînement de sel d'antimoine par les vapeurs; en outre lorsqu'on se trouve en solution sulfurique, il y a au delà d'une certaine concentration en acide, réoxydation de l'antimoine trivalent en antimoine pentavalent. Remarquons que si l'on opère suivant le mode indiqué, tout l'iode est chassé bien avant d'en arriver à ces conditions.

#### DOSAGE DE L'ARSENIC.

En ce qui concerne l'antimoine, nous avons particulièrement étudié l'action réductrice de l'ion iode dans un milieu chlorhydrique. Nous avons vu cependant qu'en milieu sulfurique, la réaction était aussi possible, le temps pour le départ de tout l'iode étant seulement un peu plus long.

Avec l'arsenic dont le chlorure arsénieux présente la propriété d'être volatil, l'emploi d'acide chlorhydrique paraissait proscrit a priori. Nos premiers essais ont donc porté sur des solutions arséniques exemptes d'ions chlore, acidulées par l'acide sulfurique.

Lors de l'introduction d'iodure de potassium, nous avons pu constater par simple comparaison colorimétrique, que la quantité d'iode libérée à l'état d'équilibre est beaucoup plus faible dans le cas de l'arsenic que dans celui de l'antimoine. De nombreux essais nous ont en outre montré qu'il y avait avantage marqué à employer dans le cas de l'arsenic un excès d'ion iode plus important que dans le cas de l'antimoine, cet excès exerçant une action favorable au point de vue rapidité du dosage.

Comme la précipitation du sulfure d'arsenic se fait généralement de préférence en milieu chlorhydrique, nous avons été amené à étudier l'action que pouvait présenter cet acide, car un lavage jusqu'à disparition de la réaction du chlore est toujours long et fastidieux. Nous avons pu constater que la présence de cet acide, loin de gêner, permettait d'améliorer d'une façon notable les conditions opératoires.

*Résultats expérimentaux.*

Nous avons utilisé pour nos essais une solution d'arsénite de sodium, préparée par dissolution d'anhydride arsénieux puriss. (type congrès) dans de la soude caustique et contenant 0,2 gr  $\text{As}_2\text{O}_3$  dans 25  $\text{cm}^3$ .

1) *Témoin.* — 25  $\text{cm}^3$  de solution d'arsénite de sodium titrés suivant méthode classique = 40,9  $\text{cm}^3$  de solution d'iode.

*Essais en solution sulfurique.*

2) On introduit 25  $\text{cm}^3$  de solution arsénieuse dans l'erlenmeyer gradué de 250  $\text{cm}^3$ , on transforme  $\text{As}^{\text{III}}$  en  $\text{As}^{\text{V}}$  au moyen de l'eau oxygénée en milieu alcalin, on détruit l'excès de l'eau oxygénée par ébullition prolongée, puis neutralise par l'acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ . On étend ensuite la solution à 100  $\text{cm}^3$  avec de l'eau, ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ , puis 20  $\text{cm}^3$  d'iodeure de potassium 10% et 2 à 3  $\text{cm}^3$  d'amidon. On porte alors à l'ébullition en courant d'anhydride carbonique jusqu'à départ de tout l'iode, traite ensuite comme pour le cas de Sb et titre par 41  $\text{cm}^3$  de solution d'iode.

3) La solution bicarbonatée provenant de l'essai 1) après titration est acidulée par l'acide chlorhydrique. On précipite l'arsenic comme sulfure par l'hydrogène sulfuré à chaud, filtre le précipité qu'on lave deux fois à l'eau chaude. Au moyen d'un jet de pissette on élimine du filtre la presque totalité du précipité qu'on recueille dans le becher où a été effectuée la précipitation. On lave le filtre avec la solution suivante: 10  $\text{cm}^3$  de soude caustique 20% + 20  $\text{cm}^3$  d'eau oxygénée 20 vol., et recueille le filtrat dans le récipient contenant le précipité. On ajoute encore 10  $\text{cm}^3$  de soude caustique 20%. Le précipité se dissout rapidement à froid. On transvase alors cette solution qui peut être laiteuse (soufre) dans l'erlenmeyer de 250  $\text{cm}^3$ , on la porte à l'ébullition jusqu'à destruction complète de l'eau oxygénée. On neutralise alors par l'acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ , étend s'il y a lieu à 100  $\text{cm}^3$ , ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ , puis 20  $\text{cm}^3$  d'iodeure de potassium 10% et l'amidon et traite comme dans l'essai 2). Finalement on titre par 41  $\text{cm}^3$  d'iode.

*Remarque.* — Lors de l'ébullition en courant d'anhydride carbonique, il importe comme pour le cas de l'antimoine de ne pas évaporer la solution au delà de 50  $\text{cm}^3$ . Avec les conditions indiquées, la durée de l'ébullition, nécessaire pour obtenir le départ de tout l'iode, est de 40 minutes environ, ce qui réduit le volume de la solution à 65  $\text{cm}^3$  environ.

*Essais en présence d'acide chlorhydrique.*

Déjà dans l'essai 3) précédent, nous avons pu constater que la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique due à un lavage insuffisant du précipité de sulfure paraissait sans action sur le dosage de l'arsenic. Nous avons voulu nous rendre compte jusqu'à quel point pouvait aller cette concentration en acide chlorhydrique non nuisible et nous avons à cet effet effectué les essais suivants, en partant chaque fois de 100  $\text{cm}^3$  d'une solution neutre d'arsenic pentavalent obtenue comme il est indiqué dans l'essai 2) précédent, à laquelle nous avons ajouté des quantités variables d'acide chlorhydrique.

a) A 100  $\text{cm}^3$  de solution neutre d' $\text{As}^{\text{V}}$ , on ajoute 5  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique conc., 10  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ , 20  $\text{cm}^3$  d'iodeure de potassium 10% et l'amidon. On chauffe à l'ébullition en courant d'anhydride carbonique jusqu'à disparition de la coloration bleue (durée de l'ébullition 40 min., volume de la solution restante 75  $\text{cm}^3$ ). On traite ensuite comme dans les essais précédents et titre par 41  $\text{cm}^3$  de solution d'iode.

$\beta$ ) Comme en a) sauf 10  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique au lieu de 5  $\text{cm}^3$ . Durée de l'ébullition 32 min., volume restant 100  $\text{cm}^3$ . On titre par 41  $\text{cm}^3$  de solution d'iode.

$\gamma$ ) Comme en a) sauf 15  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique au lieu de 5  $\text{cm}^3$ . Durée de l'ébullition 32 min., volume restant 100  $\text{cm}^3$ . On titre par 41  $\text{cm}^3$  de solution d'iode.

Un essai identique à  $\beta$ ) ci-dessus, mais avec 0,04 gr d'anhydride arsénieux seulement a donné aussi un résultat très concordant (8,23  $\text{cm}^3$  de solution d'iode).

D'autre part un milieu uniquement chlorhydrique sans ions  $\text{SO}_4''$  (10  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique conc. dans 100  $\text{cm}^3$  de solution neutre) ne présente aucun avantage, ainsi que l'a montré un essai (résultat un peu faible, durée, du départ de l'iode plus grande).

*Remarque.* — Les essais précédents nous montrent que l'addition d'acide chlorhydrique même en quantité notable, à une solution sulfurique d'acide arsénique, n'occasionne pas de pertes en arsenic par entraînement de chlorure arsénieux dans les vapeurs, lorsqu'on opère suivant le mode déjà décrit. Cette addition présente par contre l'avantage marqué de faciliter le départ de tout l'iode après un temps inférieur à celui qui est nécessaire lorsqu'on opère avec une solution seulement sulfurique. D'autre part, le volume de solution restant après le départ de tout l'iode, étant de 100  $\text{cm}^3$  environ (essais  $\beta$  et  $\gamma$ ), la concentration en acide sulfurique se trouve ainsi être très éloignée de celle où cet acide pourrait manifester son pouvoir d'oxydation. L'inconvénient de la quantité plus grande d'acide à neutraliser est de la sorte largement compensé. Les meilleures conditions paraissent être celles de l'essai  $\beta$ .

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

La réduction de  $\text{Sb}^{\dots}$  et  $\text{As}^{\dots}$  en  $\text{Sb}^{\dots}$  et  $\text{As}^{\dots}$  en solution acide, au moyen de l'ion iode, a été étudiée en vue du dosage quantitatif de ces éléments. Des deux méthodes en présence, l'une consistant à titrer l'iode libéré au moyen d'une solution de thiosulfate a dû être rejetée par le fait d'un virage peu net dû à l'intervention d'une réaction parasite d'oxydation de l'acide iodhydrique à l'air; l'autre par contre utilisant pour l'élimination de l'iode, la volatilisation de cet élément avec la vapeur d'eau en accélérant encore le départ de l'iode par un barbotage d'anhydride carbonique, s'est révélée très satisfaisante pour obtenir soit  $\text{Sb}^{\dots}$  soit  $\text{As}^{\dots}$ , qu'on titre finalement par une liqueur d'iode en milieu bicarbonaté. Les meilleures conditions opératoires au point de vue nature de l'acide, acidité du milieu, concentration en ion iode, pour l'application de cette méthode, ont été étudiées et sont respectivement les suivantes:

Pour l'antimoine: à 100  $\text{cm}^3$  de solution neutre de  $\text{Sb}^{\dots}$  qu'on obtient facilement à partir du précipité de sulfure, on ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique conc., 10  $\text{cm}^3$  d'iodure de potassium 10%, quelques  $\text{cm}^3$  sol. d'amidon. Conditions valables jusqu'à 0,2 gr. antimoine métal.

Pour l'arsenic: à 100  $\text{cm}^3$  de solution neutre d' $\text{As}^{\dots}$ , on ajoute 10  $\text{cm}^3$  acide sulfurique  $\frac{1}{2}$ , 10  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique conc., 20  $\text{cm}^3$  d'iodure de potassium 10%, et quelques  $\text{cm}^3$  de sol. d'amidon. Conditions valables jusqu'à 0,2 gr. d'anhydride arsénieux.

Pour des quantités plus grandes, il suffit d'augmenter le volume des solutions employées.

Les résultats obtenus dans les deux cas étant irréprochables, la méthode proposée peut donc avantageusement remplacer les méthodes gravimétriques en usage pour le dosage des deux éléments antimoine et arsenic. Elle présente sur ces dernières le grand avantage d'être plus rapide.

Mons, Laboratoire de Chimie analytique de l'Ecole des Mines  
et de Métallurgie.

## Eine Mikromethode zur Bestimmung des Magnesiumions in biologischen Flüssigkeiten und Organen

von Ernst Tschopp.

(3. X. 27.)

a) *Bestimmung des Magnesiumions in Serum, Plasma, Exsudaten, Transsudaten, Harn, Eierklar, Speichel etc.*

Die Unlöslichkeit des tertiären Magnesium-ammonium-phosphats kann sowohl zur quantitativen Bestimmung des Phosphat-, wie zu der des Magnesiumions verwendet werden. Infolgedessen lag es ausserordentlich nahe, die mikrochemische Bestimmung des Phosphations nach *C. H. Fiske* und *Y. Subbarow*<sup>1)</sup>, *K. Lohmann* und *L. Jendrassik*<sup>2)</sup> zu einer Magnesiumbestimmung zu verwenden.

Prinzip der Methode. Das Magnesium wird aus der calciumion-freien Lösung als Magnesium-ammonium-phosphat gefällt; und dieses als Phosphormolybdat bestimmt, unter Benützung der Beobachtung von *Taylor* und *Miller*<sup>3)</sup> dass zwar Phosphormolybdänsäure, nicht aber Molybdänsäure allein, leicht zu Molybdänblau reduziert wird. Als Reduktionsmittel dient eine Lösung von „Eikonogen“ (eine Aminonaphthol-sulfosäure) in Bisulfit und Sulfit, welche als bekannter Entwickler leicht zugänglich ist. Die entstandene Blaufärbung wird im Kolorimeter mit derjenigen einer gleichbehandelten Standardlösung von bekanntem Phosphatgehalt verglichen.

### Erforderliche Lösungen.

- 1) Ammoniumphosphatlösung. 25 gr Ammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , werden in 250 cm<sup>3</sup> phosphatfreiem Wasser gelöst, 25 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak zugesetzt, 24 Stunden stehen gelassen, filtriert und gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird auf ein Liter aufgefüllt.
- 2) Molybdänsäurelösung. 50 gr reines Ammoniummolybdat werden in einem Liter Normalschwefelsäure in der Kälte gelöst.
- 3) Eikonogenlösung. 0,5 gr nach *C. H. Fiske* und *Subbarow* durch Lösen in Bisulfit und Sulfit und Fällen mit Salzsäure gereinigtes „Eikonogen“ „Agfa“ werden in 200 cm<sup>3</sup> dest. Wasser mit 30 gr Natriumbisulfit und 1 gr Natriumsulfit aufgelöst.
- 4) 5,5975 gr im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes, feinpulverisiertes Monokaliumphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , werden in einem Liter phosphatfreiem Wasser aufgelöst. 1 cm<sup>3</sup> dieser Stammlösung entspricht 1 mgr Magnesiumion. 10 cm<sup>3</sup> dieser Vorratslösung werden wiederum mit phosphatfreiem Wasser auf ein Liter aufgefüllt. 10 cm<sup>3</sup> dieser *Standardlösung* entsprechen dann 0,1 mgr Magnesiumion.
- 5) Konz. und 2-proz. Ammoniak.
- 6) 2-n. Schwefelsäure.
- 7) 15-proz. Trichloressigsäurelösung.
- 8) Gesättigte Ammoniumoxalatlösung.

<sup>1)</sup> *C. H. Fiske* und *Subbarow*, J. Biol. Chem. **66**, 375 (1925).

<sup>2)</sup> *K. Lohmann* und *Jendrassik*, Bioch. Z. **178**, 419 (1926).

<sup>3)</sup> *A. E. Taylor* und *C. W. Miller*, J. Biol. Chem. **18**, 215 (1914).

Ausführung der Bestimmung: 2 cm<sup>3</sup> Serum, Plasma, Exsudate, Transsudate, Harn, Eierklar, Speichel etc. pipettiert man in ein Zentrifugenglas, gibt 3 cm<sup>3</sup> dest. Wasser und 1 cm<sup>3</sup> der gesättigten Ammoniumoxalatlösung hinzu. Nach gutem Umschütteln wird eine halbe Stunde gewartet und hernach scharf zentrifugiert. 5 cm<sup>3</sup> der klaren überstehenden Lösung werden zur Bestimmung des Magnesiumions in ein Zentrifugenglas pipettiert, mit 1 cm<sup>3</sup> Ammoniumphosphat und 2 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak versetzt, auf etwa 80° erwärmt und 12 oder mehr Stunden, gut verschlossen, stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag von Magnesium-ammonium-phosphat wird nach den Vorschriften von *St. Gadiant* abzentrifugiert, dreimal mit 2-proz. Ammoniak ausgewaschen, in 10 Tropfen 2-n. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und quantitativ mit dest. Wasser in ein Mikro-Kjeldahl-glas mit einer Marke bei 25 cm<sup>3</sup> gespült. Nun gibt man 1 cm<sup>3</sup> Molybdänsäure und 2 cm<sup>3</sup> Eikonogenlösung hinzu. Gleichzeitig kommen in ein anderes Mikro-Kjeldahl-glas 5 cm<sup>3</sup> der schwächeren Standardlösung, 1 cm<sup>3</sup> Molybdänsäurelösung, 10 Tropfen 2-n. Schwefelsäure und 2 cm<sup>3</sup> Eikonogenlösung. Standard- und Versuchslösung kommen gleichzeitig für 6 Min. in ein auf 35° erwärmtes Wasserbad, darauf für 3 Minuten in kaltes Wasser.

Die entstandene, haltbare Blaufärbung wird, nachdem beide Lösungen mit phosphatfreiem Wasser auf 25 cm<sup>3</sup> aufgefüllt wurden, im Kolorimeter verglichen.

Berechnung. Da die angewandte Flüssigkeitsmenge 1,66 cm<sup>3</sup> beträgt (=  $\frac{5}{6}$  von den zur Verarbeitung gelangten 2 cm<sup>3</sup>), so ergibt sich daraus der Magnesiumgehalt in 100 cm<sup>3</sup> nach folgender Formel:

$$c = c_1 \cdot \frac{S_1 \cdot 100}{S \cdot 1,66}$$

wobei  $c_1 = 0,05$  und  $S_1$ , bezw.  $S$  die Schichtdicken der Test- bezw. Versuchslösung bedeuten, oder bei Kolorimereinstellung auf 20 mm

$$c = \frac{60}{S} = \text{mgr Mg in } 100 \text{ cm}^3$$

b) *Bestimmung des Magnesiumions in Vollblut, Milch, Eigelb, Pflanzensäften etc.*

In Übereinstimmung mit *Kramer* und *Tisdall* und *St. Gadiant*, habe ich auch gefunden, dass eine Enteiweissung des frischen Serums, oder Plasmas, für die Calcium- und Magnesiumbestimmung nicht nötig ist, wohl aber für Vollblut und andere, geformte Bestandteile enthaltende, biologische Flüssigkeiten.

Ausführung der Bestimmung: 2,5 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lösung lässt man in ein trockenes Zentrifugenglas fließen. In einem kleinen Messzylinder werden 5 cm<sup>3</sup> dest. Wasser abgemessen, hiervon nimmt man etwas, um die Pipette einigemal auszublauen. Der Rest des Wassers wird quantitativ in das Zentrifugenglas gebracht. Jetzt

werden mit einer anderen Pipette 2,5 cm<sup>3</sup> der 15-proz. Trichloressigsäurelösung hinzugegeben und umgerührt. Nach einer halben Stunde wird die, jetzt von 2,5 cm<sup>3</sup> auf 10 cm<sup>3</sup>, also um das Vierfache verdünnte Flüssigkeit, um eine klare Lösung zu erhalten, scharf zentrifugiert.

8 cm<sup>3</sup> des klaren Zentrifugates werden in einem trockenen Zentrifugenröhrchen mit 2 cm<sup>3</sup> der gesättigten Ammonoxalatlösung versetzt und nach einer halben Stunde 15 Minuten zentrifugiert.

8 cm<sup>3</sup> (= 1,60 cm<sup>3</sup> ursprünglicher Flüssigkeit) dieses calciumionfreien Zentrifugates, werden mit 1 cm<sup>3</sup> Ammonphosphatlösung, 2 Tropfen Phenolphthalein und bis zur deutlichen alkalischen Reaktion mit konz. Ammoniak (2 cm<sup>3</sup>) versetzt, auf 80° erwärmt und über Nacht, gut verschlossen, stehen gelassen. Im übrigen verfährt man nach den schon weiter vorne angegebenen Vorschriften, nur sollen bei höherem Magnesiumgehalt, statt 5 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> der Standardvergleichslösung verwendet werden.

Berechnung. Da die für die Magnesiumbestimmung angewandte Flüssigkeitsmenge in unserem Falle 1,60 cm<sup>3</sup> betrug, so ergibt sich bei Kolorimereinstellung auf 20 mm der Magnesiumgehalt in 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit a), wenn 5 cm<sup>3</sup>, b) wenn 10 cm<sup>3</sup> Standardlösung angewandt wurden, nach folgender einfacher Formel:

$$\text{a) } \frac{62,5}{S} = c \qquad \text{b) } \frac{125}{S} = c$$

c) *Bestimmung des Magnesiumions in tierischen und pflanzlichen Organen, Galle, Konkrementen, Faeces, etc.*

1 gr wird mit konz. rauchender Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd versetzt und solange in einem Mikro-Kjeldahl-glas mit Marke bei 25 cm<sup>3</sup> feucht verascht, bis die Masse vollständig aufgelöst ist. Die jetzt bis zu etwa 0,5 cm<sup>3</sup> eingedampfte Flüssigkeit wird mit etwas dest. Wasser verdünnt und unter Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthalein als Indikator mit konz. Ammoniak leicht alkalisch gemacht. Nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> gesättigter Ammonoxalatlösung lässt man eine halbe Stunde stehen, macht hernach mit 10-proz. Essigsäure wieder sauer, füllt mit dest. Wasser bis zur Marke 25 cm<sup>3</sup> auf und zentrifugiert, oder filtriert durch ein trockenes, aschefreies! Filter. 10 cm<sup>3</sup> Zentrifugat, oder Filtrat (= 0,4 gr) werden in einem Zentrifugenglas mit konz. Ammoniak stark alkalisch gemacht und nach Hinzufügen von 2 cm<sup>3</sup> Ammoniumphosphatlösung, auf 80° erwärmt und 12 oder mehr Stunden, gut verschlossen stehen gelassen. Im übrigen verfährt man nach den schon weiter oben angegebenen Vorschriften.

Berechnung: Da die für die Magnesiumbestimmung angewandte Substanzmenge 0,4 gr beträgt, so ergibt sich bei Verwendung von 10 cm<sup>3</sup> Standardlösung und bei einer Kolorimereinstellung auf 20 mm der Magnesiumgehalt in 100 gr, nach folgender Formel:

$$c = \frac{500}{S}$$

Beleganalysen biologischer Flüssigkeiten und Organe.  
mgr in 100 cm<sup>3</sup>, bzw. 100 gr.

Serum, Mensch . . . . .	1,8	1,7	Eierklar . . . . .	11,6	12,0
Serum (Myositis oss.) . . . . .	2,3	2,2	Eigelb . . . . .	14,0	14,5
Lebergalle, Mensch . . . . .	1,8	1,7	Niere, Kaninchen . . . . .	15,0	15,0
Lebergalle, Rind . . . . .	1,8	1,9	Nebenniere „ . . . . .	30,0	31,2
Blasengalle, Mensch . . . . .	18,1	18,7	Leber „ . . . . .	21,6	21,3
Blasengalle „ . . . . .	45,0	46,2	Muskel „ . . . . .	23,6	24,0
Blasengalle, Rind . . . . .	2,0	2,2	Lungen „ . . . . .	13,6	14,1

*Literatur:* Literatur über weitere Magnesiumbestimmungsmethoden findet sich bei: *Kramer und Tisdall*, J. Biol. Chem. **43**, 223 (1922); *St. Gadiant*, Helv. **6**, 729 (1923); *F. Feigl und F. Pavelka*, Mikrochemie, **2**, 85 (1924); *A. Benedetti-Pichler*, ebenda, **4**, 31 und 113 (1926). Ferner: *G. Denigés*, Compt. rend. soc. biol. **175**, 1206 (1922); *L. Dienes*, J. Biol. Chem. **61**, 77 (1924); *L. Condorelli*, Arch. farmacol. sper. **40**, 71 (1925); *L. Kriss*, Bioch. Z. **162**, 359 (1925); *C. Steward Page und W. Archibald*, Biochem. Journ. **19**, 484 (1925); *B. Kramer und J. Howland*, J. Biol. Chem. **68**, 711 (1926); *A. Tereschtschenko und M. Nekritsch*, Journ. chim. de l'Ukraine, **2**, 163 (1926); *Fr. L. Hahn, K. Vieweg und H. Meyer*, B. **60**, 971 und 975 (1927); *J. M. Kolkhoff*, Bioch. Z. **185**, 344 (1927).

Basel, Physiol.-chem. Anstalt der Universität.

### Oxymethylen-Aldehyd.

#### II. Kondensationen mit Oxymethylen-phenylacetaldehyd

von **H. Rupe** und **Adolf Huber**.

(14. X. 27.)

##### 1. Oxymethylen-phenylacetaldehyd (Formel I).

Die in einer früheren<sup>1)</sup> Abhandlung beschriebene Methode zur Darstellung des Oxymethylen-phenylacetaldehyds haben wir verbessern können, indem wir die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-benzylcyanides in der Wärme bei ca. 65—70° durchführten. Dadurch wurde die Hydrierung bedeutend beschleunigt, sie dauerte im ungünstigsten Falle für 50 gr Nitril 18 Stunden, währenddem vorher oft 3 Tage nötig gewesen waren.

Benzoylderivat (Formel II): Der Aldehyd wird in der berechneten Menge Natriumcarbonat aufgelöst, mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid versetzt und eine halbe Stunde lang geschüttelt. Es scheidet sich bald ein weisser, grobkristalliner Körper aus, der abgesogen und auf Ton getrocknet wird. Man krystallisiert aus Alkohol oder aus Äther um; aus letzterem erhält man schöne grosse, durchsichtige Krystalle vom Smp. 72°.

<sup>1)</sup> *H. Rupe und E. Knap*, Helv. **10**, 299 (1927).



untersucht wurde, die davon abfiltrierte Lösung muss schön hellgelb gefärbt sein. Man saugt den Äther, der vorher durch längeres Stehen über geglühtem Magnesiumsulfat möglichst vollkommen getrocknet wurde, im Vakuum ohne Erwärmung ab, wobei durch eine Kapillare trockenes Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet wird. Zur Reinigung muss die Substanz im Hochvakuum destilliert werden, wobei sie bei verlöschendem Kathodenlicht zwischen 97 und 100° übergeht. Aber auch auf diese Weise zersetzt sich ein Teil; es bleiben nicht unerhebliche Rückstände und der Körper ist, wie die Analyse zeigt, nicht vollkommen rein, doch ist uns eine weitergehende Reinigung bis jetzt nicht geglückt.

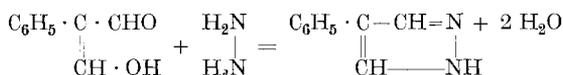
0,2656 gr Subst. gaben 0,7177 gr CO<sub>2</sub> und 0,1428 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 74,07	H 6,17%
	Gef. „ 73,69	„ 6,02%

Der Methyläther des Oxymethylen-phenylacetaldehyds ist unlöslich in Alkalilauge und liefert kein Kupfersalz mehr. Dagegen zeigen zahlreiche Reaktionen (siehe weiter unten), dass er noch die freie Aldehydgruppe besitzt. Er bildet eine farblose, wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem, schwer definierbarem Geruch. Versetzt man seine Lösung in Alkohol mit Ferrichlorid, so beginnt nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe aufzutreten, welche der Oxymethylen-phenylacetaldehyd selbst mit diesem Reagens zeigt. Das rührt davon her, dass durch das saure Ferrichlorid die Methoxylgruppe abgespalten wird, denn der Äther wird schon durch verdünnte Säuren fast augenblicklich gespalten.

## 2. Kondensation des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit Hydrazin: 4-Phenyl-pyrazol.

Die Einwirkung von Hydrazin auf den Aldehyd verläuft sehr heftig, so dass man diesen zweckmässig zuerst in Alkohol löst. Das Pyrazol scheidet sich rasch in weissen Blättchen ab<sup>1)</sup>.



Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther. Smp. 230°.

0,1003 gr Subst. gaben 17,03 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 734 mm)

C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 19,44%
	Gef. „ 19,40%

Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein weisses Silber-salz, lichtbeständig.

0,1467 gr Subst. gaben 14,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 740 mm)

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Ag	Ber. N 11,15%
	Gef. „ 11,20%

<sup>1)</sup> Buchner und Papendiek, B. **26**, 261, 223 (1893); Buchner und Dessauer, B. **26**, 3247 (1893); Knorr, B. **28**, 700 (1895).

Pikrat: gelbe hexagonale Krystallsäulen (aus Alkohol). Smp. 155°.

0,1654 gr Subst. gaben 26,50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 744 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> Ber. N 18,72%  
Gef. „ 18,52%

### 3. Kondensation des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit o-Nitro-phenylhydrazin.

Vermischt man ziemlich verdünnte alkoholische Lösungen des Aldehyds und von o-Nitro-phenylhydrazin, so scheidet sich nach kurzem Stehen ein dunkelfarbiger Niederschlag aus. Nach etwa 10—15 Minuten wird er scharf abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen, aus dem Filtrate fällt nach längerem Stehen und Verdunsten ein hellziegelroter Körper aus. Beide Verbindungen lassen sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen. Die schwerlösliche Substanz bildet braunrote Nadeln vom Smp. 194°. Der Körper entstand durch Kondensation des Oxymethylenaldehydes mit zwei Molekeln o-Nitro-phenylhydrazin und hat die Formel Va.

0,1022 gr Subst. gaben 18,00 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 740 mm)

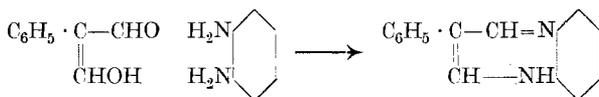
C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> Ber. N 20,09% Gef. N 20,07%

Der zweite, in Alkohol leichter lösliche Körper krystallisiert in hellziegelroten Flitterchen vom Smp. 170°. Diese Verbindung ist das 1-o-Nitrophenyl-4-phenyl-pyrazol von der Formel V.

0,2000 gr Subst. gaben 27,90 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 744 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 15,85% Gef. N 16,00%

### 4. Kondensation des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit o-Phenylendiamin: Bildung eines Siebenringes.



Vermischt man nicht zu konzentrierte alkoholische Lösungen gleicher Mol.-Gew. Aldehyd und o-Phenylendiamin (frisch im Vakuum destilliert), so färbt sich die Mischung rasch tief rot und nach kurzer Zeit fällt das Kondensationsprodukt als tieferoter Niederschlag aus. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so dass man zur Reinigung besser auf Umkrystallisieren verzichtet, wenn man von ganz reinen Ausgangsmaterialien ausgegangen ist. Man kocht den abgesogenen Niederschlag einfach mehrere Male mit Alkohol aus. Er bildet ein intensiv zinnoberrotes Pulver vom Smp. 250°. Sehr bemerkenswert ist die enorme Farbvertiefung, welche hier eintritt, denn beide Ausgangsmaterialien sind farblos!

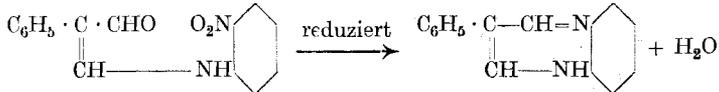
0,1218 gr Subst. gaben 0,3650 gr CO<sub>2</sub> und 0,0605 gr H<sub>2</sub>O

0,1384 gr Subst. gaben 15,70 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 734 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 81,81 H 5,45 N 12,72%  
Gef. „ 81,72 „ 5,55 „ 12,83%

Die gleiche Verbindung kann auch aus dem nachher zu beschreibenden o-Nitro-anilid durch Reduktion erhalten werden:

a) mit Eisen und Essigsäure. Eisenspäne werden mit 20-proz. Essigsäure übergossen und etwas angewärmt, bis die Wasserstoffentwicklung im Gange ist. Dann gibt man unter Rühren und Schütteln das Nitro-anilid in kleinen Portionen dazu. Eine Lösung tritt nicht ein, aber die Farbe des Anilides wandelt sich in dunkelrot um. Man entfernt das Reduktionsprodukt durch Herausspülen mit Alkohol.



b) mit Zinn und Salzsäure. Man löst das Nitro-anilid in einer Mischung von 3 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Eisessig und fügt granuliertes Zinn dazu. Man lässt 5—6 Stunden stehen, indem man häufig umschüttelt und von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure hinzu gibt. Es hat sich dann eine schwammige, voluminöse Masse abgeschieden, welche abgesaugt und mehrere Male mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wird. Die im Exsiccator getrocknete Substanz wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther versetzt. Es scheidet sich ein dichter, aus schwarzblauen, feinen Blättchen bestehender Niederschlag ab, der abgenutscht und mit Äther gewaschen wird; er besteht aus einem Chlorhydrat.

c) Katalytische Reduktion. Als das Nitro-anilin-Derivat in einer Mischung von Essigester, Alkohol und Wasser mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator geschüttelt wurde, wurden etwa 55% der für 3 H<sub>2</sub> berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Dann hörte die Hydrierung plötzlich auf. Es hatte sich ein voluminöser, olivengrüner Niederschlag gebildet; wir vermuten in ihm ein Zwischenprodukt. Von einer genaueren Untersuchung wurde vorläufig Abstand genommen.

Von diesem Siebenring scheinen zwei Verbindungen mit Chlorwasserstoff zu existieren. Zunächst die schon oben beschriebene, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstandene Verbindung, welche nach dem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther schwarzblaue, feine Blättchen bildet.

0,1213 gr Subst. gaben 11,56 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 738 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> · HCl Ber. N 10,93% Gef. N 10,83%

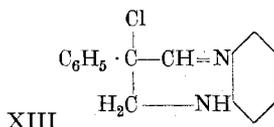
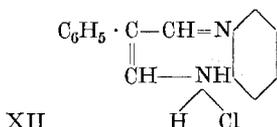
Das Salz wird durch Wasser momentan hydrolysiert, wobei der schön zinnoberrote Körper ausfällt. Es scheint auch sonst sehr unbeständig zu sein, da es beim Aufbewahren bald verschmiert.

Das zweite Salz wurde so dargestellt, dass die rote ringförmige Verbindung, sehr fein pulverisiert, in viel abs. Äther aufgeschlemmt wurde. In diese Suspension leitete man unter Schütteln trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Die rote Substanz verwandelte sich nach und

nach in ein feines gelbes Pulver, das abgenutscht, mit abs. Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Der intensiv gelbe Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie der blaue.

0,2150 gr Subst. gaben 21,02 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 740 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> · HCl Ber. N 10,93% Gef. N 11,04%

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird erst durch Kochen damit hydrolysiert. Wir geben dem blauen Chlorhydrat die Formel XII eines wirklichen Salzes, währenddem wir das gelbe als ein Additionsprodukt XIII von Chlorwasserstoff an eine der beiden Doppelbindungen betrachten.



### 5. Die Kondensationsprodukte des Oxymethylen-phenylacetaldehyds mit den drei Nitro-anilinen.

a) Mit o-Nitro-anilin (Formel VI): Man vermischt konzentrierte Lösungen von je 1 Mol.-Gew. Aldehyd und o-Nitro-anilin und kocht kurze Zeit auf. Das neue Anilid scheidet sich in feinen, ziegelroten Nadelchen aus, die sich zu kugeligen Gebilden verfilzen, so dass nach einiger Zeit der ganze Inhalt des Gefäßes fest geworden zu sein scheint. Der Körper kann aus Alkohol, Äther oder Chloroform umkrystallisiert werden, er bildet schöne, rote Nadeln. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern dieser schwankt zwischen 112 und 130°. Es handelt sich hier zweifellos nicht um einen einheitlichen Körper, sondern um ein Gemisch von wenigstens zwei Isomeren, deren Trennung uns aber nicht gelang, währenddem das bei der Verbindung mit m- und p-Nitro-anilin möglich war.

0,0944 gr Subst. (Smp. 130°) gaben 8,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 738 mm)  
 0,1082 gr Subst. (Smp. 115°) gaben 10,10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 734 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ber. N 10,45%  
 Gef. „ 10,44; 10,60%

Kocht man die alkoholische Lösung dieses Nitroanilides mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, dann scheidet sich kein Salz aus, sondern man beobachtet nur eine Farbvertiefung.

Oxim des o-Nitro-anilides: Zu der Lösung des Nitro-anilinderivates in Alkohol fügt man eine wässrige Lösung der berechneten Menge Hydroxylamin, welche mit Soda schwach alkalisch gemacht worden war. Man erwärmt kurze Zeit; nach dem Erkalten fällt das Oxim in schönen, dunkeln, weinroten Blättchen aus, die ziemlich leicht löslich in Alkohol, ebenso in Benzol sind. Smp. 154°. (Formel VIa.)

0,1120 gr Subst. gaben 14,07 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 746 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Ber. N 14,84% Gef. N 14,69%

b) Mit *m*-Nitroanilin: Stellt man das Anilid auf dieselbe Weise dar, wie für die *o*-Verbindung beschrieben, so fällt das Kondensationsprodukt beim Erkalten in gelben Schuppen aus. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther, Chloroform; aus Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Smp. 152°. Löst man aber die so erhaltene Verbindung in heissem Benzol und kühlt rasch ab, so fallen feine, hellgelbe, verfilzte Nadelchen aus, welche bei 165—166° schmelzen. (Formel VII.)

0,1321 gr Subst. (Smp. 152°) gaben 12,30 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 730 mm)

0,1006 gr Subst. (Smp. 164°) gaben 9,38 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 732 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ber. N 10,44%

Gef. „ 10,56; 10,50%

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung des *m*-Derivates mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, kocht einen Augenblick auf, so scheiden sich nach dem Erkalten allmählich hellbraune, würfelförmige Kryställchen aus, welche einer Silberverbindung angehören, ohne dass sie bis jetzt ganz rein dargestellt werden konnten.

Semicarbazon des *m*-Nitroanilides: Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon bildet schöne, anscheinend oktaedrische, rote Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Zur Reinigung kocht man am besten mehrmals mit Alkohol aus. Smp. 194°. (Formel VIIa.)

0,1001 gr Subst. gaben 18,73 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 746 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Ber. N 21,53% Gef. N 21,69%

c) Mit *p*-Nitroanilin (Formel VIII): Das *p*-Nitroanilin-Derivat kann genau so wie die beiden andern Isomeren dargestellt werden. Je nachdem man aber die Kondensation in der Hitze oder in der Kälte durchführt, erhält man den Körper in einer dunkeln oder hellen Färbung, jedesmal vom Smp. 180°. Löst man aber diese Substanz in heissem, abs. Benzol durch längeres Kochen auf und lässt erkalten, so erhält man eine in gelben Nadelchen krystallisierende Form vom Smp. 195°, welche leichter in Alkohol löslich ist als die bei 180° schmelzende. Kocht man den gelben Körper vom Smp. 180° in heissem Alkohol, so erhält man rote Nadeln, die ebenfalls bei 195° schmelzen. Durch vorsichtiges Schmelzen lässt sich diese rote Form in die gelbe vom Smp. 195° umwandeln.

0,1800 gr Subst. (Smp. 180°) gaben 16,90 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 732 mm)

0,1338 gr Subst. (Smp. 195°) gaben 12,20 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 738 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ber. N 10,44%

Gef. „ 10,53; 10,44%

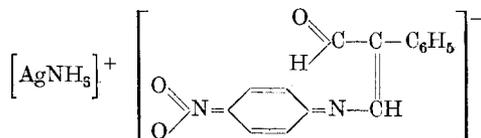
Das *p*-Nitro-Derivat gibt ein gelbes Chlorhydrat, das aber sehr wenig beständig ist und durch Wasser rasch zersetzt wird.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des *p*-Nitro-Derivates ammoniakalische Silbernitratlösung, so beobachtet man, dass sich rasch schwarzblaue, schön glitzernde Krystalle von der Farbe des festen Kaliumpermanganats abscheiden. Allerdings fällt der Körper selten

ganz einheitlich aus, gewöhnlich sind ihm noch granatrote Kryställchen eines zweiten Silbersalzes beigemennt. Man kann die Ausscheidung des zweiten Salzes bis zu einem gewissen Grade verhindern, wenn man einen kleinen Überschuss von Ammoniak anwendet. Beim Erhitzen schmilzt es unter starker Zersetzung und Ammoniakentwicklung bei 154°. Ebenso wird es durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, wobei sich Ammoniak entwickelt.

11,910 mgr Subst. gaben 20,220 mgr CO<sub>2</sub> und 4,025 mgr H<sub>2</sub>O  
 4,010 mgr Subst. gaben 0,373 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 713 mm)  
 0,08179 gr Subst. gaben 0,0222 gr Ag  
 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Ag Ber. C 45,92 H 3,57 N 10,71 Ag 27,55%  
 Gef. „ 46,30 „ 3,77 „ 10,88 „ 27,17%

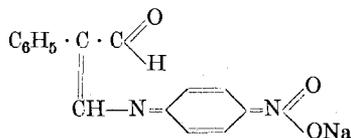
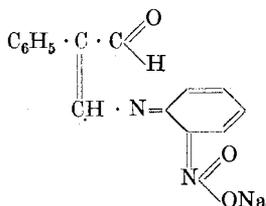
Wir geben, allerdings mit Vorbehalt, da sie nicht sicher bewiesen werden kann, diesem Salze die Formel einer Komplexverbindung, wonach sich dieses von einer chinoiden Form des Nitro-anilin-Derivates ableitet.



Vermeidet man bei der Darstellung des Silbersalzes möglichst einen Überschuss von Ammoniak, dann erhält man die granatroten Nadeln des zweiten Silbersalzes, doch war es unmöglich, es in reiner Form zu erhalten, immer waren ihm Krystalle des schwarzblauen Komplexsalzes beigemennt, gewöhnlich ganz mit ihm verwachsen, so dass eine Trennung unmöglich war.

o- und p-Verbindung unterscheiden sich auffallend von der m-Verbindung dadurch, dass sie in alkoholischer Kalilauge löslich sind, diese letztere aber nicht, und zwar ist diese Lösung von einer intensiven Farbvertiefung begleitet. Man führt den Versuch am so besten aus, dass man gleiche Mengen der drei Nitro-anilin-Derivate, in gleichviel Alkohol gelöst, in 3 Reagensgläser verteilt und nun alkoholisches Kali dazu fügt. Die Lösungen des o- und des p-Derivates werden dabei tief dunkelrot gefärbt, die des m-Derivates zeigt nur eine ganz geringe Verfärbung nach Orange. Zweifellos sind alle drei Nitro-anilide Kondensationsprodukte der Oxymethylengruppe. Schon in der vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das einfache Anilidoderivat noch die freie Aldehydgruppe enthält und in Alkali ganz unlöslich ist. Ferner gelang es, vom m-Nitroanilin-Derivat ein Semicarbazon und vom o-Nitroderivat ein Oxim darzustellen. Somit kann die Löslichkeit in Alkali des o- und des p-Derivates nicht auf dem Vorhandensein der freien Oxymethylengruppe beruhen. Wir glauben deshalb nicht fehl zu gehen, wenn wir annehmen, dass die Alkalilöslichkeit verbunden mit

der intensiven Farbvertiefung auf dem Übergang in eine chinoide Aci-Form beruht:



Das rote Silbersalz der p-Verbindung würde sich evtl. von einer solchen chinoiden Form ableiten. Dem steht allerdings gegenüber, dass die m-Verbindung anscheinend auch ein Silbersalz geben kann, wengleich es nicht rein dargestellt werden konnte<sup>1)</sup>. Es muss zugegeben werden, dass diese Konstitutionsformeln noch nicht mit aller Sicherheit aufgestellt werden können, denn nur die Konstitution des m-Nitroderivates ist sicher, weil das Vorhandensein der freien Aldehydgruppe hier durch die Bildung eines Semicarbazones vollkommen bewiesen wird. Für das o- und p-Derivat steht hier der strenge Beweis noch aus, denn die Existenz des Oximes der o-Nitroverbindung genügt nicht, da in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, dass freies Hydroxylamin mit Oxymethylen-phenylacetaldehyd unter Bildung einer Oximidoverbindung reagieren kann<sup>2)</sup>. Indessen wird man doch kaum einen Irrtum begehen, wenn man annimmt, dass auch o- und p-Nitroanilin wie Anilin und m-Nitroanilin sich mit der Oxymethylengruppe kondensiert haben. Eine weitere Stütze für unsere Annahme für das Auftreten von chinoiden Aci-Formen bei der o- und p-Verbindung sehen wir in dem Verhalten des nachher zu beschreibenden Di-p-nitroanilin-Derivates, welches ebenfalls in Alkalilauge mit bedeutender Farbvertiefung löslich ist. Beweisend für unsere Auffassung dürfte ferner auch die Tatsache sein, dass das später zu beschreibende Di-m-nitro-Derivat in Natronlauge ganz unlöslich ist im Gegensatz zu dem isomeren Di-p-nitro-Derivat.

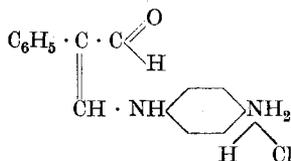
### 6. Reduktion des p-Nitro-anilides.

p-Phenylen-diamin-Derivat des Oxymethylen-phenylacetaldehydes: Das p-Nitro-anilid wird in einer Mischung von konz. Salzsäure und Eisessig aufgelöst, mit Zinngranalien versetzt und unter häufigem Schütteln längere Zeit sich selbst überlassen. Nach beendigter Reaktion versetzt man mit Ammoniak und nimmt die rote, voluminös ausgeschiedene Base in Äther auf. Man trocknet letztere Lösung über festem Kaliumhydroxyd und leitet sodann trockenes Chlorwasserstoff-

<sup>1)</sup> Es ist vielleicht eine Komplexverbindung, wir konnten nur feststellen, dass sie Silber enthält.

<sup>2)</sup> Von dem p-Derivat konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit kein Derivat dargestellt werden.

gas ein. Das Chlorhydrat scheidet sich bald aus, wird rasch abgesogen und mit absolutem Äther nachgewaschen. Man trocknet über festem Kaliumhydroxyd. Das schöne, leuchtend rote Nadeln bildende Salz löst sich leicht in Wasser ohne Zersetzung auf, beim Erhitzen zersetzt es sich bei 240°.



4,265 mgr Subst. gaben 0,377 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 713 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl Ber. N 10,18% Gef. N 10,00%

Die freie Base bildet eine dunkelrotbraune krystallinische Substanz, die unscharf bei 95° schmilzt, sie geht dabei in einen schwarzglänzenden, in Salzsäure unlöslichen Körper über.

5,646 mgr Subst. gaben 0,428 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 730 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 11,76% Gef. N 11,61%

Das Chlorhydrat der Base liess sich in üblicher Weise diazotieren. Beim Kuppeln mit R-salz wurde ein Farbstoff erhalten, der Wolle im schwach sauren Bade ziegelrot anfärbte; mit Chromotropsäure wurde ein Bordeaux erhalten und mit 1,4-Naphtholsulfosäure eine kastanienbraune Färbung.

### 7. Umwandlungen des Methyläthers des Oxymethylen-phenylacetaldehyds.

Der oben beschriebene Methyläther ist ein ganz eigentümlicher Körper von auffallender, oft ganz unverständlicher Reaktionsfähigkeit, wie es die nachfolgenden Versuche zeigen werden:

Derivat, erhalten mit 2 Mol. p-Nitro-anilin (Formel IX): Wie vorhin mitgeteilt wurde, reagiert der freie Oxymethylen-phenylacetaldehyd selbst nur mit 1 Mol. Nitro-anilin. Vermischt man aber die alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Methyläther und 2 Mol.-Gew. p-Nitro-anilin miteinander und kocht kurze Zeit auf, so färbt sich die Lösung dunkelrot unter Ausscheidung eines tiefroten, grobkörnigen Niederschlages, der in den meisten Lösungsmitteln so schwer löslich ist, dass man ihn am besten durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol reinigt. Smp. 258—260°.

0,2010 gr Subst. gaben 25,50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 730 mm)  
 C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 14,14% Gef. N 14,28%

Charakteristisch für dieses Dinitranilid ist, dass es sich in alkoholischer Kalilauge mit intensiv blauer Farbe löst (siehe oben). Die Neigung des Methyläthers, mit 2 Molekeln Nitro-anilin zu reagieren, ist eine so grosse, dass man denselben Körper auch bei Anwendung von nur 1 Mol. Nitro-anilin ausschliesslich erhält.

Di-m-Nitro-anilid-derivat (Formel X): Diese Verbindung wird wie das p-Derivat dargestellt, nur ist der Körper leichter löslich und

kann durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in schönen, terracotta-farbenen Kryställchen erhalten werden, die bei 174° schmelzen. Unlöslich in Alkalilaugen.

0,1266 gr Subst. gaben 16,12 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 742 mm)

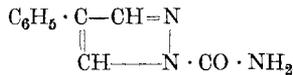
C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Ber. N 14,43% Gef. N 14,56%

Di-anilidoderivat (Formel XI): Im Gegensatz zu den beiden Nitroverbindungen kann das Di-anilid auch aus dem Oxymethylen-phenylacetaldehyd selbst dargestellt werden, aber nur, wenn man es mit der zweifachen Menge Anilin reagieren lässt. Das Mono-anilidoderivat ist s. Zt. in alkoholischer Lösung erhalten worden, wobei nur die Oxymethylengruppe reagiert hatte<sup>1)</sup>. Verwendet man aber der Methyläther, so erhält man unter allen Umständen, auch in alkoholischer Lösung, nur das Di-Derivat. Es bildet aus Alkohol schöne hellgelbe Nadelchen, ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Smp. 137—139°.

0,1034 gr Subst. gaben 8,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 748 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,46% Gef. N 9,30%

Harnstoff-Derivat des 4-Phenyl-pyrazols: Lässt man auf den Oxymethylen-phenylacetaldehyd in üblicher Weise Semicarbazid

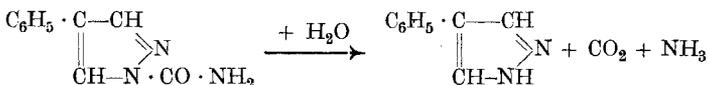


einwirken, so erhält man nur ein normales Semicarbazon. Ganz anders verläuft die Reaktion aber unter Verwendung des Methyläthers. Verrührt man den Äther mit festem Semicarbazid-Chlorhydrat, so setzt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion ein unter so hoher Wärmeentwicklung, dass man das Gefäss nicht mehr in der Hand halten kann. Arbeitet man aber in gewöhnlicher Weise in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat, so findet auch jetzt eine plötzliche Erwärmung statt, wobei sich der neue Körper sofort ausscheidet. Die Substanz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, wohl ausgebildete, ziemlich grosse, weisse, glänzende Krystallblättchen vom Smp. 166°.

0,1656 gr Subst. gaben 32,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 734 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 22,46% Gef. N 22,38%

Es entstand bei dieser Kondensation also eine ringförmige Verbindung unter Mitwirkung der -O·CH<sub>3</sub>-Gruppe (Abspaltung von Methylalkohol). Der Körper hat schwach basische Eigenschaften und ist in Salzsäure löslich. Kocht man ihn aber eine Zeitlang mit verd. Salzsäure, so geht er unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak in das 4-Phenyl-pyrazol über vom Smp. 230°, also in den gleichen



<sup>1)</sup> a. a. O. S. 306.

Körper, der direkt aus dem Aldehyde mit Hydrazin entstand. Diese aussergewöhnliche Reaktionsfähigkeit des methylierten Oxymethylenaldehydes im Gegensatz zum nicht methylierten ist in der Tat höchst bemerkenswert und regt zu weiteren Untersuchungen mit diesem Körper an.

Kondensation mit Guanidin (Formel IV): Versucht man den Aldehyd selbst mit Guanidin zu kondensieren, so gelingt eine solche Reaktion nicht. Es scheint, dass die starke Base mit dem sauren Aldehyd nur ein Salz bildet. Vermischt man dagegen die berechneten Mengen von Guanidin und dem Methyläther des Oxymethylenphenylacetaldehyds in alkoholischer Lösung miteinander, so tritt sofort unter erheblicher Erwärmung eine Reaktion ein und der neu entstandene Körper fällt in weissen Krystallblättchen aus. Er lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und zeigt den Smp. 162°.

0,3573 gr Subst. gaben 0,3573 gr CO<sub>2</sub> und 0,0550 gr H<sub>2</sub>O

0,1135 gr Subst. gaben 24,09 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 736 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,17 H 5,26 N 24,56%

Gef. „ 69,87 „ 5,04 „ 24,27%

#### 8. Synthetische Versuche mit Organo-Magnesiumverbindungen.

Es gelang nicht, den freien Oxymethylenphenylacetaldehyd mit *Grignard*-salzen umzusetzen. Obgleich hier eine lebhaftere Reaktion stattfindet, erhält man den unveränderten Körper stets zurück. Offenbar reagiert nur die saure Oxymethylengruppe unter Zersetzung des Magnesiumderivates. Schützt man dagegen die Oxymethylengruppe durch Benzoylierung oder Verätherung, so kann man eine Umsetzung der Aldehydgruppe mit den *Grignard*-salzen beobachten.

Benzoyl ester und Äthyl-Magnesiumbromid: Ganz reiner Benzoyl ester wurde in abs. Äther aufgelöst; diese Lösung liess man langsam zu einer in üblicher Weise bereiteten Lösung von Äthyl-Magnesiumbromid hinzutropfen. Die sehr lebhaft einsetzende Reaktion wird durch Kühlung mit Wasser gemässigt. Man zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure, nimmt in Äther auf und schüttelt die Lösung mehrfach mit Natriumcarbonat oder mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Trocknen des Äthers über Magnesiumsulfat und Abdestillieren wird der Rückstand unter 11 mm destilliert, wobei er zwischen 97 und 100° übergeht. Man erhält eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen rasch braun färbt. Offenbar erleidet der Körper schon bei der Destillation eine kleine Zersetzung, woraus die unbefriedigenden Analysenresultate zu erklären sind. Auch hinterbleibt im Destillierkolben stets viel harziger, brauner Rückstand.

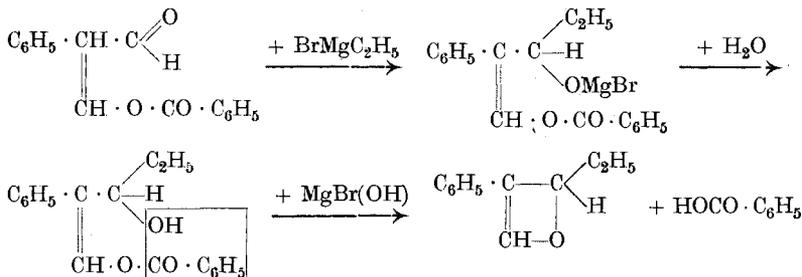
0,1948 gr Subst. gaben 0,4049 gr CO<sub>2</sub> und 0,0933 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O Ber. C 82,50 H 7,50%

Gef. „ 81,73 „ 7,75%

Der Körper zeigt weder die Reaktion der Aldehyd- noch der Oxymethylengruppe. Kocht man ihn lange mit ammoniakalischer Silber-

oxydlösung, so tritt schliesslich in geringfügiger Menge eine Abscheidung von Silber auf. Dagegen war es nicht möglich ein Semicarbazon darzustellen. Wir glauben die Bildung dieses Körpers folgendermassen erklären zu können: In normaler Weise entsteht zuerst ein sekundärer Alkohol, unter Abspaltung von Benzoesäure aber kommt es dann zur Bildung eines ringförmigen Oxydes:

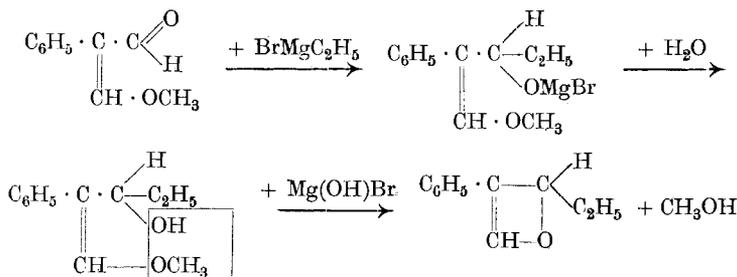


Dass in der Tat hier Benzoesäure quantitativ abgespalten wird, beweist folgender Versuch: Aus 10 gr Benzoylderivat konnten 4,74 gr reine Benzoesäure bei der Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid zurückgewonnen werden. Berechnet sind 4,84 gr, das entspricht also 98% der Theorie.

Methyläther und Äthyl-Magnesiumbromid: Da der Methyläther des Oxymethylen-phenylacetaldehyds nur mit grossen Verlusten durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden kann, so wurde diesmal so verfahren, dass die scharf getrocknete ätherische Lösung des Äthers in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd im Vakuum abgedunstet wurde. Das so erhaltene Produkt liess man dann auf die ätherische Lösung des *Grignard*-salzes einwirken. Unter Abspaltung von Methylalkohol entstand hier genau derselbe Körper wie aus dem Benzoylderivat. Unter 11 mm Druck destillierte er von 98 bis 100°.

0,1567 gr Subst. gaben 0,4711 gr CO<sub>2</sub> und 0,1077 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O Ber. C 82,50 H 7,50%  
 Gef. „ 81,99 „ 7,71%



Basel, Anstalt für Organische Chemie.

## Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Reduktion der Nitrile

von H. Rupe und Léon Stern.

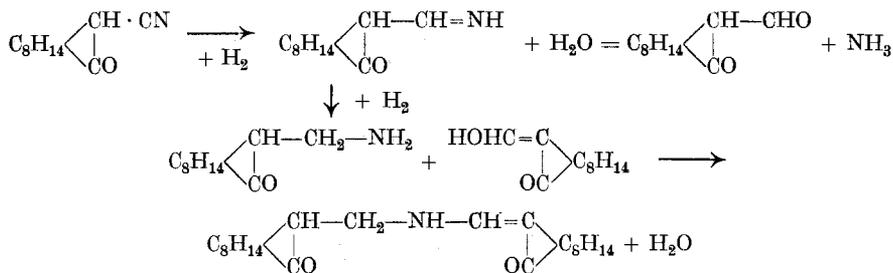
(14. X. 27.)

### I. Über einige neue Derivate des $\alpha$ -Campho-methylamins.

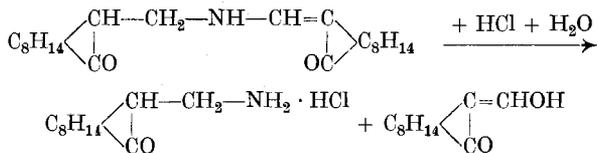
*Rupe* und *Hodel*<sup>1)</sup> konnten durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Nickel aus  $\alpha$ -Cyancampher das  $\alpha$ -Campho-methylamin erhalten. Da dieses Amin, das eine Lücke in der Reihe der Campherbasen jetzt ausfüllt, noch wenig beschrieben ist, wurde es von uns durch eine Reihe neuer Derivate näher charakterisiert.

#### A. Darstellung des $\alpha$ -Campho-methylamins.

$\alpha$ -Cyancampher, dargestellt nach dem von *Lapworth*<sup>2)</sup> bedeutend verbesserten Verfahren von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*<sup>3)</sup>, wurde nach *Rupe* und *Hodel* in alkoholischer Essigesterlösung hydriert. So erhielten wir die sekundäre Base, das Methylencampher-camphomethylamin, als Chlorhydrat:



Aus diesem sekundären Amin entsteht  $\alpha$ -Campho-methylamin nach folgender Gleichung:



HCl-Salz des  $\alpha$ -Campho-methylamins. Oxymethylencampher.

*Rupe* und *Hodel* stellten daraus das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Campho-methylamins dar, indem sie dieses Zwischenprodukt in siedendem Wasser mit einer entsprechenden Menge Salzsäure spalteten. Durch die direkte Spaltung des Hydrierungsproduktes mit Salzsäure konnte

<sup>1)</sup> Helv. **7**, 1025 (1924).

<sup>3)</sup> A. **281**, 349 (1894).

<sup>2)</sup> Soc. **77**, 1058 (1900).

die langwierige und teure Isolierung des Zwischenproduktes mit bedeutender Verbesserung der Ausbeute jetzt umgangen werden. Zu diesem Zwecke verjagten wir den Äther der Lösung des Hydrierungsproduktes nach der Destillation mit Wasserdampf, die im Kolben zurückbleibende ölige Flüssigkeit versetzten wir mit einem halben Liter ca. 15-proz. Salzsäure und kochten eine Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Abkühlen nahmen wir die ausgeschiedenen Öltropfen mit Äther auf und trennten von der salzsauren Lösung, die letztere wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft bis zur Trockene, der Rückstand nachher mit wenig Wasser aufgenommen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die sich wiederum ausscheidenden Öltropfen wurden mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Pottasche getrocknet und nach zweitägigem Stehen die Base mit trockenem Chlorwasserstoffgas gefällt. Das sofort ausgeschiedene Chlorhydrat wurde nach dem Absaugen und Nachwaschen mit abs. Äther auf Tonteller im Exsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Rasches Arbeiten verhinderte eine allmähliche Bräunung und Zersetzung, die besonders an feuchter Luft eintritt. Nach der früher gegebenen Vorschrift erhielten wir aus 30 gr Cyancampher 8 gr  $\alpha$ -Campher-methylamin-chlorhydrat, nach unserer direkten Spaltung konnten wir aus 30 gr Cyancampher 12 gr des Chlorhydrates gewinnen.

## B. Derivate des $\alpha$ -Campho-methylamins.

### *Oxalat.*

2 gr des Chlorhydrates des  $\alpha$ -Campho-methylamins werden mit verdünnter Natronlauge versetzt, die ausgefallene ölige Base wird in Äther aufgenommen, der Äther verjagt; die Base gibt mit alkoholischer Oxalsäure sofort einen weissen fein krystallinen Körper, das Oxalat, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 154°.

### *Benzoylverbindung.*

Campho-methylamin, aus 2 gr Chlorhydrat dargestellt, wird in Pyridin gelöst, in der Kälte lässt man 1,23 gr Benzoylchlorid zutropfen, es entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich aber beim Schütteln löst. Es wird stehen gelassen und später noch eine Viertelstunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser aufgenommen und verdünnte Salzsäure zugesetzt, die Ätherlösung wird noch mit Soda behandelt, getrocknet und der Äther verjagt. Nach einigem Stehen im Exsikkator wird das Öl krystallin. Aus Benzin umkrystallisiert zeigt der weisse mikroskopisch fein krystallisierte, in Alkohol sehr leicht lösliche Körper den Smp. 82°.

0,2751 gr Subst. gaben 11,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 742 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 4,91%

Gef. „ 4,86%

### *Acetylverbindung.*

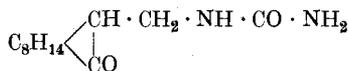
Ganz analog wie das Benzoylderivat stellen wir das Acetylderivat her. Der aus Benzin in feinen weissen Blättchen umkrystallisierte Körper zeigt den Smp. 84°. Wie das Benzoylderivat ist auch das Acetylderivat leicht in Alkohol löslich.

0,2435 gr Subst. gaben 13,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 735 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 6,27%

Gef. „ 6,25%

*Harnstoffderivat.*

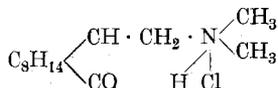


Man erwärmt eine verdünnte salzsaure Lösung des Chlorhydrates des  $\alpha$ -Campho-methylamins mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein helles Öl aus, das beim Erkalten, Umrühren und Stehenlassen krystallin erstarrt. In heisser Salzsäure verschmiert dieser Harnstoff, aus Wasser umkrystallisiert schmilzt der in mikroskopisch kleinen weissen Kryställchen ausgefallene Körper bei 145°.

0,1303 gr Subst. gaben 14,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°; 734 mm)  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  Ber. N 12,50%  
 Gef. „ 12,71%

*Alkylierung des  $\alpha$ -Campho-methylamins.*

Chlorhydrat des Dimethylamino-camphers.



Rupe und Kussmaul<sup>1)</sup> haben s. Zt. schon ein  $\alpha$ -Campho-diäthylamin erhalten durch Anlagerung von Diäthylamin an Methylen-campher. Wir erhielten ein ähnliches Produkt durch Methylierung des  $\alpha$ -Campho-methylamins.

Auf ein Mol. der primären Base in Äther liessen wir unter Wasserkühlung ein Mol. Methyljodid zutropfen. Um vollständige Umsetzung zu erhalten, gaben wir nach einiger Zeit noch verdünnte Natronlauge dazu und überliessen nach dem Umschütteln die ganze Lösung ca. 2 Stunden sich selbst.

Die ätherische Lösung der Base wurde nach dem Abtrennen von der Natronlauge mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Pottasche konnten wir aus der Lösung mit trockenem Salzsäuregas ein weisses, in mikroskopisch kleinen Nadelchen krystallisiertes Chlorhydrat einer tertiären Base ausfällen, das nach sofortigem Absaugen und Trocknen auf Tonteller im Exsikkator, sowie wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 165° zeigte, sich aber schon bei 150° bräunte.

0,3427 gr Subst. gaben 17,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 736 mm)  
 0,2196 gr Subst. gaben 0,1280 gr AgCl  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ONCl}$  Ber. N 5,70 Cl 14,46%  
 Gef. „ 5,82 „ 14,43%

Die aus dem Chlorhydrat frei gemachte bräunliche, ölige Base ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und widerstand

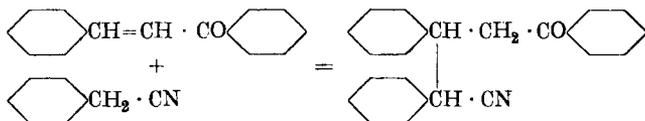
<sup>1)</sup> Helv. 3, 518 (1920).

allen Versuchen, sie zur Krystallisation zu bringen. Sie lässt sich auch nicht im Vakuum destillieren.

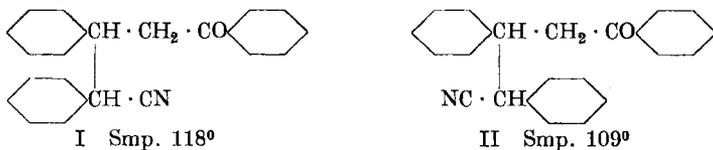
## II. Katalytische Reduktion des $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -phenacyl-propionsäure-nitrils.

Aus zahlreichen Arbeiten, die in der letzten Zeit aus unserem Laboratorium hervorgegangen sind, ergibt sich, dass Nitrile sich im allgemeinen katalytisch mit Wasserstoff leicht reduzieren lassen, wobei je nach der Konstitution des Nitriles eine primäre oder eine sekundäre Base entstehen kann, oder ein Aldim, das übrigens in jedem Falle das primäre Produkt der Reduktion ist und häufig weiter gespalten wird in einen Aldehyd und Ammoniak. Wir haben uns nun besonders für ein Nitril interessiert, das in zwei, wahrscheinlich stereoisomeren, Formen auftreten kann, nämlich das  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -phenacyl-propionsäure-nitril. Wir fragten uns, ob beide Nitrile in gleicher Weise, mit gleicher Geschwindigkeit reduziert werden würden, und ob identische oder verschiedene Hydrierungsprodukte entstehen werden.

$\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -phenacyl-propionsäure-nitril<sup>1)</sup>.



Nach *Kohler* und *Allen*<sup>1)</sup> liessen wir zu einer Lösung von Benzalacetophenon und Natriummethylat in Methylalkohol Benzylcyanid zufließen. Durch Ansäuern schied sich beim Abkühlen in einer Kältemischung eine Krystallmasse von zwei isomeren Nitrilen aus, und zwar ca. 70% eines Nitriles vom Smp. 118° und 30% eines Nitriles vom Smp. 109°. Die Isomerie der beiden Nitrile ist vermutlich auf die beiden Formen gegründet:



Durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol konnte erst das höherschmelzende Isomere vom Smp. 118° und endlich aus Methylalkohol das bei 109° schmelzende Isomere erhalten werden. Wir geben dem Körper vom Smp. 118° die Formel I, weil er, wie nachher gezeigt werden wird, anscheinend leichter in die unten beschriebene cyclische Form übergeht. Die zweite Verbindung vom Smp. 109° hätte dann Formel II. *Kohler* und *Allen* lassen die Frage nach der Konstitutionsformel der beiden Körper offen. Die beiden Nitrile lieferten zwei Ester

<sup>1)</sup> *E. P. Kohler* und *Ch. F. H. Allen*, *Am. Soc.* **46**, 1522 (1924).

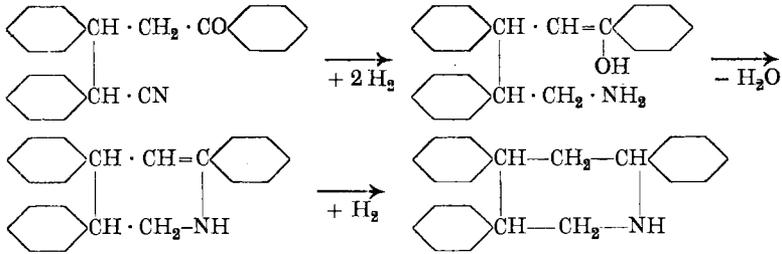
vom Smp. 150° resp. 139°. Die Verseifung gab aus beiden Estern nur eine Säure, die beim Verestern den Ester vom Smp. 139° lieferte<sup>1)</sup>.

Katalytische Reduktion der beiden isomeren  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -phenacyl-propionsäure-nitrile.

Beide Nitrile reduzierten wir unter denselben Bedingungen. Je 20 gr der weissen krystallinen Körper lösen wir in 400 cm<sup>3</sup> Essigester, und 200 cm<sup>3</sup> Alkohol und gaben noch 50 cm<sup>3</sup> Wasser dazu. Unter Zusatz von 40 gr frischem Nickelkatalysator wurde hydriert. Die Aufnahme von Wasserstoff nahm bei beiden Hydrierungen nach einer Stunde ab. Es wurden in 25 Stunden 80% von zwei Molekeln Wasserstoff, auf ein Mol. der Substanz berechnet, aufgenommen. Das Endprodukt war in beiden Fällen dasselbe, nämlich die gleiche Base vom Smp. 72°, beide Reduktionsprodukte liefern weisse krystallisierte Phenyl-thioharnstoffderivate, die beide einen Smp. von 165° aufweisen. Ein Mischschmelzpunkt gibt keine Depression. Dies zwingt zur Annahme, dass bei der Hydrierung das eine isomere Nitril in das andere umgelagert und dann erst reduziert wird. Vom Nitril vom Smp. 109° werden 75% hydriert unter Bildung jener Base, daneben entstehen unter Umlagerung 25% des Nitrils vom Smp. 118°, welche nicht weiter reduziert wurden. Reduziert man aber das Nitril vom Smp. 118° für sich allein, so werden auch von diesem 75% hydriert und in die ringförmige Base verwandelt, die übrig bleibenden 25% aber werden nicht reduziert. Daraus geht hervor, dass offenbar das Isomere vom Smp. 118° die für die Ringbildung begünstigte Konfiguration hat, Formel I, während der Körper vom Smp. 109° vermutlich zuerst umgelagert wird in das Isomere vom Smp. 118°, so dass Nitril Smp. 109° die Formel II besitzt. Da beide Isomere das gleiche Reduktionsprodukt geben, ist eine vorausgehende Trennung der beiden Nitrile unnötig. Die Isolierung eines in hellgelben Nadeln krystallisierten Nitrosamins vom Smp. 153°, aus der bei der Reduktion entstandenen Substanz, das die *Liebermann'sche* Reaktion liefert, beweist das Vorhandensein einer sekundären Base. Die Analyse zeigt, dass die zunächst entstehende primäre NH<sub>2</sub>-Gruppe sich mit der in der Molekel noch vorhandenen Ketogruppe unter Wasserabspaltung kondensiert unter Bildung eines Sechsringes. Versuche, in der Base eine Ketogruppe durch ein Oxim oder Semicarbazon noch nachzuweisen, misslingen. Dass der gebildete Sechsring gesättigten Charakter hat, beweisen die Versuche, Brom in Chloroform anzulagern, die resultatlos verliefen. Daraus geht hervor, dass die Doppelbindung, die bei der Bildung des hydrierten Pyridin-Derivates zunächst entstehen

<sup>1)</sup> Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Diphenyl-bernsteinsäuren und ihren Estern. Beide Nitrile haben ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. I entspräche der Konfigurations-inaktiven, II der spaltbaren racemischen Form.

musste, bei der katalytischen Hydrierung ebenfalls reduziert wurde<sup>1)</sup>. Die ganze Reaktion lässt sich dann wie folgt formulieren:



Dies Produkt der Hydrierung ist ein 2,4,5-Triphenyl-hexahydro-pyridin (2,4,5-Triphenyl-piperidin).

Man erhält, wie oben erwähnt, bei der Hydrierung nicht wie erwartet 100% der Base, sondern nur 75% und daneben 25% unverändertes Nitril vom Smp. 118°. Die vollständige Reduktion zum Hexahydroderivat geht also auf Kosten der 25% vom unveränderten Nitril vom Smp. 118°, das ist auch der Hauptgrund, weshalb wir diesem die Formel I geben. Das Nitril vom Smp. 109° wird augenscheinlich weniger leicht reduziert als das vom Smp. 118°.

Die freie Base kann aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak oder Natriumcarbonat gefällt werden. Der weisse, wasserunlösliche Körper vom Smp. 72° krystallisiert aus Alkohol in schönen langen, büschelbildenden Nadeln aus.

0,2003 gr Subst. gaben 0,6461 gr CO<sub>2</sub> und 0,1297 gr H<sub>2</sub>O  
 0,3154 gr Subst. gaben 12,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 735 mm)  
 C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N Ber. C 88,17 H 7,34 N 4,47%  
 Gef. „ 88,02 „ 7,25 „ 4,47%

Das in Äther unlösliche, nur in heissem Wasser lösliche Chlorhydrat konnten wir aus Alkohol in weissen, zu Büschel verwachsenen prismatischen Nadeln, aus Benzol als feines weisses Krystallpulver erhalten.

0,7169 gr Subst. gaben 23,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 740)  
 C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>NCl Ber. N 4,00%  
 Gef. „ 3,95%

Das Phenyl-thioharnstoffderivat vom Smp. 165° krystallisierte wie schon erwähnt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen weissen Nadeln aus.

0,2452 gr Subst. gaben 13,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 734 mm)  
 C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S Ber. N 6,25%  
 Gef. „ 6,24%

### Nitrosamin.

5 gr 2,4,5-Triphenyl-piperidin wurden in ca. 6 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Unter Eiskühlung gaben wir 1,2 gr Natriumnitrit, in der kleinstmöglichen Menge Wasser gelöst, hinzu.

<sup>1)</sup> Das musste auch erwartet werden, da die Doppelbindung konjugiert ist mit einem Phenylreste.

Darauf erwärmten wir eine halbe Stunde auf dem Wasserbade auf 50° und schüttelten mit Äther aus. Nach dem Auswaschen mit Bicarbonat wurde der Äther verjagt, zurück blieb ein schön hellgelber, in langen Nadeln krystallisierter Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 153° anzeigt. (*Liebermann'sche* Reaktion.)

0,3135 gr Subst. gaben 22,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 734 mm)

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O Ber. N 8,19%  
Gef. „ 8,25%

### *Benzoylderivat.*

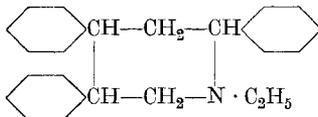
2 gr 2,4,5-Triphenyl-piperidin lösten wir in Pyridin und versetzten mit 1 Mol. Benzoylchlorid. Nach einstündigem Erwärmen auf 100° liess man erkalten, verdünnte mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an, schüttelte mit Äther aus und wusch die Ätherlösung mit Natriumbicarbonat. Den aus dem Äther gewonnenen Rückstand nahmen wir mit wenig Alkohol auf und verdünnten vorsichtig mit Wasser. Das erst ölig, dann nach einigem Stehen krystallin gewordene Produkt krystallisierte aus Alkohol in weissen feinen Krystallen aus. Es zeigte den Smp. 155°.

0,2267 gr Subst. gaben 6,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 734 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>ON Ber. N 3,35%  
Gef. „ 3,43%

### *Alkylderivate des 2,4,5-Triphenyl-piperidins.*

#### N-Äthylverbindung.



5 gr 2,4,5-Triphenyl-piperidin, 2,5 gr Äthyljodid (in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen) und 1 gr Ätzkali schmolzen wir in eine Glasröhre ein. Durch heftiges Schütteln wurde das eingeschlossene Glaskügelchen zerschlagen, wodurch sich die Base nun im Äthyljodid lösen konnte. Wir erhitzen 18 Stunden lang im Schüttelofen auf ca. 120°; das dickflüssige Öl wurde beim Anreiben mit Wasser sofort fest. Nach dem Absaugen und Auswaschen des Produktes mit Wasser krystallisierten wir aus Alkohol um. Der weisse, in feinen prismatischen Kryställchen ausgefallene Körper schmilzt bei 121°.

0,4096 gr Subst. gaben 14,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 736 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N Ber. N 4,10%  
Gef. „ 4,13%

Eine alkoholische Lösung dieses äthylierten Produktes gab mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure ein schönes gelbes, fein krystallines Pikrat. Smp. 181°.

0,3415 gr Subst. gaben 29,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 737 mm)

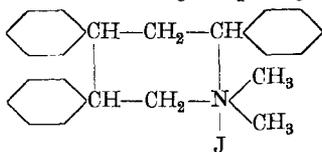
C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 9,80%  
Gef. „ 9,86%

Das homologe N-Methyl-triphenyl-piperidin bildet weisse, feine nadelförmige Krystalle vom Smp. 141°.

0,3786 gr Subst. gaben 13,95 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 736 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N Ber. N 4,28%  
Gef. „ 4,25%

*Jodmethylat des N-Methyl-triphenyl-piperidins.*



Molekulare Mengen des N-Methyl-2,4,5-triphenyl-piperidins und Methyljodid in Alkohol erhitzten wir in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf ca. 100°. Nach einem Tage liessen wir die Röhre abkühlen, und erhielten nach dem Verdünnen mit Wasser einen Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne gelbliche Nadeln bildete.

0,2494 gr Subst. gaben 6,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 736 mm)

0,2196 gr Subst. gaben 0,1094 gr AgJ

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>NJ Ber. N 2,98 J 27,06%  
Gef. „ 2,85 „ 26,93%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Konstitution und Farbe**

von **W. Dilthey.**

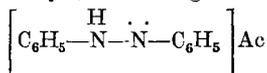
(7. X. 27.)

Im letzten Heft dieser Zeitschrift hat *F. Kehrman*n zu meiner Theorie der Konstitution der Farbsalze<sup>1)</sup> Stellung genommen, indem er dieselbe in den Grundlagen annimmt, jedoch theoretische und tatsächliche Bedenken äussert, die ihn zu einer Kompromissformel führen, welche die chinoide Bindung mit der neuen Koordinationsformel<sup>2)</sup> vereinigt.

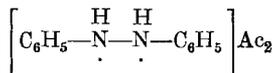
Da *F. Kehrman*n die Güte hatte, mich von diesen Bedenken in Kenntniss zu setzen, bin ich schon heute in der Lage den Versuch zu machen, diese Bedenken zu zerstreuen.

*Theoretische Bedenken.*

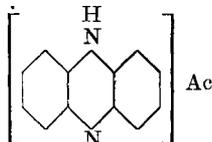
Bei der Salzbildung von Azobenzol und Phenazin entstehen zwei verschiedenfarbige Salzreihen, denen folgende Koordinationsformeln zukommen



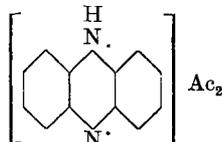
goldgelb



grünrot



gelb



rot

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 109, 273 (1925).

<sup>2)</sup> Die Bezeichnung „Komplexformel“ ist auch bequem und praktisch, man darf jedoch hierbei nicht übersehen, dass die Farbsalze keine eigentlichen komplexen Salze sind.

Es tritt also bei der Salzbildung das Säure-Wasserstoffatom an das eine der beiden Stickstoffatome, während das andere heteropolar wird und zu Farberscheinung Anlass gibt, da es koordinativ ungesättigt ist. Im zweisäurigen Salz sind beide Stickstoffatome heteropolar und ortig ungesättigt, daher die Vertiefung der Farbe vom einsäurigen zum zweisäurigen Salz. Es erfolgt also die Salzbildung unter Aufhebung der doppelten Bindung in den Grundkörpern-Azobenzol und Phenazin. Diese doppelte Bindung wünscht nun *Kehrmann* zu erhalten, da bei meiner Formel durch Bildung einer NH-Gruppe eine Reduktion am Stickstoff anzunehmen sei. Nach *Werner* formuliert man bekanntlich die Ammoniumsalze ohne das Stickstoffatom hierbei fünfwertig werden zu lassen, wie es *Kehrmann* vorzieht, es ist aber wohl noch nie davon die Rede gewesen, dass beim Übergang von  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4$ -Ion eine Reduktion des Stickstoffatoms anzunehmen sei.

Wenn, wie bei Azobenzol und Phenazin zwei Stickstoffatome an der Salzbildung beteiligt sind, wird zwar das eine Stickstoffatom reduziert, das andere aber in gleichem Masse oxydiert, so dass durch die Salzbildung keine Änderung der Oxydationsstufe der Molekel erfolgt. Der Vorgang ist, abgesehen davon, dass bei unserer Salzbildung eine ionoide Bindung auftritt, ganz dem der Addition von Wasser an Äthylen vergleichbar, welcher die Oxydationsstufe der Molekel nicht verändert, indem das eine Kohlenstoffatom reduziert, das andere oxydiert wird. Die NH-Gruppe in obigen einsäurigen Salzen unterscheidet sich also nicht von einer solchen in Hydrazobenzol und Dihydrophenazin und bedarf daher keiner besonderen Kennzeichnung in der Formel.

Ferner meint *Kehrmann*, dass der eigenartige Farbenwechsel vom einsäurigen bis zum dreisäurigen Salz des Aposafranins ebensogut über Formel XIX (der *Kehrmann*'schen Abhandlung) wie über Formel XVII möglich sei. Es soll nicht geleugnet werden, dass Formel XIX für sich betrachtet auch möglich ist. Formel XVII würde ich vorziehen, weil sie die Farbvertiefung vom einsäurigen zum zweisäurigen Salz ebenso ausdrückt, wie dieselbe Erscheinung bei dem Grundkörper Phenazin und weil der Übergang zum dreisäurigen Salz, welcher in der Ausschaltung der Aminogruppe besteht, von XVII aus einfach, von XIX aus nur unter Mitbeteiligung zweier meta-ständiger Stickstoffatome und noch anderer Komplikationen möglich ist.

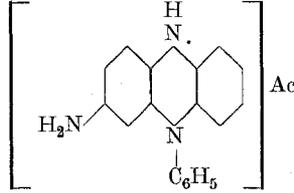
#### *Tatsächliche Bedenken.*

1. Es ist bekannt, dass ein Amin z. B. Anilin, in eine Chinonmolekel substituierend eingreifen kann. Es ist vielleicht jedoch nicht richtig, hierin in erster Linie eine Chinonreaktion zu sehen. Primär liegt doch jedenfalls eine Reaktion der Äthylenlücke vor, an welche sich das Amin anlagert, wie z. B. aus Maleinsäure mit Ammoniak Asparaginsäure entsteht. Wenn nun durch darauffolgende Oxydation im Benzolkern substituierte Produkte sich bilden, so ist diese Oxydation bei Gegenwart von Chinonen wenig verwunderlich, bei Azinfarbstoffen, welche in ihrer nicht fassbaren undissoziierten Form die leicht reduzierbare Gruppe  $> \text{N} \cdot \text{Ac}$  bzw.  $> \text{N} \cdot \text{OH}$  aufweisen würden, wäre eine solche Oxydationswirkung doch auch sehr wahrscheinlich. Die bei den Chinonen vorhandene Aktivierung der Äthylenlücke könnte demnach auch in den Azinfarbstoffen vorliegen, ohne dass Chinonstruktur angenommen zu werden braucht.

In diesem Zusammenhang sei auf die Indulinschmelze verwiesen, bei welcher Anilin in den Benzolkern von Azokörpern eingreift. Allerdings wird angenommen, dass Amino-azobenzol sich hierbei vorher in die chinoide Form umlagere, bewiesen ist dies aber nicht und m. E. auch nicht nötig, da Aktivierung der Äthylenlücke und Dehydrierung auch der Azogruppe zugeschrieben werden kann. Wollte man die Anilinreaktion als Argument gelten lassen, so müsste man Azinfarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe, welche mit Anilin nicht reagieren, als prinzipiell voneinander verschieden erachten, was mir aber nicht berechtigt erscheint.

2. Die Tatsache, dass sich die einsäurigen Salze des Aposafranins, Rosindulins und analoger Verbindungen nicht diazotieren lassen, habe ich immer als eine Stütze meiner Formel betrachtet. Es ist bekannt, dass alle Diazotierungen am besten in saurer

Lösung verlaufen, in welcher die zu diazotierende Aminogruppe als Ammoniumion vorhanden ist. Als solches existiert sie aber im einsäurigen Salz nicht,

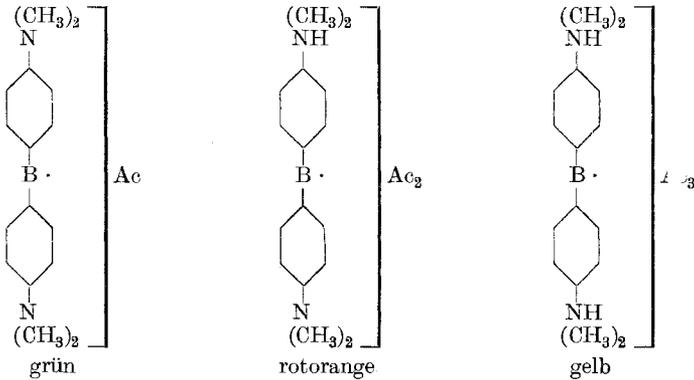


sondern als freie Gruppe in einem komplexen<sup>1)</sup>, positiven Ion, welches bekanntlich allen seinen Teilen einen eigenartigen Schutz vor chemischen Eingriffen gewährt. Erst durch überschüssige Säure gelingt es, die Aminogruppe hervorzuholen, in Ammoniumion überzuführen und damit reaktionsfähiger zu machen.

3. Die Bedeutung der Tatsache der Nichtexistenz von meta-Malachitgrün, meta-Fuchsin etc. soll keineswegs unterschätzt werden, ebensowenig wie der Einfluss p-ständiger Atomgruppen übersehen werden kann.

Wer darf aber angesichts der Tatsache, dass kein Kern eines Triaryl-methanfarbstoffs vor dem andern sich auszeichnet, einen dieser Kerne zur chinoiden Verwandlung herausgreifen? Welcher Experimentator hat denn die beiden aus p- und o-chinoider Formulierung sich ergebenden Isomeren — beim Methylenblau z. B. — in Händen gehabt, was allein ihn berechtigen würde von Desmotropie zu sprechen?

Dass mittels der Koordinationsformel eine einheitliche Formulierung aller Farbsalze möglich ist, ist auch durch die von *F. Kehrman*n geäußerten Bedenken nicht zu bestreiten. Sie versagt auch nicht in Fällen, in denen, wie noch kürzlich *Kehrman*n<sup>2)</sup> an dem Beispiel der analog farbigen Salze von *Bindschedler*'s Grün und Malachitgrün zeigte, die bisherigen Formulierungsprinzipien scheitern:



$\left. \begin{array}{l} \text{B} = \text{N} - \text{Bindschedler's} \\ \text{B} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{O. Fischer's} \end{array} \right\} \text{Grün}$

(Es genügt in den meisten Fällen die Koordinationslücke mit einem Punkt zu bezeichnen, auch wenn sie doppelt vorhanden ist.)

Das gleiche gilt für die anderen dort angeführten Beispiele.

Dass die Durchführung dieser Prinzipien eine einheitliche Formulierung aller Farbsalze und noch weiter der meisten farbigen Verbindungen gestattet, hat *R. Wizinger* in seiner Habilitationsschrift, Bonn 1927, ausführlich dargetan und darauf aufbauend eine neue Theorie der Auxochrome und Antiauxochrome geschaffen.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, 22. Sept. 1927.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 33 (1927).

## Über Di-capronyl-peroxyd und Capron-persäure und über den Nachweis von Peroxyden bei der Elektrolyse des Kalium-capronates<sup>1)</sup>

von Fr. Fichter und Robert Zumbrunn.

(18. X. 27.)

### 1. Einleitung.

Zur Stützung der Hypothese, dass bei der *Kolbe*'schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese als primäre Produkte Di-acidyl-peroxyde entstehen, die dann ihrerseits durch Wärmewirkung an der Anode in Kohlendioxyd und die aus zwei Alkylen aufgebauten Kohlenwasserstoffe zerfallen<sup>2)</sup>, suchten wir den experimentellen Nachweis der Bildung eines Di-acidyl-peroxyds an der Anode zu erbringen. An anderer Stelle<sup>3)</sup> haben wir die bisherigen Versuche in dieser Richtung zusammengefasst und die Grundsätze dargelegt, die uns bei der Wahl von n.Capronsäure für diese Aufgabe leiteten: die Capronate beanspruchen nach *Julius Petersen*<sup>4)</sup> 75% der anodischen Stromarbeit für die Synthese des n.Decans, während die zwischen Essigsäure und n.Capronsäure stehenden Homologen der Hauptsache nach Alkylene und Ester liefern; die n.Capronate sind leicht löslich, so dass man ihre Lösungen ohne die Gefahr des Einfrierens tief kühlen kann; die Molekel der Capronsäure ist gross genug, um die nötige Stabilität des Peroxyds zu gewährleisten, die dem hochexplosiven Di-acetyl-peroxyd, dem sonst am besten geeigneten Musterbeispiel, völlig abgeht.

Die n.Capronate boten weiterhin auch die Möglichkeit, die *Hofer-Moest*'sche Reaktion in ihren Grundursachen an der Anode zu verfolgen; denn wenn auch das n.Decan das Hauptprodukt bei der Elektrolyse ausmacht, so gehen doch, sogar in saurer Lösung, 7% der Stromarbeit auf Amylen und 1,5% derselben auf n.Capronsäure-n.amylester. Wir haben deshalb auch die Muttersubstanz jener Produkte, die n.Capron-persäure, in die Untersuchung einbezogen.

### 2. Di-n.capronyl-peroxyd.

Um die allfällige Bildung von Di-n.capronyl-peroxyd an der Anode richtig nachweisen zu können, war es vor allem nötig, diesen Körper selbst kennen zu lernen. Wir bedienten uns zu seiner Darstellung der Wirkung von n.Capronsäure-anhydrid auf Bariumperoxyd-oktohydrat.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. *Robert Zumbrunn*, Basel 1927.

<sup>2)</sup> Chem. Weekblad **23**, 306—309 (1926); J. chim. phys. **23**, 492—500 (1926).

<sup>3)</sup> *Cohen*-Festband, Z. physikal. Ch. **130**, 49 (1927).

<sup>4)</sup> Z. physikal. Chemie **33**, 99, 295 (1900).

20 gr n.Capronsäure-anhydrid<sup>1)</sup> werden in 150 cm<sup>3</sup> reinem Äther gelöst und mit einem Brei aus 17 gr reinem kryst. Bariumperoxyd BaO<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup> und 15 cm<sup>3</sup> Wasser drei Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann vom Bariumcapronat abfiltriert, die Ätherlösung gut getrocknet und im Vakuumexsikkator verdunstet. Es hinterbleibt ein farbloses Öl von schwachem, unangenehmem Geruch, das bei sorgfältiger Arbeit zu 95% aus Di-n.capronyl-peroxyd besteht. Zur Titration löst man 0,2—0,3 gr Peroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, versetzt mit 40 cm<sup>3</sup> 10-proz., schwach essigsaurer Kaliumjodidlösung, und titriert so lange mit Natriumthiosulfat, als beim Erwärmen auf ca. 60° noch Jod frei wird.

0,1844 gr Subst. gaben 0,4242 gr CO<sub>2</sub> und 0,1598 gr H<sub>2</sub>O

0,2236 gr Subst. verbrauchten 18,99 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0,2712 gr Subst. verbrauchten 22,31 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0,3088 gr Subst. (einer andern Darstellung) verbrauchten 26,19 cm<sup>3</sup>

0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 62,57 H 9,63 O 6,951%

Gef. „ 62,74 „ 9,70 „ 6,58; 6,58; 6,78%

Peroxydgehalt 94,65; 94,66; 97,60%.

Di-n.capronyl-peroxyd erstarrt nicht im Kältegemisch. Beim langsamen Erhitzen im Kapillarrohr beobachtet man bei 64—65° beginnende Gasentwicklung. Bei 84—85° tritt Verpuffung unter Rauchbildung ein. Das Peroxyd ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, aber unlöslich in Wasser. Schwefelsaure Titandioxydlösung gibt erst nach mehrtägigem Stehen und Umschütteln schwache Gelbfärbung. p-Toluidin in verdünnter ätherischer Lösung wird langsam rot gefärbt. Wir haben noch nicht ermittelt, ob es sich dabei um p-Azotoluol, oder um die sog. *Barsilowsky*'sche Base, Amino-toluchinondi-p-tolyl-imid<sup>3)</sup>, oder um einen andern roten Stoff handelt.

Di-n.capronyl-peroxyd und Phenylhydrazin. Im Bestreben, eine Reaktion zum Nachweis von Di-n.capronyl-peroxyd zu finden, die in der Bildung eines krystallisierten Körpers gipfelt, liessen wir 2 gr Di-n.capronyl-peroxyd, in 20 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, auf 1 gr frisch destilliertes Phenylhydrazin einwirken. Nach kurzer Zeit kocht der Äther auf, unter Braunfärbung, und beim Erkalten schieden sich kleine Kryställchen von n.Capronyl-phenylhydrazid ab, deren Menge sich beim Zusatz von Petroläther noch vermehrt. Das n.Capronsäure-phenylhydrazid entsteht vermutlich nach Gleichung (1)



worauf die Capron-persäure das noch vorhandene Phenylhydrazin oxydiert. n.Capronyl-phenylhydrazid schmilzt<sup>4)</sup> bei 95°,5—96°,5.

<sup>1)</sup> Dargestellt aus reiner n.Capronsäure von C. A. F. Kahlbaum nach W. Autenrieth, B. 34, 182 (1901); Sdp. 13 mm, 139,5—142°.

<sup>2)</sup> Frisch dargestellt aus Bariumhydroxydlösung und verdünntem Hydroperoxyd, und an der Luft getrocknet; Peroxydgehalt 100,4—100,9%. Die angegebene Menge bedeutet einen Überschuss von 16% über die berechnete. Bariumhydroxydhaltige Präparate sind ungeeignet, sie spalten das Di-n.capronyl-peroxyd, siehe 4, c.

<sup>3)</sup> A. 207, 102 (1881).

<sup>4)</sup> Das n.Capronyl-phenylhydrazid wurde von W. Autenrieth, B. 20, 3190 (1887) entdeckt, und der Smp. damals zu 116—117° angegeben. Auf unsere Bitte hin hat Prof. Autenrieth wenige Tage vor seinem unerwarteten Tode (25. I. 26) jene Angabe nachgeprüft und nun in vollkommener Übereinstimmung mit uns 95°,5—96°,5 gefunden.

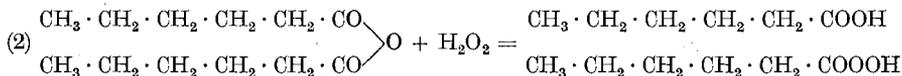
0,1844 gr Subst. gaben 22,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 723 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 13,59%  
Gef. „ 13,44%

Da im Verlauf der Elektrolyse der Capronate auch Capronsäure-amylester entsteht, und ausserdem selbstverständlich mit der Gegenwart unveränderter Capronsäure zu rechnen ist, haben wir uns noch davon überzeugt, dass keiner dieser Stoffe mit Phenylhydrazin in siedender ätherischer Lösung Capronsäure-phenylhydrazid liefert, und dass sie somit den Nachweis des Peroxyds auf diesem Wege nicht stören würden.

### 3. n. Capron-persäure.

Die n. Capron-persäure wurde in Anlehnung an *J. d'Ans* und *W. Frey*<sup>1)</sup> nach Gleichung (2) dargestellt:



20 gr n. Capronsäure-anhydrid werden unter Eiskühlung langsam mit 6 gr 100-proz. Schwefelsäure zusammengerührt; die Mischung soll farblos sein. Zu dieser Lösung setzt man im Verlauf einer Stunde unter weiterem Kühlen und Rühren 6,8 gr 93-proz. Hydroperoxyd<sup>2)</sup>. Man rührt und kühlt noch eine Stunde und lässt dann allmählich auf Zimmertemperatur kommen, wobei noch während 20 Stunden weiter gerührt wird. Das Gemisch trennt sich mittlerweile in zwei Schichten, deren obere, die Capron-persäure enthaltende, im Scheidetrichter abgehoben und unter 13 mm Druck destilliert wird. Zuerst geht von 45—61° wässriges Hydroperoxyd über, dann folgt bei 62—63° die Capron-persäure. Gleichzeitig zeigte sich aber Schaumbildung und Verschlechterung des Vakuums; der Rest im Destillierkolben färbte sich gelb und kochte plötzlich unter Verkohlung auf.

Die bei 62—63° aufgefangene Fraktion wurde unter 0,5 mm Druck (Quecksilberdampf-Vakuumpumpe nach *Volmer*) nochmals destilliert und siedete nun der Hauptmenge nach unzersetzt bei 41—42°; sie erstarrt in der eisgekühlten Vorlage zu weissen Krystallen vom Smp. + 15°. Die farblose, flüssige n. Capron-persäure besitzt einen äusserst stechenden Geruch; sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Petroläther, ist aber in Wasser schwer löslich. Im Reagenzglas über freier Flamme erhitzt, verpufft sie unter Feuererscheinung. Beim langsamen Erhitzen im Wasserbad sieht man bei 75° die ersten Gasbläschen, worauf gewöhnlich die Verpuffung folgt. Auch beim Stehen in Zimmertemperatur zersetzt sie sich langsam, und nach acht Tagen ist der Gehalt von 98% auf 70% gesunken.

Die Ausbeute an reiner Capron-persäure betrug 9—10 gr aus 20 gr Capronsäure-anhydrid. Zur Titration liessen wir die Persäure

<sup>1)</sup> B. 45, 1845 (1912).

<sup>2)</sup> Aus 30-proz. „Perhydrol“ wird durch Destillation im Vakuum nach *Ahrle*, J. pr. [2] 79, 139 (1909) zunächst 80-proz. Hydroperoxyd dargestellt und dieses unter 11 mm Druck bei 50—52° vorsichtig zur Hälfte abdestilliert; der Rückstand besitzt dann ca. 95% Gehalt.

0,0985 gr Subst. verbrauchten 55,69 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KMnO<sub>4</sub>

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. O 47,04%

Gef. „ 45,23%

Peroxydgehalt 96,15%.

mit einer wässrig-acetonischen, durch Essigsäure schwach angesäuerten Kaliumjodidlösung reagieren; sie setzt Jod augenblicklich in Freiheit.

0,1021 gr Subst. verbrauchten 15,19 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 0,0960 gr Subst. verbrauchten 14,29 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Ber. O 12,12%  
 Gef. „ 11,902; 11,909%  
 Persäuregehalt 98,20; 98,27%.

Der Zusatz von konz. Kalilauge veranlasst sofortige Sauerstoffentwicklung unter Schäumen; verdünnte Kalilauge wirkt langsamer. Schwefelsaure Titandioxydlösung wird nach kurzer Zeit gelb wegen der nach (3) eintretenden Hydrolyse

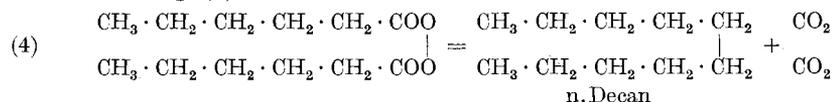


Ätherische Lösungen von Anilin und p-Toluidin werden allmählich smaragdgrün gefärbt, unter Bildung der Nitrosoverbindungen<sup>1)</sup>; noch eine 0,1-proz. Persäurelösung zeigt die Reaktion.

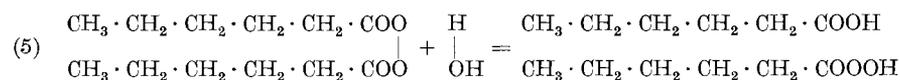
Aus Manganosulfat in schwefelsaurer Lösung scheidet sich bei gelindem Erwärmen Braunstein ab. Die Bildung von Permangansäure aus Manganosulfat liess sich nicht erzwingen; dagegen verzögert Capron-persäure eigentümlicherweise die Entfärbung einer schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung durch Hydroperoxyd, so dass es ausgeschlossen erscheint, mit Hilfe von Permanganat Capron-persäure auf einen allfälligen Gehalt an Hydroperoxyd zu prüfen.

#### 4. Versuche über die thermische Zersetzung von Di-n.capronyl-peroxyd.

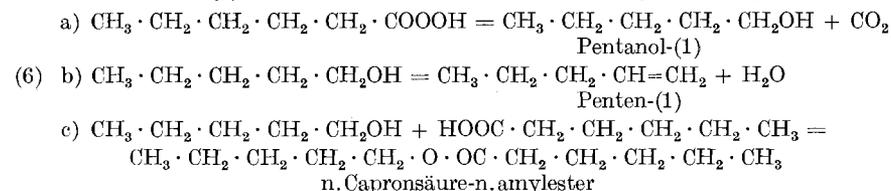
Nach Analogie mit den bisher geprüften Peroxyden muss die Zersetzung des Di-n.capronyl-peroxyds der Hauptsache nach im Sinne der Gleichung (4) verlaufen:



Dies trifft aber nur zu, wenn sich die Zersetzung explosionsartig abspielt; wenn man sie langsam, unterhalb des Explosionspunktes, z. B. bei 70°, vor sich gehen lässt, so macht sich die Hydrolyse zu n.Capron-persäure nach (5) geltend:



Auf diese folgt dann die Zersetzung der n.Capron-persäure, die ihrerseits nach (6) in drei verschiedenen Richtungen erfolgt:



<sup>1)</sup> Vgl. J. d'Ans und W. Frey, B. 45, 1850 (1912).

Auch wenn man von wasserfreien Präparaten des Di-n. capronyl-peroxyds ausgeht und sie explosiv zersetzt, so tritt die Hydrolyse nach (5) teilweise in Erscheinung, weil neben allen andern Reaktionen auch eine Abspaltung von Sauerstoff stattfindet, der seinerseits andere Molekeln oxydiert und dadurch Wasser liefert, wie dies für das Dibenzoyl-peroxyd kürzlich von *H. Erlenmeyer*<sup>1)</sup> bewiesen wurde. Selbst so kleine Wassermengen veranlassen aber bei den sich einstellenden hohen Zersetzungstemperaturen rasche Hydrolyse des Peroxyds. Im Gegensatz dazu beanspruchen Versuche, diese Hydrolyse direkt mit überschüssigem Wasser zu vollziehen, mehr Zeit, und sind erschwert durch die Unlöslichkeit des Peroxyds und durch den Übelstand, dass die entstehende Persäure ihrerseits teilweise unter Sauerstoffverlust zerfällt. Nur in schwach alkalisch reagierenden Medien ist eine glatte und rasche Hydrolyse nach (5) durchführbar.

Diese verwickelten Verhältnisse bringen es mit sich, dass die Zersetzung von Di-n. capronyl-peroxyd meist alle genannten Produkte, Kohlendioxyd, n. Decan, Penten-(1), Pentanol-(1) und Capronsäure-n. amyloster in wechselnden, durch die Versuchsanordnung bedingten Mengen nebeneinander liefert.

a) *Explosive Zersetzung.* Das gut getrocknete Di-n. capronyl-peroxyd, in Portionen von 0,2—0,3 gr, wurde in einer innen verzinnnten, dicht verschraubbaren Röhre aus Phosphorbronze von 165 mm Länge, 7 mm Wandstärke und 16 mm Lichtweite mit Gaszu- und Gasableitungsröhr durch kurzes Erhitzen mit dem Brenner explodiert, dann sofort gekühlt und das Kohlendioxyd durch Absorption in einem Kaliapparat bestimmt, indem man zuletzt noch drei Stunden lang kohlendioxydfreie Luft durch die ganze Apparatur saugt.

0,2665 gr Peroxyd v. 76,55% = 0,2046 reines Peroxyd gaben 0,0745  
statt 0,0780 gr CO<sub>2</sub>

0,2578 gr Peroxyd v. 76,55% = 0,1974 gr reines Peroxyd gaben 0,0693  
statt 0,0755 gr CO<sub>2</sub>

0,2683 gr Peroxyd v. 76,55% = 0,2054 gr reines Peroxyd gaben 0,0753  
statt 0,0785 gr CO<sub>2</sub>

Kohlendioxydausbeute in Proz. der Theorie: 95,52; 91,85; 95,89%.

Der flüssige Rückstand in der Bombe, dem mit 10-proz. Kalilauge allfällige Capronsäure entzogen wurde, bestand der Hauptsache nach aus n. Decan vom Sdp. 172—173°; im Vorlauf war etwas n. Amylalkohol vom Sdp. 137—138° vorhanden. Durch 18-stündiges Schütteln des Gemisches mit einer durch Sodazusatz alkalisch gemachten Kaliumpermanganatlösung<sup>2)</sup> wurde der Amylalkohol oxydiert; nach Zusatz von Kalilauge gewannen wir durch Extraktion mit Äther reines n. Decan vom Sdp. 172—173°.

0,1021 gr Subst. gaben 0,3162 gr CO<sub>2</sub> und 0,1411 gr H<sub>2</sub>O

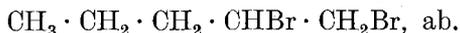
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C	84,40	H	15,60%
	Gef. „	84,46	„	15,46%

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 620 (1927).

<sup>2)</sup> Vgl. *H. Fournier*, C. r. **144**, 331 (1907).

Das Di-n. capronyl-peroxyd war demnach im wesentlichen nach Gleichung (4) zerfallen; daneben war Hydrolyse nach (5) eingetreten, und Bildung von n. Amylalkohol = Pentanol-(1) nach (6a).

b) *Langsame Zersetzung.* Je etwa 3 gr Di-n. capronyl-peroxyd werden in einem starkwandigen Reagenzglas mit Seitenrohr, das einen Gummistopfen mit Kapillare trägt, im Paraffinbad 1—2 Stunden lang vorsichtig auf 65—70° erhitzt, wobei eine regelmässige Gasentwicklung eintritt. Die Temperatur wird hierauf eine Stunde lang auf 100° und schliesslich eine Viertelstunde lang auf 120—130° gesteigert; das Peroxyd ist dann völlig zersetzt. Das entweichende Gas führt Penten-(1) in Dampfform mit sich<sup>1)</sup>: es ging durch einen mit Bromwasser beschickten Kaliapparat und schied dort 1,2-Di-brompentan,



0,1647 gr Subst. gaben 0,2680 gr AgBr

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$  Ber. Br 69,52%

Gef. „ 69,25%

Decan war nicht vorhanden; dagegen liess sich Pentanol-(1) durch seinen Siedepunkt 137—138° und durch die Oxydation mit Permanganat zu n. Valeriansäure nachweisen. Das Calciumsalz derselben wurde analysiert:

0,3659 gr Subst. gaben 0,2041 gr CaSO

$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$  Ber. Ca 16,54%

Gef. „ 16,42%

c) Hydrolyse des Di-n. capronyl-peroxyds. Gewogene Mengen von Di-n. capronyl-peroxyd wurden mit der hydrolysierenden Flüssigkeit im Thermostaten geschüttelt; nach Schluss des Versuchs wird auf 0° abgekühlt, mit 60 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt, und nach Zugabe eines eiskalten Gemisches von 2 gr Kaliumjodid, 2 gr Wasser, 7 cm<sup>3</sup> Alkohol und 1 cm<sup>3</sup> Eisessig durch Titration mit Natriumthiosulfat das der Persäure entsprechende sofort abgeschiedene Jod, und das dem Peroxyd entsprechende, erst durch gelindes Erwärmen abscheidbare Jod bestimmt.

Tabelle I.

Vers. Nr.	Peroxyd 80,2%	Lösung	Temp.	Zeit Min.	cm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sofort	Titre 0,1102 nachträgl.	Summe	aus angew. Peroxyd berechnet	Verlust
3	0,3711	20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	40°	100	0,20	23,10	23,30	23,47	0,17
4	0,5390	20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	50°	300	0,60	29,05	29,65	34,10	4,45
5	0,4071	20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	60°	180	0,40	15,65	16,05	25,76	9,71
6	0,4432	1 gr Borax 25 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	40°	180	3,50	21,90	25,40	28,04	2,64
8	0,4085	0,25 gr NaHCO <sub>3</sub> 20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	40°	180	2,80	19,50	22,30	25,84	3,54

<sup>1)</sup> Darum fallen Kohlendioxydbestimmungen stets zu hoch aus, weil sich das bei 39° siedende Penten-(1) in der Kalilauge kondensiert.

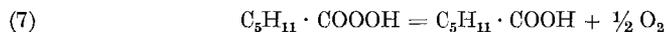
Die Hydrolyse mit Wasser allein bei niedriger Temperatur verläuft langsam, und die entstandene Persäure geht oberhalb 40° während des Versuches unter Sauerstoffabgabe grossenteils verloren. Borax oder Natriumbicarbonat hydrolysieren rascher; vielleicht spielt bei der langsamen Zersetzung nach b) der Alkaligehalt des Glases eine Rolle. Die Beständigkeit des Di-n. capronyl-peroxyds gegen Wasser bei wenig erhöhter Temperatur entspricht, angesichts der Beständigkeit des Capronsäure-anhydrids, völlig dem Verhalten, das man nach der Regel von *J. Böeseken* und *H. Gelissen*<sup>1)</sup> zu erwarten hat.

Mit Bariumhydroxydlösung tritt die Hydrolyse schon bei Zimmertemperatur glatt ein und ist in 12 Stunden beendet. Es fällt ein Niederschlag von Barium-capronat aus, der eine gewisse Menge Bariumperoxyd-hydrat einschliesst, weil die entstandene Capron-persäure teilweise unter Bildung von Hydroperoxyd nach (3) (s. o.) verseift wird. Im frischen Filtrat lässt sich n. Capron-persäure durch alle ihre Reaktionen kennzeichnen; nach eintägigem Stehen ist sie verschwunden.

Die Hydrolyse des Di-n. capronyl-peroxyds durch Natriumbicarbonat (Tabelle I, Versuch 8) entspricht der *Hofer-Moest'schen* Reaktion, wo das an der Anode entstehende Di-acidyl-peroxyd durch das zugesetzte Bicarbonat zur Persäure hydrolysiert wird, so dass nur die Zersetzungsprodukte der letzteren, die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole gefasst werden können.

#### 5. Versuche über die thermische Zersetzung von n. Capron-persäure.

Die Theorie des Zerfalls von n. Capron-persäure ist schon im Abschnitt 4 entwickelt und in den Gleichungen (6a) bis (6c) formuliert worden. Zu diesen kommt noch Gleichung (7), die den Zerfall der Persäure unter Sauerstoffverlust wiedergibt:



a) *Explosive Zersetzung.* 2—3 gr n. Capron-persäure wurden in einem Glaskügelchen abgewogen, in die unter 4a) beschriebene Röhre von Phosphorbronze gebracht und durch Eintauchen in ein Salpeterbad von 240° zur Explosion veranlasst.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Gase aus der Bombe durch ein System von Absorptionsapparaten geleitet, bestehend aus einem Calciumchloridrohr, zwei Natronkalkröhren und zwei mit Kaliumbromid gefüllten Kaliapparaten; im ersten dieser Apparate war das Kaliumbromid mit Brom gesättigt, das zweite hielt das aus dem ersten durch den Gasstrom entführte Brom zurück. Der Rest der Gase wurde aus der Bombe durch dreistündiges Durchsaugen von Luft ausgewaschen. Diese Anordnung erlaubte, gleichzeitig Kohlendioxyd und Penten zu bestimmen.

2,2743 gr Persäure von 85,47% = 1,9438 gr reine Persäure gaben 0,5480 statt 0,6475 gr CO<sub>2</sub> und 0,1989 statt 1,0312 gr Penten-(1)

Kohlendioxydausbeute in Proz. der Theorie:	84,64%
Pentenausbeute in Proz. der Theorie	19,29%

<sup>1)</sup> Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 627 (1925).

Das in den Kaliapparaten angesammelte 1,2-Dibrom-pentan wurde durch Natriumcarbonatlösung von Brom und durch Ausfrieren von Wasser befreit.

0,1208 gr Subst. gaben 0,1975 gr AgBr  
 $C_5H_{10}Br_2$  Ber. Br 69,52%  
 Gef. „ 69,58%

In der Bombe blieb eine bräunliche Flüssigkeit, die mit Äther gelöst, mit Kaliumhydroxydlösung zur Entfernung der Capronsäure geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Bei der Destillation wurde der Siedepunkt 222—225° gefunden; es handelt sich demnach um n.Capronsäure-n.amylester, dessen Siedepunkt *A. Simonini*<sup>1)</sup> mit 222—227° angibt. Sdp.<sub>15 mm</sub> 109—111°.

0,1420 gr Subst. gaben 0,3700 gr CO<sub>2</sub> und 0,1489 gr H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{22}O_2$  Ber. C 70,90 H 11,91%  
 Gef. „ 71,06 „ 11,73%

b) *Langsame Zersetzung.* n.Capron-persäure wurde in einem kleinen Destillierkölbchen im Glycerinbad vorsichtig auf 75° erhitzt und nach 4—5 Stunden die Temperatur für je eine Stunde auf 100° und auf 160° gesteigert. Da nur untergeordnete Mengen Penten-(1) entwichen, wurden die kondensierbaren Zersetzungsprodukte in einer Vorlage aufgefangen, an die sich ein Kaliapparat zur Bestimmung des Kohlendioxyds anschloss. Die am Ende der Apparatur austretenden Gase enthielten freien Sauerstoff und brachten einen glimmenden Holzspan zum Aufglühen.

1,2408 gr Persäure v. 95% = 1,1788 gr reine Persäure gaben  
 0,0790 gr statt 0,3926 gr CO<sub>2</sub>  
 2,9094 gr Persäure v. 95% = 2,7639 gr reine Persäure gaben  
 0,1225 statt 0,9206 gr CO<sub>2</sub>  
 Kohlendioxydausbeute in Proz. der Theorie: 20,12; 13,31%

Die flüssigen Rückstände bestanden aus Wasser und einer leichteren Schicht, aus der 0,7556 gr n.Capronsäure-n.amylester nach dem Alkalisieren mit Kalilauge abgetrennt wurden, während aus der alkalischen Lösung 4,9205 gr Bariumcapronat, entsprechend 3,1084 gr n.Capronsäure ausfielen. Wenn auch diese Ausbeuten nicht restlos das Gewicht des Ausgangsmaterials ergeben, so zeigen sie doch klar, dass ein grosser Teil der angewandten Capron-persäure bei der langsamen Zersetzung einfach unter Verlust von Sauerstoff nach (7) zerfallen ist.

Als bemerkenswertes Ergebnis der verschiedenen Zersetzungsversuche sei hervorgehoben, dass aus der Persäure niemals Pentanol-(1) nach (6a) erhalten wurde, sondern ausschliesslich Penten-(1) nach (6b) oder n.Capronsäure-n.amylester nach (6c), während doch die Zersetzung des Di-n.capronyl-peroxyds Pentanol-(1), und zwar nach unserer Auffassung auf dem Wege über n.Capron-persäure, geliefert hatte. Der Unterschied liegt offenbar darin begründet, dass die n.Capron-persäure schon von der Darstellung her etwas Capronsäure enthält und im Ver-

<sup>1)</sup> M. 13, 323 (1892).

lauf der Zersetzung nach (7) weitere Capronsäure bildet. Das entstehende Pentanol-(1) findet also genug n. Capronsäure zur Veresterung und Stabilisierung vor, während beim Zerfall des reinen und relativ haltbareren Di-capronyl-peroxyds n. Capronsäure fehlt. Bei der *Hofer-Moest*'schen elektrochemischen Alkoholdarstellung wird die Bildung von Estern durch die alkalische Reaktion des Elektrolyten unterbunden.

6. Warum zerfallen die Di-acidyl-peroxyde an der Anode?

a) *Versuche mit Platin und Platingiften.* Von den zwei möglichen Einflüssen, lokale Wärmewirkung der arbeitenden Anode infolge der unvermeidlichen gleichzeitigen Oxydation eines gewissen Anteils der Fettsäure<sup>1)</sup> und katalytischen Zersetzung durch das Edelmetall der Anode, ist der zweite auszuschliessen. Einerseits hat *H. Wieland* mit Prof. *Pascual-Vila*<sup>2)</sup> das Verhalten von Di-acetyl-peroxyd gegen Platin und Palladium geprüft, aber keine *Kolbe*'sche Reaktion beobachtet. Andererseits haben wir das Di-n. capronyl-peroxyd in Parallelversuchen einmal in Gegenwart von reinem Wasser, das andere Mal in Gegenwart von nach *Bredig*<sup>3)</sup> dargestellten wässrigem Platinsol im Wasserbad allmählich erwärmt: in beiden Fällen trat die erste Gasentwicklung bei 61°, die lebhaftere Zersetzung bei 71° ein. Irgend ein Einfluss des Platinsols war nicht festzustellen. Ebenso wenig veränderte ein Zusatz von Platinmohr den Verpuffungspunkt 84—85° von wasserfreiem Di-n. capronyl-peroxyd.

Wenn das Platin der Anode die Zersetzung von Di-acidyl-peroxyden katalytisch beschleunigt, so müsste man erwarten, dass nach Zusatz von Platingiften<sup>4)</sup> das Peroxyd erhalten bleibt, vorausgesetzt, dass es an einer vergifteten Anode überhaupt entsteht. *C. J. Thatcher*<sup>5)</sup> hat in verwandter Weise die elektrochemische Umwandlung von Thio-sulfat in Tetrathionat durch Spuren von Mercuricyanid weitgehend beeinflussen können. Wir setzten darum Parallelversuche mit Kaliumpropionat an, wo im gleichen Apparat dieselbe Lösung das eine Mal mit, das andere Mal ohne Zusatz von Mercuricyanid oder Arsen-trioxyd elektrolysiert und das entwickelte Kohlendioxyd gemessen wurde.

Der Elektrolyt enthielt 11 gr Kaliumpropionat und 7,4 gr Propionsäure in 20 cm<sup>3</sup>; die benetzte Anodenfläche betrug 3,5 cm<sup>2</sup>, die Stromstärke 0,5 Amp., die Stromdichte 0,14 Amp./cm<sup>2</sup>, die Temperatur 5°.

Tabelle II.

Elektrolyt	Coulomb-meter gr Cu	gr CO <sub>2</sub>	gr CO <sub>2</sub> /Farad	Oxydat.- Reaktionen
ohne Gift . . .	0,6343	0,5377	26,94	—
mit 0,5 gr Hg(CN) <sub>2</sub>	0,8083	0,6160	24,22	—
mit 0,5 gr As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	1,3647	1,2320	28,69	—

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. **23**, 308 (1926).

<sup>4)</sup> *G. Bredig*, Z. physikal. Ch. **37**, 1 (1901).

<sup>2)</sup> A. **446**, 60 (1926).

<sup>5)</sup> Z. physikal. Ch. **47**, 641 (1904).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **31**, 272 (1899).

Trotz kräftiger Vergiftung ist also kein wesentlicher Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zu beobachten; die Unterschiede beruhen vielleicht nur auf Messfehlern wegen der angewandten relativ kleinen Strommengen. Die Elektrolyse der Alkalisalze der Fettsäuren ist offenbar keine empfindliche Reaktion, und durch Katalysatorgifte wird weder die Bildung noch der Zerfall der Peroxyde oder der Persäuren merkbar geändert.

Wir haben bei allen drei Versuchen im Elektrolyten nach Peroxyden und Persäuren gefahndet, aber auch bei den vergifteten nichts davon finden können.

b) *Versuche mit Kaliumacetat an Graphitanoden.* Da nach den geschilderten Experimenten das Edelmetall nicht die Ursache des Zerfalls der Di-acidyl-peroxyde und der Persäuren ist, so kann nur die Wärmeentwicklung an der Anode dafür verantwortlich gemacht werden. Die geringe Empfindlichkeit der *Kolbe'schen* Reaktion gegen Platingifte legte ferner den Gedanken nahe, dass die Platinanoden überhaupt entbehrlich seien. Wir untersuchten daher das Verhalten einer essigsäuren Kaliumacetatlösung an Graphitanoden und fanden in der Tat genau dieselben Produkte wie an der Platinanode; allerdings sind die Mengenverhältnisse verschoben. Bisher hat man angenommen<sup>1)</sup>, dass nur glattes Platin oder glattes Iridium zur Äthansynthese geeignet seien; diese Ansicht muss aufgegeben werden, die *Kolbe'sche* Synthese geht auch an Graphitanoden vor sich.

Ein weites Reagenzglas mit einem seitlichen Gasentbindungsrohr trägt in einem vierfach gelochten Gummistopfen zwei *Acheson*-Graphitstäbchen von 3 mm Durchmesser, die 20 mm tief in den Elektrolyten tauchen (benetzte Oberfläche je 1,88 cm<sup>2</sup>); ein Thermometer; ein bis auf den Boden reichendes Kapillarrohr zum Luftdurchsaugen am Schluss der Elektrolyse. Der Elektrolyt besteht aus 20 cm<sup>3</sup> einer 50-proz. Kaliumacetatlösung, die mit 4 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt sind. Von aussen wird mit Eiswasser gekühlt; die Temperatur des Elektrolyten hält sich auf 25°; die Klemmenspannung an den Graphitstäben beträgt 16 Volt.

Tabelle III.

Anodische Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	Coulomb- meter gr Cu	Dauer Min.	gr CO <sub>2</sub>	gr CO <sub>2</sub> /Farad
0,169	0,6296	100	0,6271	31,66
0,205	0,6091	80	0,6140	31,53

Die Stromausbeute erreicht rund 72% der für die *Kolbe'sche* Reaktion berechneten; doch steckt darin auch das aus der Totaloxydation der Essigsäure stammende Kohlendioxyd.

Nachweis des Äthans. Das aus einer ähnlichen Lösung aus einem U-rohr entwickelte, durch Kalilauge von Kohlendioxyd und durch Pyrogallol von Sauerstoff befreite Äthan (die Luft war durch eine

<sup>1)</sup> *Fr. Foerster* und *A. Piquet*, Z. El. Ch. **10**, 729 (1904).

genügend lange Vorelektrolyse völlig verdrängt worden) wurde der Explosionsanalyse unterworfen.

Äthanvolumen . . . . .	11,2	cm <sup>3</sup>
Mit Sauerstoff . . . . .	53,1	,,
Nach d. Explosion . . . . .	42,1	,,
Kontraktion . . . . .	11,0	,,
Nach Absorption von CO <sub>2</sub> . . . . .	33,1	,,
demnach CO <sub>2</sub> . . . . .	9,0	,,
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Ber. Verhältnis	Kontraktion	1,25
	CO <sub>2</sub>	
Gef. „	11,0	= 1,22
	9,0	

Bestimmung der Ausbeute an Äthan. Im Coulombmeter abgeschiedenes Kupfer 0,1306 gr, Äthanvolumen (0°, 760 mm Trockenheit) 5,53 cm<sup>3</sup> entsprechend 0,0075 gr; Stromausbeute 12,17%. An Platinanoden erreicht die Stromausbeute an Äthan nach *J. Petersen* 85%!

Essigsäure-methylester. Um die Menge des bei jeder Elektrolyse durch den Geruch sich verratenden Essigsäure-methylesters zu bestimmen, wurde ein Versuch mit 48,91 Ampèrestunden durchgeführt, der Elektrolyt so lange destilliert, bis ein Drittel des Volumens übergegangen war, das Übergehende mit n.Natronlauge genau neutralisiert, mit einer gemessenen Menge überschüssiger n.Natronlauge am Rückflusskühler verseift und dann mit n.Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht wurden 27,3 cm<sup>3</sup> n.Natronlauge, die 1,6388 gr Essigsäure oder 2,022 gr Essigsäure-methylester entsprechen. Die Stromausbeute an Methylalkohol bzw. Essigsäure-methylester berechnet sich demnach zu 2,99%, währenddem sie an blanken Platinanoden etwa 2% ausmacht.

c) *Versuche mit Kaliumcapronat an Graphitanoden.* Noch ausführlicher haben wir das Verhalten des Kaliumcapronats an Graphit-elektroden untersucht.

Das Kaliumcapronat stellt man durch Neutralisieren von 17 gr reinem Kaliumcarbonat in 200 cm<sup>3</sup> Wasser mit 30 gr n.Capronsäure und Eindampfen zur Trockene dar; der geringe Säureüberschuss entweicht dabei. Krystallpulver.

0,2340 gr Subst. gaben	0,1315 gr	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> K	Ber. K 25,38%
		Gef. „ 25,22%

Eine dreihalsige, 250 cm<sup>3</sup> fassende *Woulff'sche* Flasche trug im mittleren und seitlichen Tubus je eine Graphitelektrode von 3 mm Durchmesser und im dritten Tubus ein Gasentbindungsrohr; die Flasche wurde mit Hilfe eines ringförmigen, mit feinen Löchern versehenen Bleirohres von kaltem Wasser überströmt. Die entweichenden Gase gingen durch zwei mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickte Kaliapparate. Im Verlauf der Elektrolyse sammelte sich in

der *Woulff*'schen Flasche ein Öl auf dem Elektrolyten; in den Kaliapparaten wurde unter Entfärbung des Broms ein schweres unten liegendes Öl abgeschieden.

Elektrolyt: 15 gr Kalium-n. capronat, 10 gr n. Capronsäure, 45 gr Wasser

Elektrolysendauer: 45 Stdn. 35 Min.

Cu im Coulombmeter: 29,90 gr

Stromdichte an der Anode: 0,267 Amp./cm<sup>2</sup>

Klemmenspannung zwischen den Graphitstäben: 35 Volt

Temperatur des Elektrolyten: 30°.

Der Elektrolyt, der durch Graphitstaub von der aufgerauhten Anode schwärzlich gefärbt war, wurde samt dem Öl nach dem Alkalisieren mit Kalilauge mit Wasserdampf destilliert; n. Capronsäure-n. amylester ist schwer verseifbar und hält diese Behandlung ohne grosse Einbusse aus. Es gingen 12,5 gr Öl über, die mit Äther gesammelt, sorgfältig getrocknet und im *Widmer*'schen Apparat<sup>1)</sup> destilliert wurden. Die drei Fraktionen von 115—140°, von 171—174° (Hauptfraktion) und von 215—223° bestanden der Reihe nach aus n. Amylalkohol (Pentanol-(1)) mit etwas Penten, n. Decan und n. Capronsäure-amylester.

Durch besondere Versuche wurde ermittelt, dass zwar reiner n. Amylalkohol mit alkalischem Permanganat glatt n. Valeriansäure liefert, dass aber Penten-(1) Buttersäure und Propionsäure ergibt. Der Nachweis des n. Amylalkohols in der pentenhaltigen Fraktion 115—140°, 2,5 gr, wurde darum folgendermassen geführt: das Öl wurde mit natriumcarbonathaltiger Kaliumpermanganatlösung etwa 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. das Unangegriffene (n. Decan) nach Zusatz von Kalilauge mit Wasserdampf destilliert, dann der Braunstein mit Schwefelsäure und Oxalsäure reduziert und die saure Lösung wieder destilliert. Das fettsäurehaltige Destillat wurde dann mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler neutralisiert, die Lösung eingedampft und schliesslich mit 4-proz. Silbernitratlösung fraktioniert gefällt.

I. Fraktion	0,1396 gr Subst. gaben	0,0723 gr Ag
	0,1183 gr Subst. gaben	0,0612 gr Ag
	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Ag	Ber. Ag 51,63%
		Gef. „ 51,79; 51,73%

Damit ist n. Valeriansäure und also n. Amylalkohol als Produkt der Elektrolyse nachgewiesen.

II. Fraktion	0,0736 gr Subst. gaben	0,0406 gr Ag
	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag	Ber. Ag 55,34%
		Gef. „ 55,16%

Die so nachgewiesene Buttersäure entstammt dem im n. Amylalkohol gelösten Penten.

Die Hauptfraktion, Sdp. 171—174°, 8 gr, wurde durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung kaum verändert und zeigte nachher den Sdp. 171—173°; sie war also reines n. Decan.

Die höchste Fraktion, Sdp. 215—223°, 3 gr, wurde im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>15 mm</sub> 106—110°. Siedepunkt und Geruch zeigen, dass es sich um n. Capronsäure-amylester handelt.

<sup>1)</sup> Helv. 7, 59 (1924).

Das Öl aus der bromhaltigen Kaliumbromidlösung, 21 gr, siedete nach dem Reinigen und Trocknen bei 181—186°;  $d_{16}^{\circ} = 1,726$ . Für 1,2-Dibrompentan wird angegeben Sdp. 184—186°,  $d_{15}^{\circ} = 1,738$ . Die Identität wurde durch eine Brombestimmung erhärtet.

0,2776 gr Subst. gaben 0,4536 gr AgBr  
 $C_5H_{10}Br_2$  Ber. Br 69,52%  
 Gef. „ 69,54%

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlendioxyd und von Penten wurden noch eigene Versuche mit einem viel kleineren Apparat angesetzt.

**Tabelle IV.**

6,7 gr Kaliumcapronat, 4,5 gr Capronsäure, 20 cm<sup>3</sup> Wasser,  
 Klemmenspannung: 30 Volt. Temp. 20°

Anodische Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	Coulombmeter gr Cu	CO <sub>2</sub>		Penten		Stromausbeute
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
0,162	0,8432	0,6325	1,1672	—	—	54,19
0,166	0,8635	0,6519	1,1953	—	—	54,54
0,142	0,8903	—	—	0,2239	0,9815	22,81
0,164	0,8527	—	—	0,2212	0,9400	23,53

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass qualitativ an Graphitanoden genau dieselben Produkte entstehen wie an Platinanoden; aber die Stromausbeuten sind für die verschiedenen Produkte stark verschoben, wie folgende Zusammenstellung erkennen lässt, wobei für die Elektrolyse an Platin die von *J. Petersen*<sup>1)</sup> ermittelten Zahlen eingesetzt wurden.

**Tabelle V.**

Elektrode	Stromdichte	Amp. Std.	Penten		Pentanol		Capronsäure-amy-lester		Decan	
Pt . . . .	0,063	51	3 gr	4,5%	5 gr	6,0%	3 gr	1,7%	104 gr	76,9%
Graphit .	0,267	24,72	6,4 gr	24,9%	2,5 gr	6,2%	3 gr	3,5%	8 gr	12,2%

Diese Zahlen zeigen, dass an der Platinanode die Kohlenwasserstoffsynthese über das Peroxyd mit 76,9% der Stromausbeute Hauptreaktion ist, während die über die Persäure entstehenden Produkte Penten-(1), Pentanol-(1) und Capronsäure-amy-lester zusammen 12% der Stromarbeit ausmachen, und somit 10,9% auf anderweitige Oxydationen entfallen; an der Graphitanode dagegen sinkt die Decanbildung auf 12,2%, die Produkte aus der Persäure schiessen dafür auf 34,6% herauf, und für anderweitige Oxydationen gehen 53,2% der Stromarbeit verloren. Nur die ein hohes Oxydationspotential gewährende

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. 33, 324 (1900).

blanke Platinanode liefert als Hauptprodukt das Di-n.capronylperoxyd bezw. das daraus hervorgehende n.Decan; die viel ungünstigere Graphitanode ist dafür nur unvollkommen geeignet und gibt im wesentlichen die auch nach andern Erfahrungen leichter entstehende Persäure bezw. deren Zersetzungsprodukte<sup>1)</sup>.

### 7. Der Nachweis von Di-n.capronylperoxyd und von n.Capronpersäure an der Platinanode.

a) *Vorversuche.* Da, wie im Eingang zum vorigen Kapitel ausgeführt wurde, nur die lokale Erwärmung der arbeitenden Anode für den Zerfall der organischen Peroxyde und Persäuren in Betracht kommt, so ist der Weg zur Isolierung dieser labilen Stoffe gewiesen: man muss die Anode abkühlen.

Wir begannen nun mit einem dünnen Platin-U-rohr als Anode zu arbeiten, das während der Elektrolyse von einer tiefgekühlten Salzlösung durchströmt wurde: die Kühlung besorgte eine kleine, von Mechaniker *A. Kohler* gebaute Kohlendioxyd-Eismaschine, während eine Zirkulationspumpe die kalte Calciumchloridlösung durch das Anodenrohr trieb.

Einige Experimente mit Propionaten und mit Butyraten ergaben keine Andeutung von Peroxyden.

Bei einem Versuch mit Kaliumcapronat aber, wo die Temperatur dauernd unter 0° gehalten wurde, zeigte es sich, dass das im Verlauf der Elektrolyse abgeschiedene Öl, das aus Decan, Capronsäure-amyloxyd und Capronsäure bestand, Kaliumjodidstärkekleister schwach bläute: in der wässrigen Schicht war kein peroxydartiger Körper nachzuweisen. Diese Beobachtung diente als Ausgangspunkt für die folgenden Versuche.

b) *Hauptversuche.* Folgende Vorbedingungen sind für einwandfreie Versuche zu erfüllen:

α) der Elektrolyt muss von Anfang bis zu Ende sauer sein und bleiben, um Täuschungen durch die Bildung von Percarbonat auszuschliessen. Es wurde am Ende jeden Versuchs mit Phenolphthalein nachgeprüft.

β) Der oxydierend wirkende Körper wurde beim ersten Versuch in der Decanschicht gefunden. Dieser Umstand ist besonders günstig, weil das labile Produkt so auf Grund seiner Löslichkeitsverhältnisse von selbst aus dem Bereich der Anode kommt. Andererseits ist es nicht praktisch, jedesmal so lange elektrolysieren zu müssen, bis sich eine genügende Decanschicht gesammelt hat. Wir setzten darum von Anfang

<sup>1)</sup> Wir haben auch Potentialmessungen mit Kaliumcapronat an Platin- und Graphitanoden angestellt; während wir an Platin ähnliche Kurven fanden wie *G. Preuner*, Z. physikal. Ch. **59**, 678 (1907) für Kaliumacetat, zeigte das Potential an der Graphitanode zuerst nur niedrigere Werte (darum wenig Peroxyd), und bei Steigerung der Stromdichte einen wenig charakteristischen Verlauf.

an Decan zu, erkannten aber bald, dass gereinigter Petroläther denselben Dienst tut. Bei der Reinigung nahmen wir darauf Bedacht, alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe auszuschliessen. Petroläther vom Sdp. 42—50° wurde mit Bromwasser geschüttelt, bis die Färbung bestehen blieb, dann mit Sodalösung entbromt, mit Natriumsulfat getrocknet, und die ersten zwei Drittel abdestilliert; dieses Produkt war frei von ungesättigten und von bromsubstituierten Kohlenwasserstoffen.

Im Petroläther sind sowohl Di-n. capronyl-peroxyd als n. Capronpersäure leicht löslich; Hydroperoxyd löst sich darin nicht auf.

γ) Die Elektrode muss eine gute Kühlung erlauben, aber eine kleine Platinfläche blosslegen, um hohe Stromdichte zu erreichen. Wir haben verschiedene Konstruktionen durchprobiert und uns schliesslich einer „Strichanode“ bedient, wie sie *Franz Fischer* und *Karl Massenez*<sup>1)</sup> für die Darstellung von Ozon aus Schwefelsäure verwendet haben. Ein Platinblech von 0,05 mm Stärke, 25 mm Länge und 10 mm Breite wurde in der Mitte steil dachförmig aufgebogen und dann in ein 90 mm langes Glasrohr von innen eingeschmolzen; die Stromzufuhr bewirkte ein angeschweisster Platindraht. Durch vorsichtiges Anfeilen des Glasrohres wurde hierauf ein Platinstreifen von 20 mm Länge und 0,1 mm Breite freigelegt. Diese Form der Elektrode erlaubte die höchste Stromdichte ohne schädliche Erwärmung des Elektrolyten; die das Anodenrohr verlassende Kühlösung zirkulierte noch um das ganze Elektrolysiergefäss, bevor sie wieder zur Eismaschine zurückkehrte.

δ) Das Peroxyd muss sofort aus der Nähe der Anode entfernt und in die herumwirbelnden Petroläthertropfen gebracht werden, was eine wirksame Rührung erfordert. Wir fanden einen *Wilhelm Ostwald*'schen Glasrohrührer für den Zweck am geeignetsten.

**Tabelle VI.**

No.	Temp. des Elektr.	Dauer Min.	Coulombmeter. gr Cu	Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Peroxyd mgr	Stromausbeute %	Wässrige Lösung mit TiO <sub>2</sub>
11	- 8°	60	0,6090	0,205	0,696	8,01	0,363	—
13	- 10°	180	0,8304	0,119	1,44	16,56	0,551	sehr schwach gelb
14	- 10°	180	0,7462	0,109	0,88	10,15	0,376	sehr schwach gelb
15	- 10°	145	0,9336	0,166	1,07	12,28	0,363	schwach gelb
25	- 3°	135	0,8305	4,096	1,04	11,71	0,389	stark gelb
27	- 2°	142	0,8575	4,02	1,34	15,43	0,497	stark gelb
28	- 3°	180	1,1026	4,08	1,94	22,35	0,560	stark gelb
29	- 3°	240	1,3308	3,69	1,66	19,20	0,398	stark gelb
31	- 4°	140	0,5789	10,46	1,27	14,58	0,696	stark gelb
33	- 4°	150	0,8884	15,0	2,04	23,45	0,729	gelb

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **52**, 203, 229 (1907).

In Tabelle VI sind 10 von den im ganzen 36 Versuchen zusammengestellt, die mit verschiedenen Elektrodenformen durchgeführt wurden: Nr. 11—15 mit einem kurzen, senkrechten Platinröhrchen, Nr. 25 bis 29 mit einem wagerechten, in ein Glasrohr mit Schlitz eingepassten Platinröhrchen, Nr. 31 und 33 mit der zuletzt beschriebenen Strichanode.

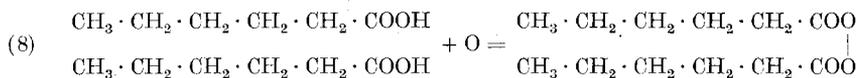
Der Elektrolyt bestand in der Regel aus 16 gr Wasser, 5 gr Kaliumcapronat, 4 gr Capronsäure und 6 cm<sup>3</sup> Petroläther.

Diese Versuche beweisen übereinstimmend, dass bei der Elektrolyse von Kaliumcapronat-Capronsäure-lösungen an tief gekühlter Platinanode mit hoher Stromdichte peroxyartige Stoffe entstehen, die sich in Petroläther auflösen und die demnach nur Di-capronyl-peroxyd oder Capron-persäure sein können. Zur Bestimmung wird die Petrolätherschicht scharf abgehebert und mit einer frisch bereiteten, alkoholisch-essigsäuren Kaliumjodidlösung vermischt. Bei gut gelungenen Versuchen findet man in der wässrigen Phase die Titansäurereaktion des Wasserstoffperoxyds; entweder liegt Capron-persäure vor (vgl. S. 872) oder das aus ihr durch Hydrolyse nach (3) entstandene Hydroperoxyd, das aber an der Anode zerstört wird und sich deshalb nicht ansammeln kann.

Die Abscheidung von Jod aus der alkoholisch-essigsäuren Kaliumjodidlösung durch die in Petroläther gelösten Peroxydkörper erfolgt in 2 Stufen, wie bei einem Gemisch von Capron-persäure und Di-capronyl-peroxyd.

Alle Versuche, aus der Petrolätherschicht mit ätherischer Phenylhydrazinlösung Capronsäure-phenylhydrazid (vgl. S. 870) zu isolieren, schlugen fehl, vermutlich weil die Capron-persäure das Phenylhydrazin oxydiert. Das veranlasst allerdings stets eine typische starke Gelbfärbung, doch wollten sich keine Krystalle des Phenylhydrazids aus den harzigen Rückständen, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben, abscheiden.

Die einzigen brauchbaren qualitativen Reaktionen zur Identifizierung der Stoffe in der Petrolätherlösung sind die Färbungen mit verdünnten ätherischen Lösungen von p-Toluidin. Bei den meisten Versuchen traten sowohl die für Di-n. capronyl-peroxyd charakteristische Rotfärbung, als auch die für Capron-persäure typische Grünfärbung nacheinander und nebeneinander auf<sup>1)</sup>: es sind also auch diesen Farb-reaktionen nach beide Stoffe gleichzeitig vorhanden. Wir vermuten, dass zuerst Di-n. capronyl-peroxyd nach (8) entsteht



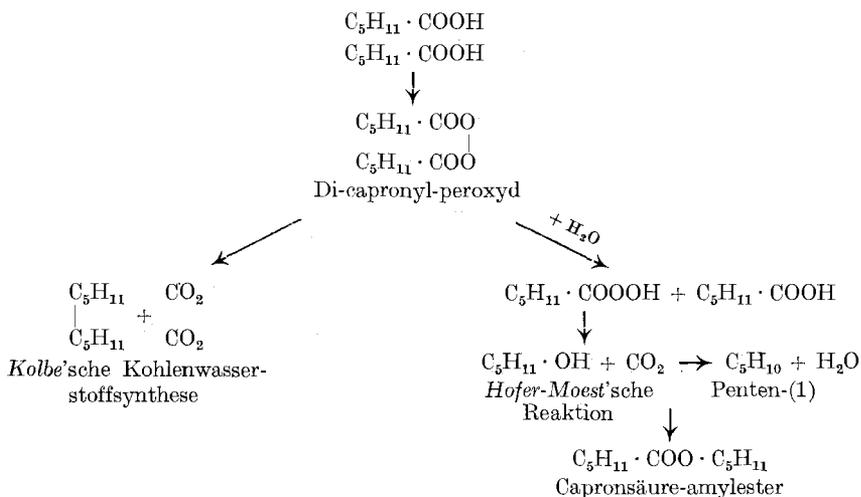
und dass dieses sekundär nach (5) hydrolysiert wird. Der Befund bei der Elektrolyse der Capronate unter gewöhnlichen Bedingungen, zu

1) Verdünntes Hydroperoxyd färbt ätherische Toluidinlösungen nicht, konzentriertes nach längerem Stehen gelb.

etwa 75% Reaktion nach (4), zu 12% Reaktion nach (6), steht damit in bestem Einklang.

### 8. Zusammenfassung und Schluss.

Durch die Darstellung von Di-n-capronyl-peroxyd und n.Capronpersäure und Untersuchung der Produkte, die aus ihnen bei explosiver und langsamer Zersetzung entstehen, sowie durch eine Versuchsanordnung bei der Elektrolyse von mit Capronsäure angesäuerten Kaliumcapronatlösungen, die es ermöglicht, hohe Stromdichte und tiefste Kühlung an der Anode miteinander zu vereinigen, so dass wenigstens ein Teil des primären Elektrolysenprodukts, eines organischen, in Petroläther löslichen Peroxyds gefasst werden kann, wird es wahrscheinlich gemacht, dass der Verlauf der Elektrolyse der Capronate durch folgendes Schema erklärt werden muss:



Es wird bewiesen, dass die Zersetzung des primären Elektrolysenprodukts, des Di-capronyl-peroxyds, ausschliesslich auf die an der Anode unvermeidliche Wärmeentwicklung zurückzuführen ist, während das Platin sich dabei passiv verhält, indem die Kolbe'sche Reaktion mit Acetaten und n.Capronaten unerwarteterweise auch an Graphitanoden gelingt, wobei sich freilich die Mengenverhältnisse zugunsten der Hofer-Moest'schen Reaktion verschieben.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1927.

## Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine

par Henri de Diesbach et Edmond von der Weid.

(19. X. 27.)

Il y a quelques années, l'un de nous<sup>1)</sup> a préparé les dinitriles des acides cumidiniques en chauffant les xylènes bibromés avec de la pyridine et du cyanure cuivreux en tube scellé. Nous avons étudié l'application de cette réaction sur toute une série de produits aromatiques bromés. Les résultats obtenus ont été conformes à notre attente. On peut, par ce moyen, préparer des nitriles, mais la méthode présente en général peu ou point d'avantage sur celle de *Sandmeyer*.

Cependant lorsque nous avons soumis des produits o-bibromés à l'action du cyanure cuivreux et de la pyridine, nous n'avons pas obtenu les dinitriles attendus, mais des produits complexes contenant du cuivre et de la pyridine. Ce résultat n'aurait rien d'extraordinaire, si les propriétés de ces corps n'étaient pas tout à fait inattendues. En effet, on peut chauffer ces corps à haute température sans que la pyridine se dégage, comme elle le fait dans le produit d'addition de benzaldéhyde, de cuivre et de pyridine découvert par *Schaaf*<sup>2)</sup>. Les corps subliment presque sans décomposition. On peut dissoudre ces produits dans l'acide sulfurique concentré et même chauffer légèrement cette solution; en coulant dans l'eau, on récupère les produits d'addition inchangés. Les alcalis concentrés ne les décomposent pas, il faut employer pour cela les alcalis fondus. Seul l'acide nitrique modérément concentré et chaud détruit ces complexes stables. Nous ne croyons pas qu'il y ait parmi les nombreux produits d'addition connus de la pyridine d'exemple d'une pareille stabilité.

### 1) Complexe du dinitrile de l'acide phtalique.



a) On chauffe un mélange de 5 gr d'o-dibromobenzène, 5 gr de cyanure cuivreux et 15 gr de pyridine pendant 8 heures à 200° en tube scellé. On reprend la masse par l'acide chlorhydrique dilué et l'on filtre. En extrayant le résidu à l'éther, il entre un peu de phtalimide en solution. Le résidu, insoluble dans l'éther, est chauffé avec de l'acide azotique dilué qui décompose le cyanure cuivreux en excès. Il reste un produit bleu indigo que l'on lave à l'eau bouillante, puis à l'alcool et à l'éther.

<sup>1)</sup> de Diesbach, *Helv.* **6**, 548 (1923).

<sup>2)</sup> *Helv.* **6**, 535 (1923); Bernoulli et Schaaf, *Helv.* **5**, 721 (1922).

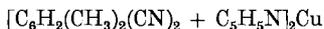
Ce produit, séché à l'étuve, a donné à l'analyse les résultats suivants :

0,1500 gr subst. ont donné 0,3610 gr CO <sub>2</sub> et 0,0540 gr H <sub>2</sub> O
0,1640 gr subst. ont donné 27,2 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19,5°, 710 mm).
0,2383 gr subst. ont donné 0,0384 gr CuO.
C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> Cu.    Calculé C 65,31    H 3,80    N 17,59    Cu 13,30%
Trouvé „ 65,64    „ 4,00    „ 17,74    „ 12,88%

Dans cet essai, comme dans les suivants, il est à recommander de ne pas prendre une trop grande quantité de pyridine. Dans ce cas la quantité de produit complexe diminue et peut même disparaître complètement au profit de la phtalimide.

b) On peut obtenir le même produit complexe bleu-indigo en chauffant 2,5 gr de dinitrile de l'acide phtalique préparé d'après *Pinnow* et *Müller*<sup>1)</sup> avec 2 gr de bromure cuivreux et 15 gr de pyridine pendant une heure au réfrigérant à reflux. On essore le produit bleu qui s'est déposé, on lave à l'acide chlorhydrique, à l'eau, à l'alcool et à l'éther et l'on sèche.

2) *Complexe du dinitrile de l'acide 3,4-diméthyl-phtalique.*



On chauffe 5 gr de 1,2-diméthyl-4,5-dibromobenzène (préparé par bromuration de l'o-xylène), 5 gr de cyanure cuivreux et 15 gr de pyridine pendant 8 heures à 200° en tube scellé. On traite la masse comme dans l'exemple précédent.

On obtient le produit complexe de dinitrile, pyridine et cuivre bleu-indigo analogue au produit précédent.

0,1214 gr subst. ont donné 17,7 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 705,3 mm)
C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> Cu    Calculé N 15,74    Trouvé N 15,59%

Comme produit secondaire on obtient l'imide de l'acide 3,4-diméthyl-phtalique qui peut être cristallisé dans l'alcool. Il forme des aiguilles blanches fondant à 240—241°.

0,1694 gr subst. ont donné 13,10 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 705,5 mm).
C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N    Calculé N 8,00    Trouvé N 8,21%

*Acide 3,4-diméthyl-phtalique.*

En faisant bouillir l'imide précédente dans une solution de potasse à 25% on obtient l'acide correspondant que l'on cristallise dans l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique. L'acide forme de petits cristaux blancs fondant à 201° avec formation d'anhydride.

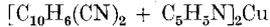
0,1220 gr subst. ont donné 0,2770 gr CO <sub>2</sub> et 0,0586 gr H <sub>2</sub> O.
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Calculé C 61,86    H 5,15%
Trouvé „ 61,94    „ 5,27%

*Korcziński*<sup>2)</sup> a obtenu, en introduisant deux atomes de brome dans deux groupes méthyles du durol, en échangeant ces atomes de brome contre des groupements hydroxyles et en oxydant au permanganate un acide fondant à 123°. Il admet qu'il s'agit de l'acide 3,4-diméthyl-phtalique, mais il est à supposer qu'il était encore très impur.

<sup>1)</sup> B. 28, 149 (1895); B. 29, 624 (1896).

<sup>2)</sup> B. 35, 871 (1902).

3) *Complexe du dinitrile de l'acide naphthalène-1,2-dicarbonique.*



On chauffe un mélange de 4 gr de 1,2-dibromo-naphtaline, 4 gr de cyanure cuivreux et 40 gr de pyridine pendant 8 heures à 200° en tube scellé.

On opère ensuite comme précédemment. On obtient 65% de la théorie en imide de l'acide naphthalène-1,2-dicarbonique<sup>1)</sup> et 10% de la théorie en sel complexe.

0,1141 gr subst. ont donné 15,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 710,3 mm)

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Cu}$  Calculé N 14,53 Trouvé N 14,43%

Le sel complexe forme une poudre cristalline vert-foncé, insoluble dans les solvants usuels, soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il est un peu moins stable par rapport à l'acide nitrique dilué que le dérivé benzénique correspondant. La fusion à la potasse le décompose en dégageant de la pyridine et de l'ammoniac, puis de la naphtaline.

Retenus par d'autres travaux, nous serions heureux si des collègues plus spécialisés dans l'étude des sels complexes voulaient bien éclaircir la constitution et les causes de la stabilité de ces nouveaux produits.

Fribourg en Suisse, Laboratoire de Chimie II de l'Université.

---

**Zur Theorie der Wasserstoffelektrode**

von **Franz Leuthardt.**

(27. X. 27.)

Die Wasserstoffelektrode wird sowohl in den biologischen Wissenschaften als auch in der Technik zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Flüssigkeiten mannigfachster Art benutzt. Die Frage, inwieweit sie in den verschiedenen Lösungen richtige Werte geben kann, hat deshalb neben ihrem theoretischen auch ein grosses praktisches Interesse. Wenn hier nach „richtigen“ Werten gefragt wird, so sind nicht etwa die wahren Konzentrationen der Wasserstoffionen gemeint. Diese mit einiger Sicherheit festzustellen reicht unsere gegenwärtige Kenntnis der Lösungen nur in den wenigsten Fällen aus. Die Grösse, die wir direkt bestimmen können, ist stets nur ihre Aktivität. Ich will in der folgenden Untersuchung bloss auf einen methodischen Fehler hinweisen und zeigen, wie er ausgeschaltet werden kann.

Es ist schon lange bekannt, dass ausser den Wasserstoffionen auch andere Ionen einen Einfluss auf das Potential der Wasserstoffelektrode

---

<sup>1)</sup> Clève, B. 25, 2475 (1892).

haben. Es existieren zahlreiche Untersuchungen, welche sich mit dem Einfluss der Neutralsalze auf das Potential befassen (Vergl. *Arkadjev*<sup>1)</sup>, *Przeborowski*<sup>2)</sup>, *Poma*<sup>3)</sup>, *Michaelis*<sup>4)</sup>). Die meisten Autoren schreiben die beobachtete Änderung einer Einwirkung der Elektrolyte auf das Wasserstoffion zu. *Tammann* und *Diekmann*<sup>5)</sup> hingegen nehmen eine direkte Einwirkung auf das Potential an, ohne näher auf die Art dieser Einwirkung einzugehen. Sie setzen dessen Änderung proportional der Salzkonzentration.

Die Frage, welchen Einfluss die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösung auf das Potential haben, wird in der biologischen Literatur wenig berücksichtigt, es sei denn, dass eine Messung überhaupt unmöglich ist, wie etwa bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels. Bei sehr sorgfältigen Messungen wird der Barometerstand und der Dampfdruck der Lösung berücksichtigt (*Soerensen*<sup>6)</sup>, *Michaelis* und *Mizutani*<sup>7)</sup>); sonst aber wird stillschweigend angenommen, dass in jeder Lösung das beobachtete Potential ohne weiteres mit Hilfe der *Nernst*'schen Formel die Aktivität der Wasserstoffionen zu berechnen gestatte.

Ich habe nun kürzlich darauf hingewiesen, dass für die  $p_H$ -Messung die Löslichkeit des Wasserstoffs in der zu messenden Lösung eine wesentliche Rolle spielt und unter Umständen zu beträchtlichen Fehlern Anlass geben kann<sup>8)</sup>. Obgleich schon *Wulf*<sup>9)</sup>, sowie *Nernst*<sup>10)</sup> betont haben, dass für die Potentialbildung der gelöste Wasserstoff massgebend ist, scheint dies bei der Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der Gaskette nirgends berücksichtigt worden zu sein.

Bekanntlich stellt man sich Gas-, insbesondere Wasserstoffelektroden am besten dadurch her, dass man mit Platinmohr überzogenes Platin mit dem Gas sättigt. Das Elektrodenmetall an sich ist ohne Bedeutung, insofern nur seine Ionen nicht in der Lösung vorhanden sind, d. h. insofern es von der Lösung nicht angegriffen wird. Eine solche Elektrode wirkt nun nach der *Nernst*'schen osmotischen Theorie genau gleich wie irgend eine Metallelektrode, die in der Lösung eines ihrer Salze steckt. Sie sendet ihrem „Lösungsdruck“ gemäss freie Ionen in die Lösung; das Potential ist bedingt durch das Gleichgewicht, welches sich zwischen dem osmotischen Druck der Ionen in der Lösung und dem Lösungsdruck einstellt.

1) Z. physikal. Ch. **104**, 201 (1922).

2) Z. physikal. Ch. **107**, 270 (1923).

3) Z. physikal. Ch. **107**, 329 (1923).

4) The effect of ions in colloidal systems, Baltimore 1925.

5) Z. anorg. Ch. **150**, 129 (1926).

6) Bioch. Z. **21**, 131 (1909).

7) Z. physikal. Ch. **116**, 135 (1925).

8) Schweiz. med. Wschr. **57**, 1090 (1927).

9) Z. physikal. Chem. **48**, 87 (1904).

10) Lehrb. der physikal. Chem., 1921, S. 847.

Speziell für die Gaselektroden zeigt sich nun, dass ihr Lösungsdruck proportional gesetzt werden kann dem Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit. Eine Kette, aus zwei Wasserstoffelektroden mit verschiedenem Wasserstoffdruck zusammengesetzt, gibt also eine elektromotorische Kraft, analog einer solchen mit Zinkamalgamelektroden z. B. von verschiedenem Zinkgehalt.

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette lässt sich leicht berechnen. Sind etwa  $p_1$  und  $p_2$  die Gasdrucke an den beiden Elektroden, so besteht der elektromotorische Vorgang der Kette darin, dass das Gas vom höhern Druck  $p_1$  auf den niedrigeren  $p_2$  übergeführt wird. Berücksichtigt man nun, dass eine Wasserstoffmolekel zwei Ionen liefert, so ergibt sich bei der Überführung einer Molekel des Gases einerseits die osmotische Arbeit zu

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2},$$

andererseits die elektrische zu

$$2\pi \cdot F.$$

Somit wird das Potential

$$\pi = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad 1)$$

Das Potential lässt sich aber auch unter Zuhilfenahme des Lösungsdruckes der Elektroden  $P_1$  und  $P_2$  ausdrücken. Man findet

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

sodass zwischen den Lösungsdrucken an den Elektroden und den entsprechenden Gasdrucken die Beziehung besteht:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1^2}{P_2^2} \quad 2)$$

$R$  ist die Gaskonstante der Zustandsgleichung idealer Gase,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  ein Farad = 96500 Coulomb. Die Richtigkeit der Formel ist durch die Messungen *Wulf's* (l. c.) weitgehend bestätigt worden.

Sie gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit an beiden Elektroden dasselbe Lösungsvermögen für Wasserstoff hat. Es lässt sich dies leicht experimentell nachweisen, wenn man an der einen Elektrode einen Stoff zur Flüssigkeit hinzufügt, welcher die Löslichkeit des Wasserstoffs verändert, z. B. Glycerin (wobei wir vorläufig annehmen, dass dieser Stoff keinen Einfluss auf die Aktivität der Wasserstoffionen hat). Man beobachtet, dass bei einem solchen Zusatz das Potential der Elektrode einen andern Wert annimmt. Im Falle des Glycerins, welches die Löslichkeit herabsetzt, nimmt das Potential zu. Man sieht leicht ein, dass die Löslichkeit des Wasserstoffs einen Einfluss auf die Potentialbildung haben muss, wenn man bedenkt, dass

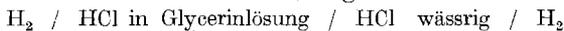
der gasförmige Wasserstoff gar nicht direkt an die Elektrode herankommt, sondern stets nur durch Vermittlung der Flüssigkeit. Das Gas löst sich in ihr und es bildet sich ein Gleichgewicht aus zwischen dem gelösten und dem an die Platinoberfläche adsorbierten Gas. Auch in dem Falle, dass die Elektrode zum grossen Teil in den Gasraum hineinragt, tritt das Gas stets nur durch Vermittlung einer Flüssigkeitsschicht mit ihr in Berührung, weil ihre Oberfläche immer feucht ist. Man findet in der Tat genau dieselben Werte des Potentials, ob man eine Elektrode benützt, die vollständig oder nur zu einem kleinen Teil in die Flüssigkeit eintaucht.

Um die Verhältnisse rechnerisch behandeln zu können, betrachten wir erst eine Elektrode für sich. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in der Flüssigkeit um die Elektrode betrage nach dem Zusatz des löslichkeitsverändernden Stoffes  $\gamma$  gegenüber  $\gamma_0$  vorher. Wir können jetzt das Einzelpotential der Elektrode folgendermassen darstellen:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c}{P} = \frac{R T}{2 F} \ln \frac{c^2}{P_0^2} \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad 3)$$

wenn  $c$  die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung, und  $P_0$  den zur Löslichkeit  $\gamma_0$  gehörenden Lösungsdruck bedeutet.

Stellt man sich nun eine Kette folgender Art zusammen



so wird sie nach (3) die folgende E. M. K. haben:

$$\pi = \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\gamma}{\gamma_0} \quad 4)$$

$\gamma_0$  bedeutet hier die Löslichkeit des Wasserstoffs in der rein wässrigen Salzsäurelösung. Gegen Messungen an solchen Ketten lässt sich nun ein prinzipieller Einwand erheben. Jeder Stoff, den wir zur Lösung zusetzen, wirkt nicht nur verändernd auf die Löslichkeit des Wasserstoffs ein, sondern er beeinflusst auch die Aktivität der Wasserstoffionen. Aus diesem Grunde sind z. B. Elektrolyte zur experimentellen Verifikation der oben gegebenen Formel unbrauchbar. Wir wissen, dass sich ganz allgemein die Ionen ihrer elektrischen Ladungen wegen weitgehend beeinflussen, sodass wir nicht sagen können, welcher Teil einer beobachteten Potentialverschiebung der Löslichkeitsveränderung des Wasserstoffs und welcher Teil einer tatsächlichen Änderung der Aktivität der Wasserstoffionen zuzuschreiben ist. Die Ladung der Ionen äussert sich einmal direkt in der gegenseitigen Beeinflussung ihrer elektrostatischen Felder, zweitens aber wirkt sie weitgehend auf die Hydratation der Ionen und somit auf deren „Konzentrationseffekt“ ein (Siehe *Leuthardt*, l. c., dort auch Literatur). Bei den Nichtelektrolyten kommt nur noch die Hydratation in Frage.

Da die nicht elektrolytisch dissoziierten Stoffe in ihren Lösungen sich dem Massenwirkungsgesetz besser anpassen als die Elektrolyte und deren Anomalien nicht zeigen, darf man wohl annehmen, dass sie auch die Aktivität der Wasserstoffionen viel weniger beeinflussen als die letzteren.

Es ist ferner zu beachten, dass der zugesetzte Stoff auf unkontrollierbare Weise auch die Adsorption des Wasserstoffs an die Elektrode beeinflussen kann. Man wird deshalb unter Berücksichtigung aller dieser Umstände zum vornherein nicht eine vollkommene Übereinstimmung von Versuch und Rechnung erwarten dürfen.

Bei den meisten Versuchen wurde Glycerin verwendet. Dieser Stoff bietet den Vorteil, dass auch seine konzentrierten wässrigen Lösungen ein sehr gutes Lösungsvermögen für Kaliumchlorid besitzen, dessen gesättigte Lösung immer als Verbindungsflüssigkeit verwendet wurde. Da ausserdem die beiden Elektroden stets Salzsäure gleicher Konzentration enthielten, ist die Gefahr unkontrollierbarer Flüssigkeitspotentiale sehr klein.

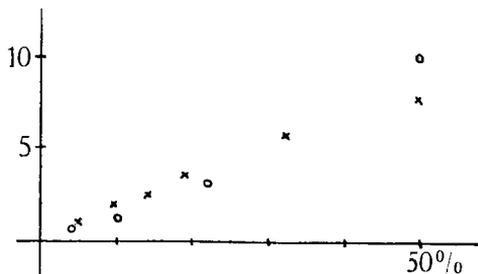
Es sei hier das Protokoll eines Versuches mit Glycerin angeführt. Gaskette vom oben angegebenen Typus.

0,5-n. HCl in Glycerinlösungen verschiedener Konzentration gemessen gegen 0,5-n. HCl in rein wässriger Lösung.

Potential gewonnen als Differenz der Potentiale gegen eine gesättigte Calomelektrode.

Konz. des Glycerins Gew. %	$t$	$\pi$
0	25,0	0
4,9	24,9	1,0
9,7	24,9	2,0
14,4	25,0	2,5
19,0	25,0	3,5
32,5	25,0	5,7
45,0	25,1	7,7

Die Werte des Potentials sind in Millivolt angegeben und auf 0,5 M.V. genau. Die Figur zeigt die beobachteten Werte neben den berechneten. Die Werte für die Löslichkeit des Glycerins sind den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein* entnommen.



Abhängigkeit des Potentials von der Glycerinkonzentration.

Abscisse: Konz. in Gew.-proz.

Ordinate: Potential in Millivolt.

■ beobachtete, ○ berechnete Werte.

Nach Gleichung (4) muss ferner die E. M. K. der Kette unabhängig sein von der Konzentration der Säure. Die folgende Tabelle zeigt, dass dies in der Tat der Fall ist.

Konz. des Glycerins 27 Gew.-proz.

Konz. der Säure	0,5	0,1	0,01
$\pi$	6,0	6,0	6,5

Der Einfluss der Wasserstofflöslichkeit zeigt sich besonders gut auch bei der Betrachtung der Temperaturkoeffizienten des Potentials. Leiten wir in Gleichung (3) das Potential nach der Temperatur ab, so finden wir

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi_0}{T} + \frac{T}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \cdot \frac{R}{F} \right), \quad 5)$$

wenn wir beachten, dass  $\frac{d\gamma}{dT}$  immer mit steigender Temperatur abnimmt und die Grösse immer positiv setzen. Diese Beziehung gilt immer auch dann, wenn wir in einer Kette die Temperatur an der einen Elektrode konstant halten, an der andern dagegen variieren.  $\pi_0$  ist der absolute Wert des Potentials dieser Elektrode gegen die Flüssigkeit. Variiert man die Temperatur der ganzen Kette und sind die Werte von  $\gamma$  und  $\frac{d\gamma}{dT}$  an Anode und Kathode verschieden, so gilt die folgende Beziehung:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{2T} + \frac{T \cdot R}{2F} \left( \frac{1}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dT} - \frac{1}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dT} \right) \quad 6)$$

Für  $\gamma_1 = \gamma_2$  geht diese Gleichung in die gewöhnliche über, wie man sie durch Ableitung nach  $T$  aus 1) erhält. Misst man, wie dies praktisch gebräuchlich ist, das Potential der Wasserstoffelektrode gegen eine Calomelektrode, während man die ganze Kette auf derselben Temperatur hält, so findet man:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi_0}{2T} - \frac{T}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \cdot \frac{R}{F} - \Delta \quad 7)$$

Mit  $\Delta$  ist der Temperaturkoeffizient der Calomelektrode bezeichnet.

Die folgenden Versuche dienen der Verifikation der Formel (5).

1. Beide Elektroden enthalten 0,1-n. HCl in rein wässriger Lösung.

Die eine wird auf der konstanten Temperatur  $t_0$  gehalten. Potential positiv, wenn diese Elektrode der negative Pol der Kette ist.

$t_0$	$t$	$\pi$
20,6	15,9	$-1 \pm 0,5$ M. V.
20,6	21,6	+ 1
20,6	29,4	+ 6

Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 16° und 29° hat also den Wert  $0,52 \pm 0,07$ .

Um Gleichung (5) verifizieren zu können, benötigen wir die Kenntnis des Potentials einer 0,1-n. Wasserstoffelektrode gegen den Elektrolyten. Wir nehmen mit *Ostwald* das Potential einer 1-n. Calomelektrode zu 0,56 Volt an mit einer Unsicherheit von einigen Hundertstel Volt, etwa 0,05. Nach Messungen von *Soerensen*<sup>1)</sup> ist das Potential dieser Elektrode gegen die 0,1-n. Calomelektrode + 52 Millivolt, ferner das Potential dieser gegen die 0,1-n. Wasserstoffelektrode - 398 Millivolt<sup>2)</sup>. Daraus ergibt sich der gesuchte Wert zu  $0,21 \pm 0,05$  Volt.

Aus den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein* entnehmen wir die Werte  $\gamma_{16}=0,01889$  und  $\gamma_{26}=0,01770$  (eigentlich die *Bunsen*'schen Absorptionskoeffizienten. Da aber nur das Verhältnis der Werte in die Rechnung eingeht, ist dies gleichgültig.). Drücken wir das Potential in Millivolt aus und beziehen uns auf die Temperatur 18° ( $\gamma_{18}=0,01863$ ), so erhalten wir:

$$\frac{d\pi}{dT} = 0,55 \pm 0,08$$

Eine weitere, wenn auch beschränkte Möglichkeit, die Richtigkeit des berechneten Temperaturkoeffizienten experimentell nachzuprüfen, ergibt sich aus der Anwendung der *Helmholtz-Gibbs*'schen Formel

$$\pi \cdot F - Q = F \cdot T \cdot \frac{d\pi}{dT}$$

$Q$  ist die Wärmetönung des elektromotorisch wirksamen Vorganges, in unserm Falle also des Überganges von ionisiertem in molekularen Wasserstoff:



Nach Angaben *Ostwald*'s<sup>3)</sup> und *Jahn*'s<sup>4)</sup> kann man sie zu Null annehmen. Wir rechnen dabei mit *Fajans*'<sup>5)</sup> mit einer Unsicherheit von  $\pm 2$  kg-cal. Wir finden:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi}{T} \mp \frac{2}{F \cdot T \cdot 0,239}$$

Der Zahlenfaktor 0,239 dient der Umrechnung von kg-cal. in Millivolt-Coulomb. Unter Benützung der oben gegebenen Zahlenwerte folgt also:

$$\frac{d\pi}{dT} = 0,74 \pm 0,30$$

Wegen der grossen Unsicherheit des Zahlenwertes von  $Q$  ist die Übereinstimmung keine gute. Doch liegt der Wert des Temperaturkoeffi-

<sup>1)</sup> C. r. lab. Carlsberg **15**, (1924).

<sup>2)</sup> Bioch. Z. **21**, 155 (1909).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **11**, 501 (1893).

<sup>4)</sup> Z. physikal. Ch. **18**, 421 (1895).

<sup>5)</sup> Ber. d. D. physikal. Ges. **21**, 539 (1919).

zienten, den man ohne Berücksichtigung der Wasserstofflöslichkeit zu 0,36 findet, deutlich ausserhalb der angegebenen Fehlergrenze.

2. Die eine Elektrode enthält 0,05-n. HCl in rein wässriger Lösung, die andere 0,05-n. HCl in 14,3-proz. Glycerin. An der ersten wird die Temperatur konstant gehalten, an der zweiten variiert.

$t_0$	$t$	$\pi$
18,6	13,0	0,3
18,6	19,3	3,5
18,6	24,5	6,5
18,6	28,4	8,8

Der mittlere Wert von  $\frac{d\pi}{dT}$  zwischen 13° und 28° beträgt also  $0,60 \pm 0,07$ . Das Potential der 0,05-n. Wasserstoffelektrode gegen den Elektrolyten berechnet sich mit Hilfe der oben verwendeten Zahlen zu  $0,22 \pm 0,05$  Volt; die kleine Änderung des Wertes durch den Glycerinzusatz ist nicht berücksichtigt, da sie weit innerhalb der sonstigen Unsicherheiten liegt. Die Angaben über die Löslichkeit des Wasserstoffs in Glycerinlösungen verschiedener Konzentration bei verschiedener Temperatur entnehmen wir *Henkel*<sup>1)</sup>:

$t$	14°	14°	21°	21°
Konz. d. Gl.	10,83	15,31	14,11	18,20
$\gamma$	0,01815	1765	1688	1602

Aus den Werten, die man aus dieser Tabelle durch Interpolation findet, ergibt sich der Temperaturkoeffizient des Potentials zu  $0,62 \pm 0,08$ .

Formel (6) eignet sich wenig zur Nachprüfung der Theorie. Das zweite Glied rechts, welches den Einfluss der Wasserstofflöslichkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit ausdrückt, ist meist so klein (wenige Hundertstel Millivolt), dass seine Änderungen nur mit Hilfe der exaktesten Messungen festgestellt werden können.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich für die praktische  $p_H$ -Messung also das Folgende:

Zu jeder exakten Messung der Aktivität der Wasserstoffionen gehört eine Bestimmung der Wasserstofflöslichkeit in der vorliegenden Lösung. Ist  $\gamma_0$  die Löslichkeit in Wasser (genauer in derjenigen Lösung bekannter Wasserstoffionenaktivität, gegen welche die benützte Bezugselektrode geeicht worden ist),  $\gamma$  die Löslichkeit in der zu messenden

<sup>1)</sup> Diss. Berlin 1905, zit. nach *Landolt* und *Börnstein*.

Lösung, so ist die Korrektur des Potentials  $\Delta \pi$  gegeben durch die Beziehung:

$$\Delta \pi = \frac{R \cdot T}{2 F} \cdot \ln \frac{\gamma_0}{\gamma}$$

Über die Grössenordnung der Korrektur in Millivolt in einigen willkürlich herausgegriffenen Lösungen orientiert die folgende kleine Tabelle:

KCl	1-n.	2,5 (bei 15°)	Glycerin	10,5%	1,2 (bei 25°)
	2-n.	5,4		50,5%	9,0
	4-n.	10,3		88 %	19,2
HCl	0,5-n.	0,5 (bei 25°)	Äthylalkohol	9,1%	3,8 (bei 20°)
	1-n.	0,9		28,6%	7,2
	2-n.	1,7		66,7%	-3,5
CH <sub>3</sub> COOH	4-n.	0,5			

Es sei aber nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Korrektur sicher nicht in allen Fällen genügt, weil die in der Lösung anwesenden Stoffe die Adsorption des Wasserstoffs an die Elektrode und damit deren Potential in unbekannter Weise beeinflussen können.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

## Über das Klettern von Krystallen

von Hans Erlenmeyer.

(28. X. 27.)

Unter dem Klettern von Krystallen wird die bei Krystallisationen so häufig zu beobachtende Erscheinung verstanden, dass die Krystallauscheidung besonders an der Stelle einsetzt, wo Gefässwand und Flüssigkeitsniveau sich schneiden, und dass von hier aus, an der Gefässwand empor kletternd, eine immer grössere Flächen bedeckende Krystallschicht sich ausbildet, die, ist die Flüssigkeitsmenge gross genug, den Rand und die Aussenwand des Gefässes überzieht und auch noch auf dem Tische sich meterweise auszubreiten vermag.

Untersuchungen über diesen Gegenstand liessen sich in der älteren Literatur nicht finden. Erst in allerneuester Zeit hat *E. R. Washburn*<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, in der er auf dieses Phänomen hinweist, und die auch mich veranlasste, die von mir bisher gefundenen Ergebnisse in dieser vorläufigen Form mitzuteilen.

<sup>1)</sup> J. phys. Chem. **31**, 1246 (1927).

Was die Allgemeingültigkeit dieser Beobachtung anbetrifft, so können den von *Washburn* angeführten Beispielen von aus wässrigen Lösungen kletternden Salzen — es sind dies Bariumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Kupfersulfat und Kaliumdichromat — noch folgende hinzugefügt werden:

Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid,  
Ammoniumphosphat  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ , Ammoniumnitrat,  
Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumferrocyanid,  
Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Bleinitrat.

Was nun angesichts der Verbreitung dieser Eigenschaft für ein theoretisches Verständnis derselben wichtig erscheint, ist das Auffinden von Salzen, wo kein Klettern festzustellen war, Salze also, bei denen die Krystallisation ausschliesslich am Boden des Gefässes stattfand.

Solche Beispiele wurden in verschiedenen Doppelsalzen gefunden, wie z. B. Kalium-aluminiumsulfat, Ammonium-aluminiumsulfat, Kainit u. a.

Fragt man, an welcher Stelle einer in einem offenen Glasgefäss stehenden Lösung kommt es beim langsamen Verdunsten zuerst zur Krystallisation, so beweist die Existenz verschiedener Formen der Krystallisation, dass wir den Vorgang nicht so formulieren dürfen, dass in einer in allen Teilen völlig homogen zusammengesetzten Lösung der Keim zu einem Krystallgitter durch einen zufälligen Fremdstoff gegeben wird, wie ihn z. B. die Glaswand regelmässig darstellt. Diese Wirkung würde für alle Krystallisationen gleichmässig gelten. Dass das Verdunsten des Wassers eine lokale Übersättigung in der Lösung bewirkt, die zur Krystallisation führt, ist nicht anzunehmen, da dieser Vorgang in den vorliegenden Beispielen sich sehr langsam abspielt, während ein Ausgleich in der Konzentration bei solchen Fällen nach den Betrachtungen von *Lenard*<sup>1)</sup> sich in Bruchteilen von Sekunden vollzieht. Auch wäre hierbei kein unterschiedliches Verhalten verschiedener Salze zu erwarten.

Folgende Arbeitshypothese wurde im Verlauf der Untersuchung aufgestellt, um die gefundenen Erscheinungen einheitlich zu erklären.

Nach der *Arrhenius*'schen Theorie der elektrolytischen Dissoziation muss man in einer Salzlösung einen Teil des Salzes dissoziiert annehmen, während der Rest<sup>2)</sup> in nichtdissoziierter Form sich in der Lösung befindet. Die Vermischung der beiden Teile wird eine ideale sein.

Hinsichtlich von Lösungen, die eine an Luft grenzende Oberfläche besitzen, gilt nun der von *Gibbs*<sup>1)</sup> aufgestellte Satz, dass ein gelöster Stoff in der Oberflächenschicht positiv adsorbiert wird, wenn er die

<sup>1)</sup> Sitzungsber. Akad. Heidelberg **5**, A. (1914), 28. Abh., S. 16.

<sup>2)</sup> Diesem Rest entsprechen in den neuern Theorien die einer Krystallgitter-Anordnung zumeist genäherten Anteile des Salzes.

<sup>3)</sup> *Gibbs*, Thermodyn. Studien; s. a. *H. Freundlich*, Kapillarchemie (1922) S. 66.

Oberflächenspannung erniedrigt, negativ, wenn er sie erhöht, was besagt, dass die Konzentration eines Stoffes in der Oberflächenschicht kleiner ist, wenn er die Spannung erhöht, grösser, wenn er sie erniedrigt.

Die Wirkung der anorganischen Salze auf die Oberflächenspannung ist nun eine zusammengesetzte, in dem Sinne, als nach den Untersuchungen von *Heydweiller*<sup>1)</sup> dissoziierter und undissoziierter Anteil des Salzes zumeist verschiedensinnig wirken. Es besitzen die Ionen stets einen die Oberflächenspannung erhöhenden Einfluss, während „der Einfluss der nichtdissoziierten gelösten Molekeln auf das Lösungsmittel teils eine Vergrösserung ergibt, teils eine Verkleinerung der Oberflächenspannung; der erstere Einfluss ist in allen Fällen vergleichsweise gering, während der letztere von ungefähr derselben Grösse wie der Ioneneinfluss werden kann.“

Demzufolge kann man vermuten, dass in einer Lösung teilweise eine Entmischung von beiden Anteilen, dissoziiertem und undissoziiertem, eintritt, und zwar so, dass sich der undissoziierte Teil in der Oberfläche anreichert.

Eine ähnliche Entmischung<sup>2)</sup> vermutet man ja auch beim reinen Wasser, zwischen den verschiedenen Molekelarten, wo gleichfalls die die kleinste Oberflächenspannung gebende sich an der Oberfläche anreichert.

Bei den Salzen wäre auf diesem Wege zu verstehen, dass beim Verdunsten jeweils an der Oberfläche die Krystallisation vor sich geht.

Was nun die Doppelsalze anlangt, die z. T. dieses Krystallisieren an der Oberfläche und das damit verbundene Klettern nicht zeigen, so ist zu begreifen, dass die in wässriger Lösung durch vollständigen Zerfall des Doppelsalzes entstehenden Komponenten in ihrer Oberflächenwirkung ein quantitativ verschiedenes Verhalten zeigen und somit keine der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechende Lösung in der Oberflächenschicht vorhanden ist. Auf diese Weise kommt es, dass dann die Löslichkeit, die ja für die Einzelkomponenten grösser ist, zuerst im Innern der Lösung überschritten wird und hier die Abscheidung des Doppelsalzes stattfindet.

Bemerkenswert ist dabei, dass wirklich nur die Doppelsalze, die nach den Leitfähigkeitsbestimmungen völlig in die Komponenten zerfallen sind, dieses Klettern nicht zeigen, wie z. B. die Alaune<sup>3)</sup>, während Doppelsalze, wo aus den Messungen gefolgert werden muss, dass auch noch in der Lösung ein Teil der Doppelsalzmolekel erhalten bleibt — es gilt dies z. B. für Cerbolit<sup>4)</sup>, Schönit<sup>5)</sup> —, auch bei Kletterver-

<sup>1)</sup> Ann. Physik [4] **33**, 145 (1900).

<sup>2)</sup> S. *Freundlich*, loc. cit. S. 72.

<sup>3)</sup> *Jones und Mc Kay*, Am. **19**, 83 (1897).

<sup>4)</sup> *Lindsay*, Am. **25**, 62 (1901); *Jones und Caldwell*, Am. **25**, 349 (1901).

<sup>5)</sup> *Mc Kay*, Elektrochem. Z. **6**, 111 (1899).

suchen ein, wenn gleich gegenüber den gewöhnlichen Salzen sehr vermindertes Klettervermögen aufweisen.

Der Vorgang des Kletterns wird demnach so gedeutet, dass unter den beschriebenen Bedingungen, beim langsamen Verdunsten, die an den Glaswänden kapillar hochgezogenen Flüssigkeitsteile Krystallbildung auf der Oberfläche zeigen. Sowohl in den so entstandenen, untereinander verfilzten Krystallen, als auch in der Schicht zwischen Krystallen und Glaswand wird nun stets neue Lösung kapillar nachgezogen, die, die Glaswand benetzend, immer über die bereits gebildeten Krystalle hinaussteigt und verdunstend wieder auf der Oberfläche eine Schicht von Krystallen ansetzt. Die so erzeugten Krystallflächen liegen nicht fest auf der Wand auf, sondern lassen sich leicht zusammenhängend hin und her schieben, wie man eine Eisschicht auf Glas bewegen kann, sobald eine Schicht Wasser dazwischen ist. Das Nachsteigen der Lösung lässt sich sichtbar machen durch Zusatz eines löslichen Farbstoffes.

Untersuchungen darüber, wie weit diese zusammenhängenden Flächen von Krystallen einen einzigen Krystall repräsentieren, haben noch kein klares Ergebnis gezeitigt. Die Frage wurde zu entscheiden versucht an optisch aktiven Substanzen, deren Racemverbindungen beim Krystallisieren spontan in die Komponenten zerfallen. Es könnte hier die an einem geeigneten Glasstab emporgekletterte Krystallmasse aus nur einer Komponente bestehen<sup>1)</sup>. Verbunden ist mit dieser Frage das Problem der primären Spaltung einer Racemverbindung durch einen verständlichen Mechanismus, der der einseitigen Ausbildung der optisch aktiven Naturstoffe einmal vorangegangen sein muss<sup>2)</sup>. Von den wenigen in Frage kommenden Stoffen klettert z. B. *d,l*-Camphersäure aus Alkohol. Jedoch gelang es noch nicht, eine Krystallmasse zu erhalten, die nur von einem Krystall her stammt.

Hingegen gelang es, eine Methode auszuarbeiten, um quantitative vergleichende Studien zu machen über das Klettervermögen verschiedener Salze. Es soll hier nur kurz auf einige Beispiele eingegangen werden.

Die Versuche wurden so vorgenommen, dass gesättigte Lösungen in gleich grossen Krystallisationsschalen in einen Kasten gebracht wurden, in dem die Wasserdampfspannung durch ein Trocknungsmittel konstant blieb. In die Lösungen tauchten runde Glasstäbe ein von gleichem Durchmesser, an denen die Krystalle in erster Linie emporklettern. Gemessen wurde sowohl die Höhe als auch das Gewicht der über das Niveau der Flüssigkeit gestiegenen Krystallmasse. Verschiedene Versuchsserien wurden untereinander durch eine Standardsubstanz, als welche Ammoniumsulfat diente, vergleichbar gemacht.

<sup>1)</sup> *A. Werner*, Lehrbuch d. Stereochemie, Jena 1904, S. 62.

<sup>2)</sup> *Byk*, Naturwissenschaften **13**, 17 (1925).

Folgender Versuch zeigt, dass die so gefundenen Werte hinreichend genau sind, um als Vergleichsmaterial zu dienen.

Versuch: Viermal die gleiche Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Krystallisationsschalen vom Durchmesser: 115 mm, eintauchende Glasstäbe vom Durchmesser: 5,4 mm.

	I	II	III	IV
Kletterhöhe cm . . . . .	6,6	6,5	6,6	6,3
Gewicht gr . . . . .	0,68	0,64	0,70	0,65

*Vergleichende quantitative Versuche.*

Substanz	Höhe cm	Gewicht gr	Spez. Gew.	Volumen cm <sup>3</sup>	Mol.- Gew.	Molen- bruch
<b>I. Serie.</b>						
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	5,3	0,52	1,77	0,29	132,15	0,0039
KCl . . . . .	9,5	0,55	1,99	0,27	74,56	0,0737
$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	3,1	0,15	2,66	0,056	174,27	0,00086
NaCl . . . . .	5,2	0,80	2,17	0,37	58,46	0,0136
<b>II. Serie.</b>						
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	4,2	0,45	1,77	0,25	132,15	0,0034
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5,3	0,25	2,28	0,11	249,72	0,0010
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3,5	1,40	1,91	0,73	422,34	0,0033
$\text{KNO}_3$ . . . . .	6,5	0,31	2,11	0,15	101,11	0,0031

Wie aus den Zahlen hervorgeht, ist die Art des Kletterns und die Gestalt des an einem Glasstab entstehenden Produktes stets ein eigenes Merkmal jeder Substanz. Während z. B. bei den Salzen Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid die Schichtdicke nur wenige Millimeter beträgt, zeigen die aus Ammoniumsulfatlösungen entstehenden Gebilde ein deutliches, zumeist sekundäres Dickenwachstum. Am eigenartigsten verhält sich Kaliumferrocyanid. Einmal ist die Schnelligkeit und die Stärke, mit der das Klettern einsetzt, erstaunlich und sodann tritt eine reiche Verzweigung und Verästelung nach allen Richtungen des Raumes von der Achse, dem Glasstab, aus auf, so dass schliesslich das Gebilde durchaus einen baumartigen Eindruck hervorruft. Die Deutung dieser verschiedenen Formen liegt wohl z. T. darin, dass bei den verschiedenen Substanzen ein Unterschied besteht in der Stärke, mit der einmal die gekletterte Krystallmasse und dann die Schicht zwischen Krystallen und Glaswand die Lösung kapillar nachzusaugen vermag.

Was die Höhe anbetrifft, bis zu der das Klettern sich erstrecken kann, so ergab ein Versuch mit einer Ammoniumsulfatlösung, dass dieselbe in einem Filtrierpapierstreifen 19 cm hoch gezogen wird, während an einem Glasstab daneben die Höhe von 23 cm im Verlauf längerer Zeit erzielt wurde.

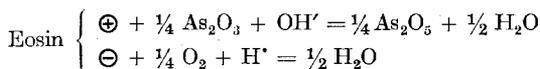
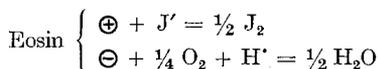
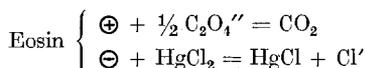
## Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd

von Emil Baur und C. Neuweiler.

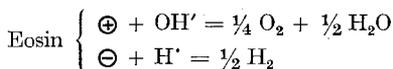
(29. X. 27.)

Zahlreich sind die Photolysen, welche durch Farbstoffe oder andere Sensibilatoren bewirkt werden. Hier handelt es sich immer um eine Energieübertragung vom lichtempfindlichen Stoff auf seine Umgebung. Der Chemismus dieser Übertragung verlangt eine einheitliche Erklärung. Eine solche zu geben, macht sich die Theorie von *E. Baur*<sup>1)</sup> anheischig. Dieser zufolge geschieht die Energieübertragung durch „molekulare Elektrolyse“. Die Absorption eines Lichtquanten bedeutet für die Molekel des Sensibilators die Verlagerung eines negativen Elektrons. Indem dieses als Kathode, der positive Molekelrumpf als Anode wirkt, kehrt die Molekel in ihren Dunkelzustand zurück. Sie entledigt sich somit ihres Lichtinhalts durch einen elektrolytischen Prozess. Dieser besteht darin, dass das verlagerte negative Elektron von einem reduziblen Stoff (kathodischer Depolarisator) gebunden wird, und dass von einem oxydablen Stoff (anodischer Depolarisator) ein anderes negatives Elektron an den positiven Molekelrumpf des Sensibilators abgegeben wird, wodurch dieser zu seinem Ausgangszustand zurückkehrt.

Wenn z. B. belichtetes Eosin auf die *Eder'sche* Lösung<sup>2)</sup> oder auf  $\text{KJ} + \text{O}_2$ <sup>3)</sup> oder auf  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ <sup>4)</sup> wirkt, so schreiben wir die entsprechenden Photolysen durch die folgenden Gleichungen:



Die Theorie verlangt grundsätzlich auch Wasserphotolyse mit Entstehung von Knallgas nach der Gleichung:



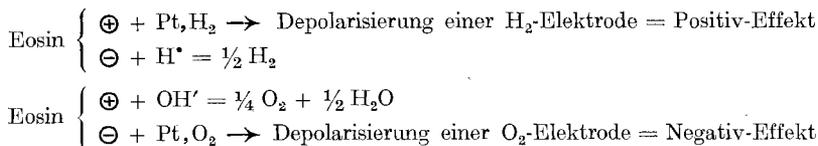
<sup>1)</sup> *Helv.* **1**, 186 (1918).

<sup>2)</sup> *O. Gros*, *Z. physikal. Ch.* **37**, 192 (1901). — *von Tappeiner*, *B.* **33**, 2602 (1905).

<sup>3)</sup> *W. Straub*, *Münch. med. Wochenschr.* **51**, 1093 (1904).

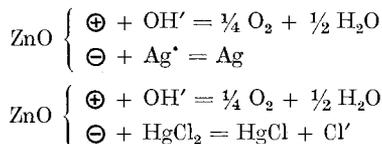
<sup>4)</sup> *A. Jodlbauer* und *von Tappeiner*, *Deut. Arch. klin. Med.* **82**, 520 (1904).

In irgendwie analytisch fassbarer Weise ist dieselbe bisher vergeblich gesucht worden<sup>1)</sup>; der Grund des Versagens muss in der gegenseitigen Depolarisation der Photolysenprodukte liegen (wie bei der Wechselstromelektrolyse). Dagegen macht sich die verborgene Wasserphotolyse beim *Becquerel*-Effekt bemerklich. Der Positiv- und der Negativeffekt sind nach den folgenden Schematen zu verstehen<sup>2)</sup>:

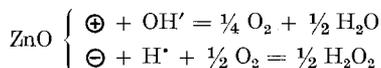


Um diese Darlegung zu einer voll beweiskräftigen zu machen, müsste gezeigt werden, dass die Wasserphotolyse wenigstens häftig geht. Wir meinen, die Photolyse müsste so eingerichtet werden, dass im einen Fall Sauerstoff, im andern Fall Wasserstoff greifbar wird.

Für den Sauerstoff war dies wohl möglich zu zeigen. Zwar noch nicht mit Hilfe von sensibilisierendem Farbstoff, wohl aber mit Zinkoxyd. Wenn man als kathodischen Depolarisator Silber- oder Quecksilbersalz verwendet, bekommt man photolytische Entwicklung von Sauerstoff nach den Gleichungen<sup>3)</sup>:



Für den Wasserstoff ist ein Gleiches bisher noch nicht erreicht worden. Dagegen ist es uns neuerdings gelungen, den photolytischen Wasserstoff in der Form von Hydroperoxyd abzufangen. In seiner einfachsten Gestalt ist der Versuch durch die folgende Gleichung wiederzugeben:



Das heisst, wenn Zinkoxyd unter lufthaltigem Wasser belichtet wird, so entsteht Hydroperoxyd.

Über diesen Versuch und seine Abänderungen wollen wir nachfolgend berichten.

Den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete eine im hiesigen Institut von *K. Burgherr* ausgeführte Untersuchung über die Photolyse in wässrigen Lösungen von photodynamischen Farbstoffen und Silbernitrat<sup>2)</sup>. Werden solche Systeme luftfrei belichtet, so scheidet sich

<sup>1)</sup> *E. Baur und Rebmann*, *Helv.* **4**, 256 (1921).

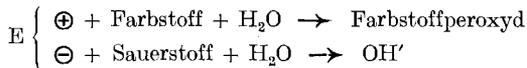
<sup>2)</sup> *E. Baur*, *Z. El. Ch.* **27**, 72 (1921).

<sup>3)</sup> *E. Baur und Perret*, *Helv.* **7**, 910 (1924). — *A. Perret*, *J. chim. phys.* **23**, 97 (1926).

<sup>4)</sup> *Z. wiss. Phot.* **24**, 393 (1927).

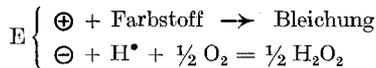
Silber aus, während der Farbstoff durch Oxydation verbleicht. Es war zu prüfen, ob bei diesem Ausbleichen intermediär ein Farbstoffperoxyd auftreten möchte, analytisch erkennbar am positiven Ausfall irgend einer Prüfung auf aktiven Sauerstoff, z. B. mit Kaliumjodid-Stärke. Die Prüfung fiel negativ aus. Dagegen fiel sie positiv aus, wenn das System lufthaltig war, wobei es gleichgültig ist, ob mit oder ohne Silbernitrat belichtet wird. Dass man unter diesen Umständen — nämlich wenn lufthaltige Lösungen photodynamischer Farbstoffe belichtet werden — wenigstens spurenhafte Reaktion auf aktiven Sauerstoff bekommt, war bekannt. Die Reaktion ist wohl zuerst gesehen worden von *Tappeiner* und *Jodlbauer*<sup>1)</sup>, später auch von *K. Gebhard*<sup>2)</sup> in ausgedehnterer Untersuchung. Der letztere hielt die Reaktion (Bläuung von Kaliumjodid-Stärke) für entschieden beweisend für Farbstoffperoxyd, während die ersteren mit diesem Schluss zurückhalten, was richtiger ist.

In der Arbeit von *Burgherr* wird nun so geschlossen: Da man, wenn luftfrei gearbeitet wird, keinen aktiven Sauerstoff bekommt, so entsteht, wenn lufthaltig gearbeitet wird, sicher auch kein Farbstoffperoxyd durch anodische Oxydation des Farbstoffs nach dem Schema ( $E =$  Lichtempfänger):



sondern es muss die Sauerstoffaktivierung gerade mit der kathodischen Depolarisation des freien Sauerstoffs zusammenhängen. Es kann z. B. der Farbstoff kathodisch reduziert (verküpt) werden und die Küpe bei ihrer nachträglichen Oxydation die Aktivierung auslösen (wohlbekannt bei der Oxydation der Indigoküpe an der Luft<sup>3)</sup>).

Wir haben uns nun gesagt, dass natürlich ebensogut Hydroperoxyd unmittelbar entstehen könnte auf dem Wege der sog. nassen Autoxydation, nämlich:



Um zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden, ersetzen wir den Farbstoff durch Zinkoxyd, das in seinen Lichtwirkungen mit den sensibilisierenden Farbstoffen weitgehend gleichlaufend sich verhält. In der Tat erhielten wir so Hydroperoxyd, nachweisbar mit Titanschwefelsäure oder Ferrichlorid-Kaliumferricyanid (die empfindlichere Reaktion) und jodometrisch titrierbar (am empfindlichsten).

Folgende Erhebungen wurden gemacht:

<sup>1)</sup> Deut. Arch. klin. Med. **82**, 541 (1904).

<sup>2)</sup> Z. angew. Ch. **23**, 820 (1910).

<sup>3)</sup> *W. Manchot*, A. **316**, 318 (1901).

Flache Medizinalflaschen mit etwa 220 cm<sup>3</sup> Fassungsraum werden zu etwa Zweidritteln mit den zu belichtenden Lösungen gefüllt, verstopft, an einem passenden Gestell aufgehängt, in langsame Umdrehung versetzt und im Freien etwa von 10 bis 15 Uhr der Sonne oder hellem Tageslicht ausgesetzt. Die Lösungen sind lufthaltig; in dem freien Raum über den Lösungen befindet sich Luft. Die Lösungen enthalten:

- A 1 gr ZnO + 150 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O
- B 1 gr ZnO + 50 cm<sup>3</sup> 0,1-m. Glycerin + 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O
- C 1 gr ZnO + 50 cm<sup>3</sup> 0,1-m. Glucose + 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O
- D 1 gr ZnO + 150 cm<sup>3</sup> Benzidinwasser, gesättigt.

Kontrollen werden im Dunkel gehalten. Desgleichen werden Kontrollen ohne Zinkoxyd belichtet und im Dunkel gehalten.

Zu Untersuchung wird vom Zinkoxyd abfiltriert, angesäuert und ein Teil mit Titanschwefelsäure bzw. mit Ferrichlorid-Kaliumferricyanid (neutral) versetzt, ein anderer mit überschüssigem Kaliumjodid und Stärkekleister. Soll titriert werden, so lässt man die Probe im dunkeln Zimmer zwei Stunden stehen und titriert hierauf mit 0,01-n. Thiosulfat aus einer Mikrobürette (titriert man früher, so bekommt man Nachbläuung). Hierbei sind Blindproben unerlässlich, die, wenn keine Störung stattgefunden hat, negativ ausfallen müssen.

Es zeigt sich, dass bei A die Jodstärke-Bläuung mässig, bei B, C und D sehr stark auftritt, und dass die Gelbfärbung mit Titanreagenz bei A noch nicht, aber bei B, C, D deutlich zu sehen ist, ebenso die Ferricyanid-Reaktion. Die Titration mit 0,01-n. Thiosulfat ergibt auf 50 cm<sup>3</sup> Lösung einen Verbrauch

- von z. B. 0,6 cm<sup>3</sup> bei A
- und von z. B. 13,7 — 13,4 — 13,8 cm<sup>3</sup> bei B und C.

Dies bedeutet eine Konzentration

- von rund  $0,6 \cdot 10^{-4}$  Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L bei A
- und von rund  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L bei B und C.

Sämtliche Kontrollen verlaufen ausnahmslos negativ, d. h. der Effekt tritt nur auf, wenn Zinkoxyd und Licht zusammen gewirkt haben. Die Vermehrung des Effektes auf Zusatz eines anodischen Depolarisators (Glycerin, Traubenzucker oder Benzidin) bedeutet natürlich nichts anderes, als dass durch den anodischen Depolarisator der anodische Sauerstoff schon bei tieferem Potential abgefangen wird.

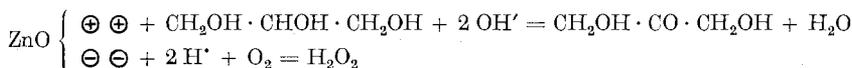
Im Falle B (mit Glycerin) sind wir der Erfassung des Oxydationsproduktes nachgegangen. Es hat sich nachweisen lassen, dass Dioxyaceton, CH<sub>2</sub>OH · CO · CH<sub>2</sub>OH entstanden ist, vielleicht im Gemisch mit Glycerose, CH<sub>2</sub>OH · CHOH · COH<sup>1)</sup>. Wir erhielten nämlich mit B nach der Belichtung folgende Farbreaktionen mit den üblichen

<sup>1)</sup> Nach E. Fischer und Tafel, B. 21, 2634 (1888) erhält man bei der Oxydation des Glycerins mit Brom Gemische von Glycerose und Dioxyaceton.

Reagenzien für Glycerose und Dioxy-aceton<sup>1)</sup> (sämtliche unbelichtete Kontrollen und Blindversuche geben keinerlei Färbungen):

	Orcinreaktion nach <i>Allens</i> und <i>Tollens</i>	Phloroglucin- reaktion nach <i>Wheeler</i> und <i>Tollens</i>	Resorcini- Salzsäure- Reaktion
B gibt . . . .	hellgelb	gelbrot	hellrot
Glycerose soll geben . . . .	violette bis blaugrüne Färbung	rote Färbung	
Dioxy-aceton soll geben .			rote Färbung

Die Photolyse ist sonach für B zu formulieren:



(das doppelte Quantum am Zinkoxyd hat nur bilanzmässige Bedeutung). In D erhält man, wie erwähnt, ebenfalls die Reaktionen auf Hydroperoxyd; zugleich sieht man die Oxydation des Benzidins an einem braunen Bodensatz. Wir legen Wert auf die offenbare Unabhängigkeit von Anoden- und Kathodenprozess, die von der Theorie gefordert wird.

Werden die Versuche A, B, C, D luftfrei ausgeführt, so verlaufen sie völlig negativ. Also ohne freien Sauerstoff bekommt man bei der Photolyse kein Hydroperoxyd. Unter „luftfrei“ ist folgende Vorbehandlung zu verstehen: Die Lösungen werden in zylindrische Glasgefässe mit eingeschliffenem Hahnstopfen eingefüllt, hierauf an der Wasserstrahlpumpe (bei etwa 10 mm Druck) etwa eine Stunde lang ausgepumpt, dann noch etwa 10 Minuten nach Einstellen in ein Wasserbad von 40°, dann wird der Hahn geschlossen und der Schliff mit Wachskolophonium umgossen, hierauf wird am Drehgestell belichtet.

Wir sind nun nochmals zu den photodynamischen Farbstoffen zurückgekehrt. Ersetzt man in A das Zinkoxyd z. B. durch Eosin, so haben wir den Versuch *Tappeiner's*, *Gebhard's* und *Burgherr's*. Die Autoren stimmen im allgemeinen darin überein, dass man nach der „aëroben“ Belichtung aktiven Sauerstoff, also Hydroperoxyd, wie wir jetzt ohne Bedenken sagen können, antrifft, jedoch häufig nur eben merklich. Nach der Analogie zum Zinkoxyd war zu erwarten, dass die Kombinationen B, C, D, bessere Ausbeuten geben würden. D ist der *Noack'sche* Versuch<sup>2)</sup>. Die Erwartung wurde nur zur Hälfte erfüllt. Es wurde angesetzt:

B 1 cm<sup>3</sup> Eosin 1:1000 + 50 cm<sup>3</sup> 0,1-m. Glycerin + 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O

D 1 cm<sup>3</sup> Eosin 1:1000 + 150 cm<sup>3</sup> Benzidinwasser gesättigt.

<sup>1)</sup> Ausführung nach *Rosenthaler*, *Nachweis org. Verb.*, 1. Aufl., S. 187.

<sup>2)</sup> *Z. Botanik*, **12**, 273 (1920); **14**, 1 (1922).

Belichtung wie oben. Prüfung nach der Belichtung mit Kaliumjodid-Stärke fällt stark positiv aus bei D, aber negativ bei B. In D braune Flocken von oxydiertem Benzidin. Im luftfreien Versuch verläuft die Prüfung natürlich auch in D negativ. Auch sieht man dann kein oxydiertes Benzidin.

Es ist klar, dass der Unterschied zwischen B und D zum Ausdruck bringt, dass Glycerin ein schlechterer anodischer Depolarisator ist als Benzidin. Ersetzt man in B das Glycerin durch Traubenzucker, so werden die Hydroperoxyd-Reaktionen wieder positiv. Ersetzt man Eosin durch Fluorescein, so bekommt man ganz entsprechende Ergebnisse, nur sind die Effekte quantitativ etwas erheblicher.

---

Rückblickend können wir sagen: der Träger der bei aeroben Photolysen zu beobachtenden Sauerstoffaktivierung ist Hydroperoxyd. Seine Bildung beruht auf Erstenstehung von naszentem Wasserstoff im photolytischen Prozess und verrät den kathodischen Zweig der von der Theorie geforderten Wasserphotolyse.

Nach reiner Logik kann man wohl eine zweite Erklärung nicht ausschliessen, welche zu behaupten hätte: der Sensibilator verbindet sich mit freiem Sauerstoff und gibt diesen nachfolgend zur Hälfte an Wasser und zur Hälfte an einen oxydablen Stoff ab. Diese Erklärung wäre aber nicht nur an sich gekünstelter, sondern sie würde auch darauf verzichten, die Photolysen unter Beteiligung freien Sauerstoffs im Zusammenhang zu sehen mit allen anderen Oxydations-Reduktions-Photolysen.

---

Wir haben das vorstehend dargestellte Versuchsergebnis noch in Beziehung zu setzen zur Rasenbleiche, zu gewissen Versuchen von *D. N. Chakravarti* und *N. R. Dhar*<sup>1)</sup> und zu einer jüngst erschienenen Arbeit von *J. Gaffron*<sup>2)</sup>.

Man nimmt allgemein an, dass bei der Rasenbleiche durch Lichtwirkung Sauerstoff aktiviert werde und dass der aktivierte Sauerstoff das Bleichmittel abgebe<sup>3)</sup>. Wir sind jetzt geneigt, die Lichtwirkung nach der Analogie der Zinkoxydwirkung zu verstehen. Die Cellulose selbst dürfte ein Sensibilator sein, der ebenso wirkt, wie das Zinkoxyd in unserem Versuch. D. h. es bildet sich Hydroperoxyd zugleich mit irgend einer Oxydation. Es scheint, dass Cellulose (Papier) bei tiefer Temperatur zur Phosphoreszenz gebracht werden kann<sup>4)</sup>. Dieser Um-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **142**, 310 (1925).

<sup>2)</sup> B. **60**, 2229 (1927).

<sup>3)</sup> Vergl. *W. Kind*, Das Bleichen der Pflanzenfasern. 1913, S. 162. — Eine direkte Bestimmung von Hydroperoxyd an dem Bleichgut scheint nie vorgenommen worden zu sein.

<sup>4)</sup> Vergl. *H. Kayser*, Handb. d. Spektroskopie, 4. Bd. (1908), S. 730. — *J. M. Eder*, Photochemie. 3. Aufl. (1906), S. 447. — *H. Kauffmann*, Melliand's Textil-Ber. **7**, 617 (1926).

stand deutet darauf hin, dass der Cellulose auch photochemische Wirksamkeit eigen sein dürfte.

Die beiden genannten indischen Forscher beobachteten, dass das Bleichen durchlüfteter wässriger Lösungen von Farbstoffen bei Bestrahlung unter sonst gleichen Umständen dann rascher erfolgt, wenn gleichzeitig ein oxydabler Stoff, wie Zucker, Glycerin usw., gegenwärtig ist. Nach unseren Versuchen ist dies offenbar darauf zurückzuführen, dass dann die Bildung von Hydroperoxyd begünstigt ist, welches nachträglich den Farbstoff oxydiert.

In sehr feiner Arbeitsweise zeigt *J. Gaffron*, dass Chlorophyll oder Erythrosin in nichtwässrigem Lösungsmittel zusammen mit einem Amin, z. B. Amylamin, in Luft oder Sauerstoffatmosphäre belichtet, aktiven Sauerstoff liefert, der als Amin-Peroxyd angesprochen wird. Nach der Belichtung kann der absorbierte Sauerstoff durch gefälltes Mangandioxyd wieder quantitativ in Freiheit gesetzt werden. Wir sind natürlich geneigt, den Versuch auf unsere Weise zu deuten, nämlich so: das Amin ist anodischer Depolarisator und wird irgendwie oxydiert. Der aktivierte Sauerstoff ist kathodisch entstandenes Hydroperoxyd. Auf Zusatz von Mangandioxyd entwickelt sich in bekannter Weise dessen ganzer Sauerstoff. Dieser Deutung steht entgegen, dass *Gaffron* völlig trocken gearbeitet hat. Wir möchten nur zu bedenken geben, dass die geringen Mengen Wasser — in der Grössenordnung eines Milligramms —, die zum Beschreiten der „nassen“ Reaktionsbahn nötig sind, vielleicht doch nicht streng auszuschliessen waren.

Zürich, Physik.-chem. Labor. der Eidg. Techn. Hochschule.

## Über die Lichtabsorption einiger Anthocyanidine

von Svend Aage Schou<sup>1)</sup>.

(1. XI. 27.)

Schon in seinen ersten grundlegenden Arbeiten über die Anthocyane gibt *Willstätter*<sup>2)</sup> einige Werte über die Absorption der Anthocyane und Anthocyanidine an. Die *Willstätter*'schen Angaben beziehen sich auf die isolierten Substanzen, die Untersuchungsmethode ist aber eine ziemlich grobe gewesen. Die Untersuchungen, die auch nur als rein orientierend und qualitativ aufzufassen sind, wurden mit einem Gitterspektroskop von geringer Dispersion ausgeführt, somit ist selbstverständlich nur die Absorption der sichtbaren Strahlen in Betracht gekommen.

<sup>1)</sup> International Education Board Fellowship.

<sup>2)</sup> A. 401, 232 (1913); A. 408, 60 (1914); A. 408, 75 (1914).

In jüngster Zeit hat *A. E. Tsakalotos*<sup>1)</sup> über die Spektroskopie einer Reihe von Blütenfarbstoffen berichtet. Die Angaben *Tsakalotos'* sind aber auch ausschliesslich qualitative, auf sichtbare Strahlen beschränkt und nicht mit reinen Anthocyanen, sondern mit ungenügend gereinigten Blütenextrakten ausgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wird über die quantitative Absorption von sichtbaren und ultravioletten Strahlen von einer Reihe von Anthocyanidinen und von einem Anthocyan berichtet, die mir in reinem Zustande von Herrn Professor *P. Karrer* in liebenswürdiger Weise zur Untersuchung überlassen wurden. Die Substanzen sind in 0,0001 bis 0,00004-molaren Lösungen zur Untersuchung gekommen. Als Lösungsmittel diente Alkohol, der 0,001-m. in bezug auf HCl war, und der, nach der Methode von *V. Henri* und *A. Castille*<sup>2)</sup>, durch Oxydation mit Jod und wiederholte Destillation über Zinkpulver gereinigt war.

Zur Messung der Absorption wurde die von *V. Henri*<sup>3)</sup> angegebene Methode verwendet. Diese Methode besteht darin, dass eine Reihe von Spektren abwechselnd durch das reine Lösungsmittel und durch dieselbe Schichtdicke von der Lösung aufgenommen werden. Die Schichtdicken werden in einer Versuchsreihe z. B. zwischen 2 und 60 mm variiert. Die genau gemessenen Expositionszeiten werden so gewählt, dass die Spektren, die durch die Lösung photographiert werden, immer eine längere Zeit (z. B. 60'') belichtet werden, als die durch das Lösungsmittel (z. B. 10''). Auf den Platten werden jetzt mit Hilfe einer Lupe die Punkte aufgesucht, wo man in den zusammengehörenden Lösungsmitteln und Lösungsspektren dieselbe Schwärzung hat, und die Wellenlängen werden festgestellt. Der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$ , den wir als Ausdruck für die Absorption bestimmen wollen, ist durch die Beziehung gegeben:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (1)$$

wo  $I_0$  die Intensität der Strahlen, die in die Lösung eingesandt werden,  $I$  die Intensität der austretenden Strahlen bezeichnet. Für die Wellenlängen, wo man dieselbe Schwärzung gefunden hat, gilt die Beziehung (*Schwarzschild'sches* Schwärzungsgesetz):

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{t_0}{t} \right)^n \quad (2)$$

wo  $t_0$  die Belichtungszeit für das Lösungsmittel,  $t$  die Belichtungszeit für die Lösung ist, und  $n$  eine Plattenkonstante, die nur wenig von 1 abweicht.  $n$  wird für unsere Platten zu 0,9 gesetzt.

<sup>1)</sup> Festschrift für *A. Tschirch*, Leipzig 1926, S. 291.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. biol. **6**, 299 (1924).

<sup>3)</sup> Physikal. Z. **14**, 515 (1913).

Führen wir den Ausdruck (2) in der Formel (1) ein, so erhalten wir zur Berechnung von  $\varepsilon$  den Ausdruck:

$$\varepsilon = \frac{0,9}{c \cdot d} \log. \frac{t}{t_0}$$

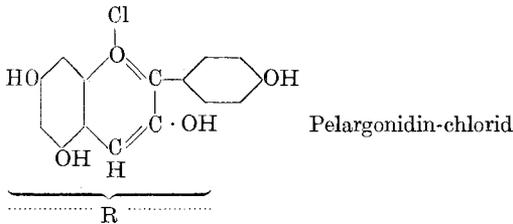
wo  $c$  die molare Konzentration,  $d$  die Schichtdicke in cm ist. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen Eisenelektroden in der Luft.

Die Aufnahmen sind für das ultraviolette Gebiet auf *Lumière's*  $\Sigma$ -Platten, für das sichtbare Gebiet auf *Ilford's* panchromatischen Platten gemacht.

In den nachstehenden Kurven ist der Logarithmus  $\varepsilon$  als Ordinate, die Wellenlängen in *Ångström*-Einheiten als Abszisse eingetragen.

Zur Untersuchung kamen die Anthocyanidine Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Paeonidin, Syringidin als Chloride und das Anthocyan Syringidin-glucosid.

Diese Körper sind in ihrem Bau einander sehr ähnlich. Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin sind alle Oxy-flavoxonium-Verbindungen. Paeonidin ist Cyanidin, in dem eine Hydroxylgruppe methyliert ist; Syringidin ist Delphinidin, in dem zwei Hydroxylgruppen methyliert sind. Wir können für unsere Untersuchung die einfachste Substanz, das Pelargonidin, als Grundkörper ansehen



Die Trioxy-benzo-pyroxonium-Gruppe, die wir in obenstehender Formel mit  $R$  bezeichnet haben, ist unverändert in all den untersuchten Substanzen vorhanden, so dass wir zweckmässig auch im folgenden diese Gruppe so bezeichnen wollen.

Erst wollen wir die Versuchsergebnisse der unmethylierten Verbindungen besprechen.

Wie die Absorptionskurven (Fig. 1) und schon auch die Tabelle I, die die gefundenen Maxima und Minima darstellt, zeigen, gibt das Pelargonidin ein sehr nuanciertes Spektrum. Ausser den zwei Banden im Sichtbaren, findet man noch im Ultraviolett drei recht scharfe Banden. Schon *Willstätter*<sup>1)</sup> hat beobachtet, dass das Pelargonidin im Sichtbaren mehr diskontinuierlich absorbiert als die übrigen Anthocyanidine, indem er darauf aufmerksam gemacht hat, dass man bei Pelargonidin ausser der gewöhnlichen Absorptionsbande im Sichtbaren,

<sup>1)</sup> l. c.

die ja die Farbe bedingt, noch eine Bande im kurzwelligsten Sichtbaren findet (*Willstätter* gibt die Grenzen 4480—4420 Å an), zu der man keine Analogen findet bei den übrigen Anthocyanidinen. Unsere Untersuchung zeigt, dass diese Diskontinuität auch in dem ultravioletten Gebiet vorhanden ist, und sie lässt sich gut durch die para-Konfiguration zwischen R und OH erklären.

Tabelle I.

Substanz	Bande	Maximum Å	$\epsilon$	$\log. \epsilon$	Minimum Å	$\epsilon$	$\log. \epsilon$
1. Pelargonidin	I	5045	17800	4,25	4650	3800	3,58
	II	4540	4450	3,65	4320	3400	3,53
	III	4005	8700	3,94	3580	2000	3,30
	IV	3310	4350	3,64	3140	2900	3,46
	V	2670	21900	4,34	2475	13500	4,13
2. Cyanidin	I	5105	24550	4,39	3380	1800	3,26
	II	2695	10700	4,03	2540	8700	3,94
3. Delphinidin	I	5225	34650	4,54	3500	2400	3,38
	II	2750	15850	4,20	2580	10700	4,03

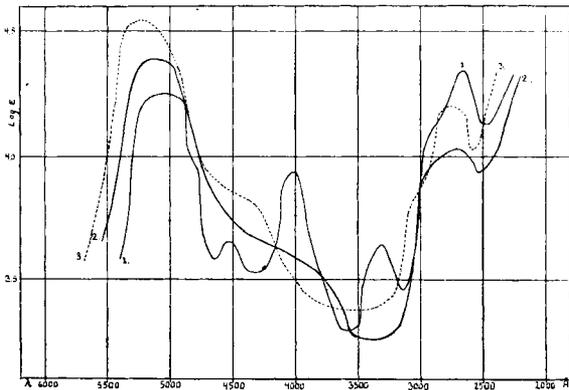
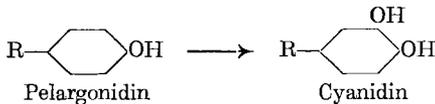


Fig. 1.

1. Pelargonidin. 2. Cyanidin. 3. Delphinidin.

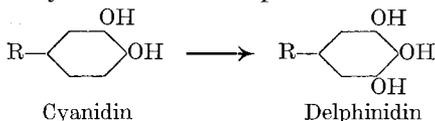
Der Übergang von Pelargonidin zum Cyanidin:



der durch Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe in ortho-Stellung zur ersten zustande gekommen ist, hat einen bedeutenden Einfluss auf das Spektrum. Die Banden II, III und IV verschwinden, nur die

Bande III im langwelligen Ultraviolett erkennt man noch als eine Wölbung auf der Absorptionskurve. Die Bande I im Sichtbaren ist um 60 Å gegen Rot verschoben, die Bande V um 65 Å. Weiter ist die Intensität der Absorption im Sichtbaren um 0,14 Einheiten in log.  $\epsilon$  gestiegen.

Gehen wir von Cyanidin zum Delphinidin:

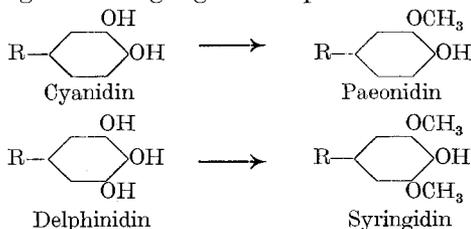


das noch eine weitere Hydroxylgruppe enthält, so ist der Verlauf der Absorptionskurve fast unverändert. Nur findet man eine weitere Verschiebung gegen Rot, die dem Cyanidin gegenüber für das Maximum im Sichtbaren 120 Å, für das Maximum im Ultraviolett auch 120 Å beträgt. Wieder ist auch die Intensität der Bande I um 0,15 Einheiten gewachsen.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit früheren Untersuchungen über den, durch Einführung von Hydroxylgruppen in so einfachen Körpern wie Benzolderivate zustande kommenden Einfluss auf das Spektrum, so findet man eine ausserordentlich gute Übereinstimmung, die fast frappierend wirkt, wenn man in Betracht zieht, dass es sich bei unserer Untersuchung um Molekeln handelt, die im Vergleich mit Benzol recht kompliziert sind. Nach *Klingstedt's* Untersuchungen<sup>1)</sup>, die in diesem Laboratorium ausgeführt sind, hat die Einführung einer Hydroxylgruppe in Phenol in ortho-Stellung zur ersten, d. h. der Übergang von Phenol zu Brenzcatechin, erstens eine verschmelzende Wirkung auf das Spektrum und zweitens eine Verschiebung des Spektrums um 60 Å gegen Rot zur Folge. Der Übergang von Phenol zu Resorcin, d. h. die Einführung einer Hydroxylgruppe in meta-Stellung zur ersten bewirkt eine ähnliche Verschmelzung und eine Rotverschiebung um 20 Å.

Der Übergang von Phenol in Brenzcatechin entspricht ja dem Übergang von Pelargonidin in Cyanidin, und die begleitenden Erscheinungen im Spektrum sind auch dieselben: ein Verwischen und eine Rotverschiebung von genau derselben Grösse wie bei Brenzcatechin.

Gehen wir zu den methylierten Verbindungen über, was den in den Formeln gezeigten Übergängen entspricht:



<sup>1)</sup> C. r. 175, 365 (1922).

Die Änderungen in den Spektren sind sehr klein, wie es die untenstehende Tabelle II und die Kurven Fig. II zeigen.

Tabelle II.

Substanz	Bande	Maximum Å	$\epsilon$	$\log. \epsilon$	Minimum Å	$\epsilon$	$\log. \epsilon$
Paeonidin . .	I	5110	37150	4,57	3350	2400	3,38
	II	2740	15850	4,20	2525	10200	4,01
Syringidin . .	I	5200	37150	4,57	3500	2350	3,37
	II	2785	14450	4,16	2650	8700	3,94

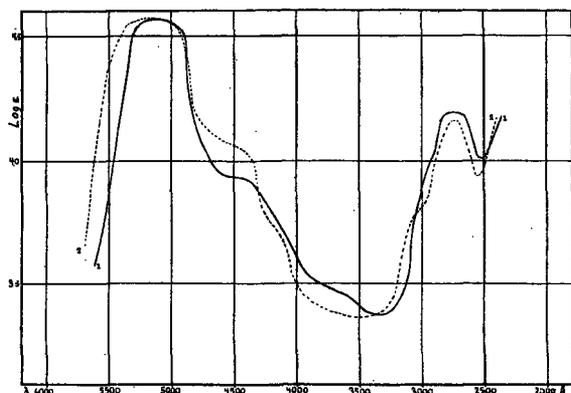


Fig. 2.  
1. Paeonidin. 2. Syringidin.

Sowohl die Lage der Maxima, wie auch die Grösse der Absorptionskoeffizienten ist, im Vergleich zu den unmethylierten Verbindungen fast unverändert. Auch dieses Resultat lässt sich mit guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen über einfachere Körper vergleichen. *P. Steiner*<sup>1)</sup> hat das Spektrum von Veratrol untersucht, und es mit dem von Brenzcatechin verglichen, d. h. den Übergang:



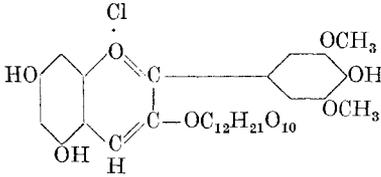
untersucht, und er hat gezeigt, dass sowohl die Anzahl der Banden, sowie die Lagen der Maxima und die Absorptionskoeffizienten in den beiden Verbindungen fast dieselben sind.

Schliesslich wollen wir das Spektrum des Syringidin-diglucosids, des Malvins besprechen.

Wie es neulich von *P. Karrer*<sup>2)</sup> und Mitarbeitern bewiesen worden ist, ist Malvin als Syringidin aufzufassen, das, in der unten gezeigten

<sup>1)</sup> *P. Steiner*: Etudes spectrographiques des Alcaloides végétaux. Travail du laboratoire de Chimie-physique de l'Université de Zurich, 1924. <sup>2)</sup> *Helv.* 10, 732 (1927).

Stellung zwei Glucosereste, die zu einem Disaccharid vereinigt sind, enthält:



Malvin  
(Syringidin-diglucosid)

Vergleichen wir das Spektrum des Malvins (Tabelle III, Kurve 1, Fig. 3) mit dem des Syringidins, so sehen wir, dass die Einführung des Zuckerrestes die Lage der zwei Hauptmaxima (Bande I und II) nur wenig beeinflusst hat. Die Grösse des Absorptionskoeffizienten ist für die Bande II fast unverändert, dagegen ist die Intensität der Absorption im Sichtbaren bedeutend niedriger geworden. Im langwelligen und mittleren Ultraviolett finden wir die grössten Veränderungen, hier ist die Absorptionskurve jetzt ganz unnuanciert geworden und durchläuft ein sehr breites, flaches Minimum.

Tabelle III.

Substanz	Bande	Maximum Å	$\epsilon$	$\log. \epsilon$	Minimum Å	$\epsilon$	$\log. \epsilon$
Malvin (schwach saure Lösg.)	I	5190	10700	4,03	3900	1300	3,11
	II	2775	15500	4,19			
Malvin (schwach basische Lösg.)	I	—	—	—	4710	1600	3,21
	II	4510	3000	3,48	4180	2100	3,32
	III	3895	2800	3,45	3775	2450	3,39
	IV	3220	10450	4,02	3090	2750	3,44

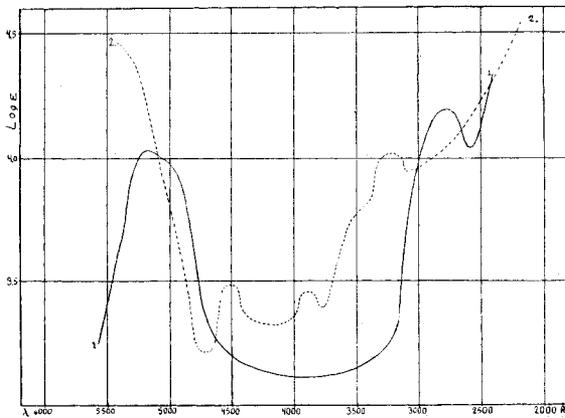
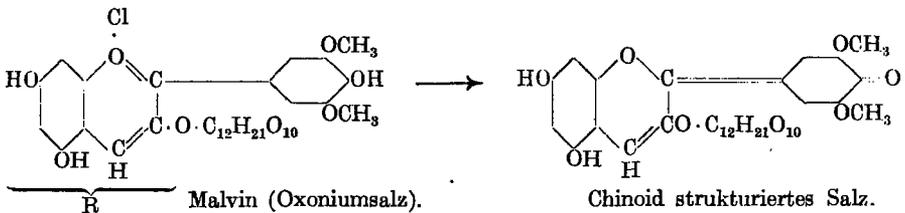


Fig. 3.

1. Syringidin-glucosid.      2. Syringidin-glucosid, bas.

Die Kurve 2 (Fig. 3) gibt die Absorption von Malvin in basischer Lösung (95% Alkohol, 0,001-n. NaOH) an. Wie es aus der Kurve in Tabelle III hervorgeht, sind ausser der bedeutenden Rotverschiebung, die schon in dem Farbenumschlag von Rot ins Blau zur Erscheinung kommt, noch bedeutende Änderungen in der Absorption zu beobachten. Zwei Maxima treten jetzt auf in dem Gebiet, wo die saure Lösung nur ein breites Minimum aufweist. Es bestand die Hoffnung, dass die Untersuchung von den Absorptionsspektren der Anthocyane in basischer Lösung Resultate geben würde, die auf die Konstitution der blauen Alkaliverbindungen Rückschluss gestatteten. Durch die Arbeiten von *J. M. Heilbron*<sup>1)</sup>, wie durch *P. Karrer's* Arbeiten, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Anthocyanidine, wie auch die Anthocyane in basischen Lösungen in chinoid strukturierte Molekeln übergehen, so dass wir für das Malvin die folgende Strukturänderung bekommen:



Jetzt geht es aber aus den obenstehenden Formeln deutlich hervor, dass wir diesen Übergang nicht wie unsere früheren Resultate mit den Absorptionsuntersuchungen einfacher Benzolderivate vergleichen dürfen. Die Trioxy-benzo-pyroxonium-Gruppe, die wir früher mit R bezeichnet hatten, ist bei diesem Übergang nicht intakt geblieben, sondern weist eine für das Absorptionsvermögen bedeutungsvolle Änderung auf: den Übergang von Oxoniumsalz zur Sauerstoffbrücke. Es ist deshalb nicht zu verwundern, dass ein Vergleich mit dem Übergang Hydrochinon  $\longrightarrow$  Chinon, abgesehen von der Rotverschiebung, uns keine Anhaltspunkte bietet. Jedenfalls können wir doch sagen, dass die gefundenen Absorptionsänderungen der Annahme, dass chinoide Struktur auftritt, nicht entgegenspricht. Ein Versuch, auch die Anthocyanidine in alkalischer Lösung zu photographieren, scheiterte an der Tatsache, dass diese Körper in basischen Lösungen so schnell Farbänderungen oder gar Entfärbung erleiden, dass eine weitere Untersuchung sich als zwecklos ergab.

Um kurz unsere Versuchsergebnisse zusammenzufassen: Die Anthocyanidine wie das Anthocyan absorbieren in dem untersuchten Gebiet (6000—2000 Å) sehr stark. Der Absorptionskoeffizient besitzt in diesem Intervalle Werte zwischen ca. 1000 und 40,000. Ausser dem Absorp-

<sup>1)</sup> Soc. **121**, 1203 (1922); Soc. **126**, 15 (1927).

tionsmaximum im sichtbaren Gebiet, das ja die Farbe bedingt, findet man bei all den untersuchten Verbindungen eine Bande bei ca. 2700 Å.

Anschliessend hierzu möchte ich noch erwähnen, dass das sehr charakteristische Absorptionsmaximum, das *O. E. Kalberer*<sup>1)</sup> in den Spektren der Traubenweine nachgewiesen hat, sich sehr gut als die Absorptionsbande des in dem Wein enthaltenen Anthocyans erklären lässt.

Den beiden Herren Prof. *V. Henri* und Prof. *P. Karrer* möchte ich für ihre stetige Bereitwilligkeit, mir mit Ratschlägen beizustehen, noch meinen speziellen Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität

---

### Beiträge zur Kenntnis der Dehydrierung mit Schwefel und des dehydrierenden Abbaus mit Braunstein und Schwefelsäure

von **L. Ruzicka** und **E. A. Rudolph**.

(1. XI. 27.)

Da die beiden in der Überschrift genannten Dehydrierungsoperationen für die Konstitutionsermittlung alicyclischer Naturverbindungen von Bedeutung sind, war es wünschenswert, bei Verbindungen bekannter Konstitution einige Erfahrungen über den Reaktionsmechanismus zu sammeln, um so die Ergebnisse bei der Bearbeitung noch nicht ganz aufgeklärter Verbindungen besser bewerten und deuten zu können.

Zur Überführung einer hydroaromatischen Verbindung in den aromatischen Grundkohlenwasserstoff stehen uns insbesondere folgende drei Methoden zur Verfügung: die katalytische Dehydrierung, die mittels Schwefel und die der erschöpfenden Bromierung. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der höheren Terpenverbindungen<sup>2)</sup> und der in folgender Abhandlung<sup>3)</sup> beschriebenen Versuche bei den Gallensäuren ist es von Interesse, über die Brauchbarkeit dieser drei Methoden zur Dehydrierung von Verbindungen mit einem quaternären Ringkohlenstoffatom genauer orientiert zu sein.

Die ersten positiven Erfahrungen in dieser Beziehung hat man bei der Methode der erschöpfenden Bromierung gewonnen. *A. von Baeyer* und *V. Villiger*<sup>4)</sup> hatten an den Beispielen des Isogeraniolens und des Jonens gezeigt, dass dabei Substituenten am quaternären Kohlenstoffatom, die einen Übergang in den aromatischen Zustand

---

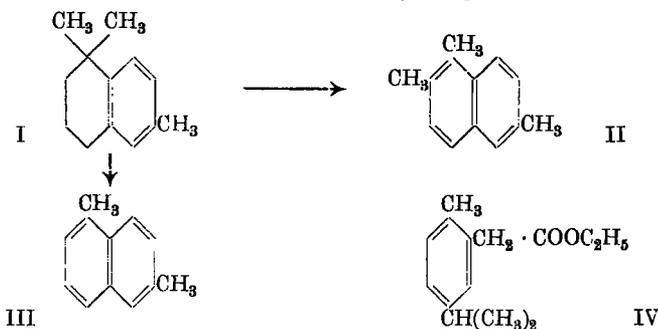
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Untersuch. der Lebensmittel **53**, 208 (1927).

<sup>2)</sup> Vergl. dazu besonders Helv. **5**, 348, 582, 924 (1922); **6**, 682 (1923); **7**, 876 (1924); **9**, 845, 966 (1926).

<sup>3)</sup> Helv. **10**, 920 (1927).

<sup>4)</sup> B. **32**, 2429 (1899).

hindern, an ein benachbartes Ringkohlenstoffatom wandern. So entstand z. B. aus Jonen<sup>1)</sup> (I) 1,2,6-Trimethyl-naphtalin (II):



Die Methode der erschöpfenden Bromierung hat aber bisher keine ausgedehntere Verwendung gefunden und ist für kompliziertere Verbindungen im allgemeinen nicht gut verwendbar.

Die katalytische Dehydrierung scheint, wenigstens nach der Beobachtung von *N. Zelinsky*<sup>2)</sup> bei 1,1-Dimethyl-cyclohexan, durch die Anwesenheit eines quaternären Ringkohlenstoffatoms gehindert zu werden<sup>3)</sup>. Man hat aber auch bei dieser Reaktionsart noch keine ausgedehnteren Erfahrungen gesammelt.

Dagegen wird bei der Dehydrierung durch Schwefel<sup>4)</sup> eine an quaternärem Ringkohlenstoffatom sitzende Alkylgruppe abgespalten, wohl in Form von Alkyl-mercaptan. Die bisherigen Erfahrungen in dieser Richtung stammen jedoch alle von Verbindungen unbekannter Konstitution, so dass es wünschenswert war, auch eine bekannte Verbindung daraufhin zu untersuchen. Das dazu gewählte Jonen lieferte tatsächlich beim Dehydrieren mit Schwefel als einziges Dehydrierungsprodukt 1,6-Dimethylnaphtalin (III), das als disubstituiertes Naphthalinderivat durch Oxydation zur noch unbekanntenen 1,6-Naphtalindicarbonsäure charakterisiert wurde.

Da die Ausbeute am Naphtalinkohlenwasserstoff in diesem Falle etwas unter 10% betrug, also der Grössenordnung nach mit der Ausbeute an Eudalin aus den entsprechenden Sesquiterpenverbindungen

<sup>1)</sup> Es soll vorläufig dahingestellt bleiben, ob dem Jonen die hier benützte Formel mit einem Benzolring zukommt oder ob die Formel von *Tiemann und Krüger*, *B.* **26**, 2727 (1893) mit Verteilung der drei Doppelbindungen auf beide Ringe wirklich zutreffen sollte.

<sup>2)</sup> *B.* **56**, 1716 (1923).

<sup>3)</sup> *A. Madinaveitia*, *Anal. Soc. Españ. fis. y quim.* **20**, 185 (1922), erhielt zwar beim Überleiten von Abietin bei 450° über Kupfer Reten. Es muss dahingestellt bleiben, ob bei höherer Temperatur allgemein die Dehydrierung hindernde Alkylgruppen abgespalten werden. Auf jeden Fall sind aber bei so hoher Temperatur erhaltene Dehydrierungsprodukte nicht immer direkte Abkömmlinge des ursprünglichen Ringsystems (vgl. z. B. *O. Diels und W. Gädke*, *B.* **58**, 1231 (1925) und **60**, 140 (1927).

<sup>4)</sup> Vergl. Anm. 2 auf Seite 915.

übereinstimmt, so bestimmten wir noch die genaue Ausbeute an Naphthalin bei der Dehydrierung des Tetrahydro-naphthalins<sup>1)</sup>, die zu 70% gefunden wurde. Man sieht also auch hier das Zutreffen der ziemlich allgemein bei der Schwefeldehydrierung gemachten Beobachtung, dass nämlich die Ausbeute an Dehydrierungsprodukt bei analogen Verbindungen sinkt, wenn die bei der Dehydrierung zu leistende Umsetzung komplizierter wird.

Im Anschluss daran sei auch über einige Erfahrungen berichtet, die im Zusammenhange mit der Methode des dehydrierenden Abbaus durch Braunstein und Schwefelsäure stehen. Als „dehydrierender Abbau“<sup>2)</sup> wurde die Oxydation hydroaromatischer mono- oder polycyclischer Verbindungen zu Benzol-carbonsäuren bezeichnet, es findet also dabei gleichzeitig Dehydrierung des alicyclischen Ringsystems und Oxydation der Seitenketten oder der nicht dehydrierten Ringe zu Carboxylgruppen statt. Es wurde schon hervorgehoben, dass bei der Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure neben den normalerweise zu erwartenden Benzol-carbonsäuren noch solche gebildet werden, die durch sekundären Eintritt neuer Carboxylgruppen in die primären Abbauprodukte entstanden sein müssen. Auch hier war es erwünscht an einfachen Beispielen einige Erfahrungen zu sammeln. So wurde bei der Oxydation des Menthens mit Braunstein und Schwefelsäure neben der normal zu erwartenden Terephtalsäure auch Benzol-pentacarbonsäure erhalten. Da ferner Trimellithsäure ein für die Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure wichtiges Abbauprodukt ist, wurde ein Benzolderivat mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert, bei dem Trimellithsäure zu erwarten ist. Es wurde so aus 1-Methyl-4-isopropyl-2-essigsäure-äthylester (IV) neben Trimellithsäure keine höhere Benzol-carbonsäure erhalten. Im Einklang damit steht weiter die Beobachtung, dass bei der Oxydation von Trimellithsäure selbst, sogar in Gegenwart von Ameisensäure, keine höhere Benzol-carbonsäure nachgewiesen werden konnte. Die Beobachtungen von *L. Carius*<sup>3)</sup>, dass bei der Oxydation von Benzol oder Benzoesäure mit Braunstein und Schwefelsäure in Gegenwart von Ameisensäure der Eintritt neuer Carboxylgruppen begünstigt wird, können also nicht auf alle Fälle dieser Oxydationsart übertragen werden. Es muss aber dennoch betont werden, worauf schon seinerzeit<sup>4)</sup> hingewiesen wurde, dass die Resultate der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure nur in besonderen Fällen und mit viel Vorsicht für Zwecke der Konstitutionsaufklärung benützt werden dürfen.

<sup>1)</sup> Schon *J. v. Braun* und *G. Kirschbaum*, B. **54**, 609 (1921) haben diese Reaktion ohne Angaben der Ausbeute beschrieben.

<sup>2)</sup> *Helv.* **6**, 1077 (1923).

<sup>3)</sup> *A.* **148**, 50 (1868).

<sup>4)</sup> *Helv.* **6**, 1086 (1923).

### Experimenteller Teil.

#### *Dehydrierung von Jonen mit Schwefel zu 1,6-Dimethyl-naphtalin.*

Das benützte Jonen wurde nach der Vorschrift von *Tiemann* und *Krüger*<sup>1)</sup> hergestellt. Die Ausbeute war etwa 45-proz., der Sdp. lag bei 110—116° (18 mm),  $d_4^{19} = 0,9340$ .

47,7 gr Jonen wurden mit 17,5 gr Schwefel (= 2 Atomen) im Öl-bade von 180—250° mehrere Stunden lang erhitzt bis die Gasentwicklung aufgehört hatte und dann das Reaktionsprodukt direkt im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde dann nochmals über Natrium destilliert und in folgende Anteile getrennt (bei 13 mm): 8,5 gr von 110—120°, 5,8 gr von 120—140° und 1,6 gr Nachlauf bis 155°. Aus allen diesen Fraktionen wurden identische Pikrate gewonnen, woraus durch Lauge der Naphtalinkohlenwasserstoff regeneriert wurde. Er wurde dann nochmals mit der berechneten Menge Pikrinsäure ins Pikrat übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109° schmolz und bei weiterem Umkrystallisieren den Smp. nicht mehr änderte.

4,140 mgr Subst. gaben 8,478 mgr CO<sub>2</sub> und 1,57 mgr H<sub>2</sub>O

3,064 mgr Subst. gaben 0,304 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 721 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 56,10	H 3,92	N 10,90%
	Gef. „ 55,88	„ 4,26	„ 11,12%

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff sott bei etwa 130° (13 mm). Die Ausbeute betrug etwas weniger als 10%.

#### *Oxydation des 1,6-Dimethyl-naphtalins mit Kaliumferricyanid.*

Gearbeitet wurde nach der Vorschrift, die *Weissgerber* und *Kruber*<sup>2)</sup> für einen analogen Fall gegeben haben. 3 gr des oben gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurden in einem Rundkolben von 2 l unter kräftigem Rühren mit der Turbine am Rückflusskühler mit einer Lösung von 190 gr Kaliumferricyanid und 32 gr Kaliumhydroxyd in 750 cm<sup>3</sup> Wasser 24 Stunden auf 80° erwärmt. Man setzte hierauf nochmals 60 gr Kaliumferricyanid und 11 gr Kaliumhydroxyd zu und erwärmte unter den gleichen Bedingungen wieder 24 Stunden. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther versetzt, von ausgeschiedenem anorganischen Salz abfiltriert, die ätherische Lösung, die 2 gr des unveränderten Kohlenwasserstoffs enthält, wurde abgetrennt und die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Man erhält so 0,2 gr unreiner Dicarbonsäure, welche nach dem Umkrystallisieren bei etwa 305° unter starker Zersetzung schmilzt, nachdem sie schon bei etwa 290° zu sintern begann<sup>3)</sup>.

3,775 mgr Subst. gaben 9,168 mgr CO<sub>2</sub> und 1,43 mgr H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 66,67	H 3,71%
	Gef. „ 66,27	„ 4,23%

<sup>1)</sup> B. 26, 2693 (1893).

<sup>2)</sup> B. 52, 352 (1919).

<sup>3)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch den Druckfehler in *Helv.* 9, 976 (1926) korrigieren, wo ein Smp. von 315° angegeben ist.

*Dehydrierung von Tetrahydro-naphtalin mit Schwefel.*

Das benützte Handelspräparat zeigte  $d_4^{24} = 0,9658$ . Es wurden davon 44 gr mit 21,6 gr Schwefel (= 2 Atomen) in der üblichen Weise dehydriert. Nach beendigter Reaktion löste sich der 43 gr betragende krystallinisch erstarrte Kolbeninhalt vollständig in Äther, es war also aller Schwefel verbraucht. Durch Wasserdampfdestillation konnten daraus 27 gr reines Naphtalin gewonnen werden, entsprechend einer etwa 70-proz. Ausbeute. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation war schmierig und wurde nicht weiter untersucht.

*Oxydation von Menthen mit Braunstein<sup>1)</sup> und Schwefelsäure.*

Es wurden verschiedene Versuche ausgeführt, wobei es sich herausstellte, dass für eine möglichst gute Ausbeute an Benzol-carbonsäuren eine etwa 18-stündige Dauer des Versuches besonders günstig ist. Länger fortgesetztes Oxydieren führt zu teilweise vollständiger Zerstörung der gebildeten Produkte.

20 gr Menthen (bezogen von der Firma *Poulenc Frères*, Paris) wurden mit einem Gemisch von 500 gr konz. Schwefelsäure und 600 cm<sup>3</sup> Wasser und 350 gr Braunstein 18 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf konnten dann noch 2 gr Kohlenwasserstoff regeneriert werden. Der Braunstein wurde abfiltriert und das Filtrat mit Äther erschöpfend extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde über das Silbersalz in den Methylester übergeführt. Das erhaltene Estergemisch (= 1,5 gr) wurde mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach reiner Benzol-pentacarbonsäure-methylester von Smp. und Mischprobe 147—148° erhalten wurde.

Der oben abfiltrierte Braunstein wurde mit Natronlauge digeriert und die darin gelöste Säure nach dem Ansäuern mit Salzsäure abfiltriert und über das Silbersalz verestert, wobei 1,5 gr Methylester erhalten wurden, der prächtig krystallisiert und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 140° schmilzt. Nach der Mischprobe liegt hier Terephtalsäure-methylester vor.

*Oxydation von 1-Methyl-4-isopropyl-2-essigsäure-äthylester und von Trimellithsäure mit Braunstein und Schwefelsäure.*

20 gr des Esters wurden in der üblichen Weise oxydiert und die schwefelsaure Lösung der Oxydationsprodukte mit Äther erschöpfend ausgezogen. Beim Aufnehmen des Extraktes in wenig Wasser scheiden sich bald 2,5 gr konzentrisch angeordneter Krystalle ab, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol-Gemisch nach Smp.

<sup>1)</sup> Für einen guten Verlauf der Oxydationen ist es wichtig einen Braunstein zu verwenden, der sich nicht zu rasch, aber auch nicht zu langsam in der Säure auflöst. Zu den ersteren Sorten gehört der gefällte Braunstein (vergl. *Treadwell*, *Analyt. Chemie*, Bd. II, 526 (1917), zu den letzteren feingemahlener natürlicher Braunstein, der dunkelbraun gefärbt ist. Am geeignetsten sind sattbraun gefärbte Proben.

und Mischprobe 224—25° als reine Trimellithsäure erwiesen. Die Mutterlauge der Trimellithsäure wurde über die Silbersalze in den Methyl-ester verwandelt und dann fraktioniert destilliert. Es wurde dabei jedoch nur der Methyl-ester der Trimellithsäure beobachtet. Das bei 146—152° (1 mm) siedende Produkt bleibt flüssig und lieferte bei der Verseifung durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr 2,3 gr reiner Trimellithsäure.

In gleicher Weise wurde auch Trimellithsäure mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert, und zwar in Gegenwart der gleichen Gewichtsmenge Ameisensäure, und dann wie oben aufgearbeitet. Auch hier konnte neben geringen Mengen unveränderten Ausgangsprodukts keine höhere Benzol-carbonsäure nachgewiesen werden.

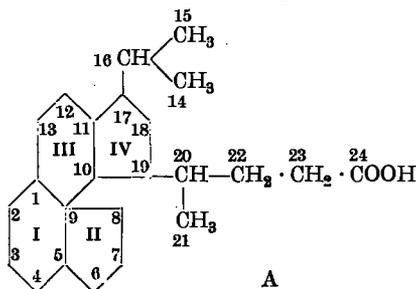
Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

### Zur Kenntnis der Gallensäuren

von L. Ruzicka und E. A. Rudolph.

(1. XI. 27.)

Durch die letzten Untersuchungen von *H. Wieland*, *O. Schlichting* und *R. Jacobi*<sup>1)</sup> konnte mit gewisser Wahrscheinlichkeit für die Gallensäuren das Kohlenstoffgerüst entsprechend der Formel A aufgestellt werden. Auf Grund der zahlreichen schönen und mühsamen Arbeiten von *Wieland* und *Windaus* kann man folgende Punkte in dieser Formel



als ziemlich sicherstehend<sup>2)</sup> betrachten: 1. die Gliederzahl der vier Ringe; 2. die Art der Aneinanderkettung der Ringe I, II und III; 3. der Bau der Seitenkette, die mit dem Kohlenstoffatom 20 beginnt; 4. die Bindung dieser Seitenkette an einem der Ringkohlenstoffatome 17, 18 oder 19; 5. neben dem Bindungsort dieser Seitenkette muss sich eine Methylengruppe als Ringglied befinden; 6. als Bindungsort für die noch nicht aufgeklärten drei Kohlenstoffatome (oben 14, 15 und 16

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **161**, 80 (1926)

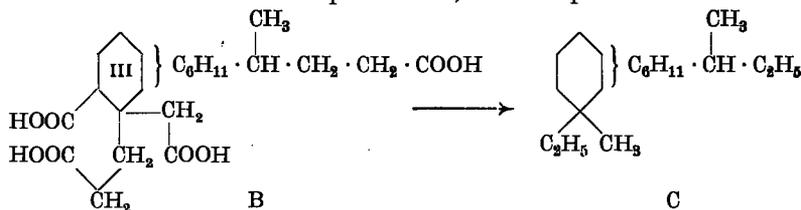
<sup>2)</sup> Die relative Sicherheit der einzelnen Punkte ist verschieden.

vorläufig als Isopropylgruppe formuliert) kommt nur der Ring IV in Betracht; 7. die Verbindung des Ringes III mit dem Ringe IV im Sinne der obigen Formel ist zwar recht wahrscheinlich, aber doch noch nicht einwandfrei bewiesen. Es kommen jedenfalls für die Verknüpfung nur die Atome 10 und 11 des Ringes III in Betracht.

Die kleine Untersuchung, über die hier berichtet werden soll, wurde vor einigen Jahren ausgeführt<sup>1)</sup>, wo man über die Gliederzahl des Ringes IV noch nicht orientiert war und auch über die Art der Verknüpfung desselben mit dem Ringe III weniger Anhaltspunkte hatte als nach den neuesten Resultaten *Wieland's*. Der Zweck unserer Arbeit war, mit Hilfe von Dehydrierungsoperationen womöglich einen Einblick in diesen zwei Richtungen zu erzielen.

Man hat schon wiederholt Verbindungen der Cholesterin- und der Gallensäurereihe, die noch das ganze Kohlenstoffgerüst unverändert aufweisen, der Dehydrierung unterworfen, ohne dabei jedoch einen wichtigen Erfolg erzielen zu können. Diese Versuche sind meistens negativ geblieben<sup>2)</sup>; aber auch vereinzelte positive Ergebnisse erlaubten keine sicheren Schlussfolgerungen für die Konstitution. So kann die Entstehung von Chrysen, die beim Dehydrieren des Cholesterins mit Palladium-kohle von *O. Diels* und *W. Gädke*<sup>3)</sup> beobachtet wurde, mit den Abbauresultaten absolut nicht in Einklang gebracht werden. Auch der Wert des von *H. Fischer* und *A. Treibs*<sup>4)</sup> geführten Nachweises von Naphtalin bei der Hitzedrahtzersetzung von Cholesterin, Cholsäure und dem aus Cholesterin gewonnenen  $C_{19}H_{28}$  bleibt unsicher, da eine Verbindung mit aufgespaltenem Ring I, wenn auch in kleiner Menge, gleichfalls Naphtalin ergab.

Ein Teil unserer Versuche erstreckt sich auf die Anwendung der Methode des dehydrierenden Abbaus mit Braunstein und Schwefelsäure<sup>5)</sup>. Es war dabei natürlich nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen ein Resultat zu erwarten, nämlich wenn aus Ring IV ein Oxydationsprodukt gebildet worden wäre, das sich nicht auch aus den schon aufgeklärten Ringen hätte bilden können. Bei der Oxydation des Cholatriensäure-äthylesters entstand Benzol-pentacarbonsäure und aus Cholesterin konnte Mellophansäure, Benzol-pentacarbonsäure und



<sup>1)</sup> Vergl. *Rudolph*, Diss. Zürich, E. T. H. 1925.

<sup>2)</sup> *Schrötter* und Mitarbeiter, M. 24, 220 (1903); 29, 245, 395, 749 (1908); *Hansen*, Z. physiol. Ch. 82, 326 (1912); *Diels* und *Gädke*, B. 58, 1231 (1925); 60, 140 (1927).

<sup>3)</sup> Vergl. Anm. 2.

<sup>4)</sup> A. 446, 244 (1926).

<sup>5)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung, Helv. 10, 915 (1927).

Benzol-hexacarbonsäure erhalten werden. Diese Abbauprodukte sind nun für irgend eine Schlussfolgerung über die Konstitution der Ausgangsstoffe wertlos.

Einem anderen Versuch lag folgende Überlegung zugrunde. Wenn man ein geeignetes Derivat der Gallensäuren mit geöffneten Ringen I und II der Dehydrierung unterziehen würde, so war dabei ein substituierter Naphthalinkohlenwasserstoff zu erwarten für den Fall, wenn der Ring IV als Sechsring an den Ring III in Orthokondensation gebunden wäre. Als Ausgangskörper für einen solchen Versuch kam die Choloidansäure (Formel B) in Betracht, die zunächst durch Natronkalkdestillation decarboxyliert werden musste.

Die Natronkalkdestillation der Choloidansäure ist in der Literatur schon zweimal beschrieben. *Panzer*<sup>1)</sup> isolierte dabei einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. ca. 220—230°, dem er auf Grund der Analyse und des Molekulargewichtes die Formel  $C_{11}H_{16}$  beilegte und ihn als homologen Benzolkohlenwasserstoff betrachtete. *Borsche*<sup>2)</sup> erwähnt unter ähnlichen Bedingungen einen Kohlenwasserstoff der ungefähren Zusammensetzung  $C_{19}H_{32}$  erhalten zu haben. Wenn man bedenkt, dass sich durch Decarboxylierung der Choloidansäure ein gesättigter Kohlenwasserstoff  $C_{19}H_{36}$  ableitet (Formel C), so müsste im Körper  $C_{19}H_{32}$  ein Derivat desselben mit zwei Doppelbindungen vorliegen.

Wir fanden, dass bei der Natronkalkdestillation der Choloidansäure ein Gemisch von stark ungesättigten Kohlenwasserstoffen gebildet wird, das von ca. 100° (720 mm) bis gegen 200° (12 mm) destilliert. Zur Orientierung wurden davon drei Fraktionen näher untersucht und insbesondere auf Grund der Molekularrefraktion die Zahl der Ringe und Doppelbindungen bestimmt, worüber folgende kleine Tabelle orientieren soll:

Sdp.	Ungefähre Formel	Anzahl der Ringe	Anzahl der Doppelbindungen
170--180°(730)	$C_{11}H_{16}$	1—2	3—2
125—135° (12)	$C_{15}H_{20}$	2	4
170--180° (12)	$C_{19}H_{26}$	2	4—5

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass diese Kohlenwasserstoffe keine Pikrate bilden, wurden sie, sowie auch die anderen Zwischenfraktionen der Dehydrierung unterzogen. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass bei diesen Kohlenwasserstoffen wohl ein quaternäres Ringkohlenstoffatom vorliegen kann (vergl. Formel C), kam als dehydrierendes Agens nur Schwefel in Betracht<sup>3)</sup>. Die Menge des Schwefels

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **40**, 192 (1906).

<sup>2)</sup> Erwähnt in einem Artikel von *W. Borsche* in *Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden*, Abt. I, Teil 6, Heft 1, Seite 261.

<sup>3)</sup> Vergl. *Helv.* **10**, 915 (1927).

wurde entsprechend der Molekularrefraktion genommen; es konnte aber nach der Dehydrierung in keinem Falle ein Pikrat isoliert werden. Man kann auf Grund der zahlreichen Erfahrungen bei der Dehydrierung mit Schwefel wohl mit einiger Sicherheit behaupten, dass so stark ungesättigte Verbindungen Naphtalinkohlenwasserstoffe hätten liefern müssen, wenn in denselben ein hydriertes Naphtalingerüst enthalten wäre.

Dieser Befund steht im Einklang mit den Eingangs geschilderten Resultaten von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi* und ist als weitere Bestätigung dafür zu betrachten, dass der Ring IV kein an den Ring II direkt angegliederter Sechsering sein kann. Gerade auf diesem Gebiete sind übereinstimmende Resultate, die durch verschiedenartige Untersuchungsmethoden erzielt wurden, besonders erwünscht, da man oft beobachtet hat, „dass an dem grossen Komplex des Gallensäuremoleküls die typischen Gruppenreaktionen häufig schwierig und regelwidrig verlaufen“<sup>1)</sup>. Dies bedingt auch wohl, dass man vorläufig über verschiedene Einzelheiten des Formelschemas (A) der Gallensäuren im Unsicheren bleiben muss.

### Experimenteller Teil.

#### *Natronkalkdestillation der Choloidansäure.*

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wurde zunächst Desoxycholsäure nach der Vorschrift von *Wieland* und *Kulenkampff*<sup>2)</sup> in Desoxybiliansäure verwandelt und dann diese weiter nach *Wieland*<sup>3)</sup> zu Choloidansäure oxydiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde dieselbe entsprechend den Originalangaben in Form prächtiger Nadelchen erhalten, die bei etwa 288° zu sintern beginnen und bei etwa 306° unter Zersetzung schmelzen. Die Elementaranalyse der Säure ergab richtige Werte. Zur Natronkalkdestillation wurde die Säure ins Bariumsalz verwandelt.

Da Vorversuche ergeben hatten, dass das Bariumsalz der Choloidansäure in Wasser sehr leicht löslich ist (in kaltem leichter wie in heissem), konnte das Bariumsalz durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid nicht rein erhalten werden. Vielmehr wurde zur Darstellung des Salzes die Säure direkt mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd auf der Maschine so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten war.

Die Lösung wurde in offener Schale eingetrocknet, wobei sich das Bariumsalz als prächtig strahlig-krystalline, seidenglänzende Krystallmasse ausschied. Aus 500 gr Desoxycholsäure wurden insgesamt 312 gr choloidansaures Barium erhalten (etwa 30% der Theorie).

<sup>1)</sup> Seite 82 der zitierten Abhandlung von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*.

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **108**, 300 (1919).

<sup>3)</sup> Z. physiol. Ch. **108**, 306 (1919).

Das Bariumsalz wurde vor seiner Verwendung im Vakuum bei 150° scharf getrocknet. Zur Zersetzung wurde ein geräumiger Kupferkolben verwendet, welcher in einem Sandbad erhitzt wurde. Als Vorlage diente ein Destillierkolben und daran anschliessend zwei mit Kohlendioxyd-Äther gekühlte Vorlagen.

Je 30 gr Bariumcholidanat wurden mit 70 gr ebenfalls scharf getrocknetem Natronkalk verrieben und bei 12 mm Druck erhitzt. Die Reaktion setzte bei etwa 300° ein. Zuerst gingen in der Hauptsache leicht flüchtige Dämpfe über, welche sich in den stark gekühlten Vorlagen neben ziemlich viel Wasser kondensierten. Gegen Ende der Reaktion traten starke Zersetzungsnebel auf und es destillierte ein ziemlich dickflüssiges, z. T. schmieriges Produkt über. Insgesamt wurde aus der erwähnten Menge des Bariumsalzes etwa 50 gr Destillat erhalten. An einem Arbeitstage konnten nur zwei solcher Zersetzungen vorgenommen werden. Die vereinigten Destillate wurden in Pentan aufgenommen, durch Schütteln mit Natronlauge von geringen Mengen saurer Anteile befreit, dann mit Semicarbazidlösung stehen gelassen, wobei sich jedoch kein Semicarbazon bildet (das Öl bleibt danach stickstofffrei) und schliesslich die wieder in Pentan aufgenommene Substanz mit Calciumchlorid getrocknet. Nach einmaliger Destillation über Natrium war das Kohlenwasserstoffgemisch sauerstofffrei. Die so zunächst erhaltenen 25 gr vom Sdp. ca. 100° (720 mm) bis über 200° (12 mm) wurden einer wiederholten fraktionierten Destillation unterzogen und schliesslich folgende Fraktionen abgetrennt:

720 mm	1) 100—170° 0,7 gr	12 mm	8) 135—145° 0,4 gr
	2) 170—180° 2,2 gr		9) 145—155° 1,2 gr
	3) 180—220° 1,5 gr		10) 155—170° 1,4 gr
12 mm	4) 80—100° 1,1 gr		11) 170—180° 1,7 gr
	5) 100—115° 2,2 gr	1 mm	12) 130—150° 1,0 gr
	6) 115—125° 0,7 gr		13) 150—160° 1,8 gr
	7) 125—135° 1,2 gr		14) Rest 0,4 gr
			<hr/>
			Total 17,5 gr

Nunmehr wurden Fraktion 2, 7 und 11 analysiert.

Fraktion 2 0,1108 gr Subst. gaben 0,3603 gr CO<sub>2</sub> und 0,1078 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 89,2 H 10,8%  
Gef. „ 88,76 „ 10,89%

$d_4^{20} = 0,8792$ ;  $n_D^{20} = 1,4968$ ;  $M_D$  Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>  $\sqrt{2} = 47,67$ , für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>  $\sqrt{3} = 49,40$   
Gef. = 49,21.

Die Molekularrefraktion liesse auf einen in der Hauptsache monocyclischen Kohlenwasserstoff schliessen. Um zu prüfen, ob den tief-siedenden Fraktionen nicht doch ein hydrierter Naphtalinkohlenwasserstoff beigemischt sei, wurden die vereinigten Fraktionen 1—3 (3,9 gr) mit 1,65 gr Schwefel dehydriert, nachdem man sich vorher überzeugt hatte, dass diese Fraktionen mit alkoholischer Pikrinsäure direkt kein

Pikrat lieferten. Auch aus dem Dehydrierungsprodukt konnte keine Spur eines Pikrats isoliert werden.

Die Fraktionen 4 und 5 wurden ebenfalls entsprechend dem obigen Ansatz, d. h. mit 2 Atom. Schwefel, dehydriert. Auch hier gab das Dehydrierungsprodukt keine Spur eines Pikrats, sondern färbte sich nur tief orange beim Versetzen mit Pikrinsäurelösung.

Fraktion 7    0,0818 gr Subst. gaben 0,2683 gr CO<sub>2</sub> und 0,0741 gr H<sub>2</sub>O  
                   0,1023 gr Subst. gaben 0,3358 gr CO<sub>2</sub> und 0,0919 gr H<sub>2</sub>O  
                   C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>    Ber. C 90,00            H 10,00%  
                                   Gef. „ 89,48; 89,55    „ 10,14; 10,05%

$$d_4^{21} = 0,9441; \quad n_D^{21} = 1,5373; \quad M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{20} \overline{4} = 65,20, \text{ Gef.} = 66,2$$

Entsprechend der anscheinend stark ungesättigten Natur dieses bicyclischen Kohlenwasserstoffes wurden die Fraktionen 6—9 mit einem Atom Schwefel dehydriert. Es schien sich dabei dem Geruch nach neben Schwefelwasserstoff Merkaptan zu entwickeln, welches aber nicht genau nachgewiesen wurde. Nach einmaliger Destillation des Rohproduktes über Natrium wurde das dehydrierte Öl mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wobei wiederum eine tief orange Färbung eintrat, ohne dass sich die Bildung eines Pikrates hätte beobachten lassen.

Fraktion 11    0,0730 gr Subst. gaben 0,2419 gr CO<sub>2</sub> und 0,0678 gr H<sub>2</sub>O  
                   C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>    Ber. C 89,8        H 10,2%  
                                   Gef. „ 90,33        „ 10,39%

$$d_4^{22} = 0,9707; \quad n_D^{22} = 1,5558; \quad M_D \text{ Ber. für } C_{19}H_{26} \overline{4} = 83,67, \text{ für } C_{19}H_{26} \overline{5} = 85,40$$

Gef. = 84,72.

Die Daten stimmen also auf einen vier- bis fünffach ungesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoff. Er wurde zunächst mit einem Atom Schwefel dehydriert, nachdem man sich überzeugt hatte, dass das Öl direkt kein Pikrat lieferte. Auch aus den hieraus resultierenden Dehydrierungsprodukten konnte kein Pikrat erhalten werden.

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

## Das Phenylhydroxylamin-derivat der Isatin-7-carbonsäure

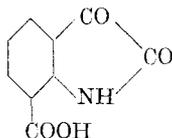
von **H. Rupe** und **Gustav A. Guggenbühl**.

(3. XI. 27.)

*Rupe, Stoecklin* und *Apotheker*<sup>1)</sup> untersuchten kürzlich die Kondensation des Isatins mit Phenylhydroxylamin.

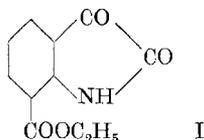
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war: durch Kondensation von Isatin-7-carbonsäure mit Phenylhydroxylamin den Einfluss der Carboxylgruppe zu untersuchen.

Isatin-7-carbonsäure.



erhielten wir nach der Methode von *Sandmeyer*<sup>2)</sup> aus Anthranilsäure, Chloralhydrat und *Raschig*'scher Hydroxylaminlösung als gelbbraunes Krystallpulver vom Smp. 235°. Die Säure zeigt alle typischen Reaktionen des Isatins. Sie unterscheidet sich jedoch von ihm in ihrem Verhalten gegen Alkalien. Während Isatin in alkalischer Lösung zu farbloser Isatinsäure aufgespalten wird, löst sich Isatin-7-carbonsäure mit braungelber Farbe in Alkalien, und selbst beim längeren Erwärmen der alkalischen Lösung tritt nur leichte Aufhellung ein. In organischen Lösungsmitteln ist die Säure schwer löslich. In heisser, wässriger Kaliumacetatlösung ist sie leicht löslich unter Bildung eines Kaliumsalzes.

Isatin-7-carbonsäure-äthylester und -Methylester.



Isatin-7-carbonsäure lässt sich wie die isomere Isatin-4-carbonsäure<sup>3)</sup> nur schwer verestern. Das Verfahren von *E. Fischer*<sup>4)</sup> eignet sich sehr gut zur Darstellung grösserer Mengen von Ester. Man erhitzt mit Alkohol und ca. 2-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 120 bis 140°.

<sup>1)</sup> Diss. *Stoecklin*, Basel 1923, Helv. **7**, 557, (1924); *Rupe* und *Apotheker*, Helv. **9**, 1049 (1926).

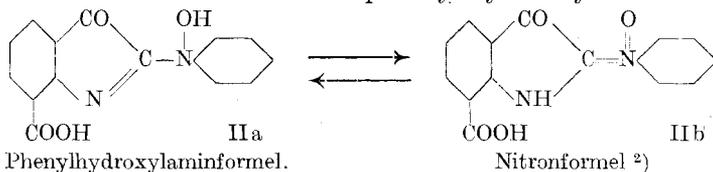
<sup>2)</sup> *Sandmeyer*, Helv. **2**, 234 (1919).

<sup>3)</sup> *Julius v. Braun* und *Georg Hahn*, B. **56**, 2343 (1923).

<sup>4)</sup> *Emil Fischer*, B. **28**, 3252 (1895).

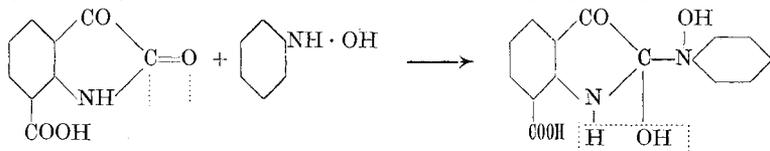
Besonders ist noch hinzuweisen auf eine interessante Tatsache bei der Darstellung des Silbersalzes der Isatin-carbonsäure. Obwohl *Baeyer*<sup>1)</sup> beim Behandeln von Isatin mit Silbernitrat in neutraler Lösung das Silbersalz der Lactinform des Isatins erhielt, und bei darauffolgendem Behandeln mit Methyljodid den entsprechenden Äther, gelang uns auf diesem Wege nur die Veresterung der Carboxylgruppe.

Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin.



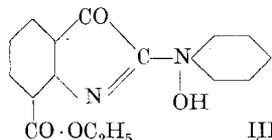
Die Kondensation berechneter Mengen von Isatin-7-carbonsäure und Phenylhydroxylamin geht sehr leicht vor sich. Das reinste Produkt erhielten wir bei der Verwendung von Alkohol als Kondensationsmittel.

Dass ein Zwischenprodukt entsteht, wird durch folgende Beobachtung wahrscheinlich. Versetzten wir Isatin-7-carbonsäure mit soviel Alkohol, dass auch in der Siedehitze nicht alles sich löste und gaben darauf die berechnete Menge Phenylhydroxylamin zu, so ging sofort alle Säure mit dunkelroter Farbe in Lösung. Beim weiteren Erwärmen hellte sich die Lösung nach kurzer Zeit auf, wobei sich gelbe Nadeln ausschieden. Wahrscheinlich besteht das leider nicht isolierbare Zwischenprodukt<sup>3)</sup> aus einer Addition des Phenylhydroxylamins an die



Lactamform der Isatin-carbonsäure, aus diesem entsteht dann durch Wasserabspaltung das Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin.

Isatin-7-carbonsäure-äthylester und -Methylester-phenylhydroxylamin.



entstehen auf dieselbe Weise und unter denselben Erscheinungen durch Kondensation der Ester mit Phenylhydroxylamin.

<sup>1)</sup> *Baeyer*, B. **15**, 2093 (1882).

<sup>2)</sup> Sehr wahrscheinlich muss den gefärbten Kondensationsprodukten die Nitronformel zuerteilt werden, weil sonst die Farblosigkeit der Reduktionsprodukte gar nicht zu erklären wäre. *Helv.* **7**, 558 (1924); *H. Rupe* und *G. Guggenbühl*, *Helv.* **8**, 358 (1925).

<sup>3)</sup> *H. Rupe* und *E. Stoecklin*, *Helv.* **7**, 557 (1924).

Alle drei Phenylhydroxylamin-Derivate geben keine Indopheninreaktion mehr, und sind in Alkali nur unter Spaltung löslich. Die Esterderivate sind in kalter, verdünnter Sodalösung unlöslich und werden dadurch erst beim Erwärmen oder langen Stehen aufgespalten.

Beim Erwärmen der Phenylhydroxylaminkörper mit verdünnter Natronlauge tritt sofort eine purpurrote Färbung auf, die bald wieder verschwindet. Bei der Spaltung von Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin entstehen:

Isatin-7-carbonsäure und  
Azoxybenzol.

Analog entstehen bei der Spaltung von Isatin-7-carbonsäuremethylester-phenylhydroxylamin:

Isatin-7-carbonsäuremethylester und  
Azoxybenzol.

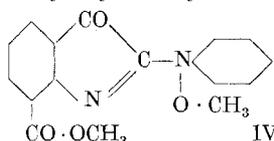
Die leichte Spaltbarkeit spricht dafür, dass die Körper in der Nitronformel reagieren, was dann nachher an einem andern Phenylhydroxylaminderivat gezeigt werden soll. Zu bemerken ist noch, dass bei der Spaltung mit Sodalösung keine intermediäre Rotfärbung eintritt, obwohl dieselben Spaltprodukte entstehen. Diese Spaltungen verlaufen völlig analog der des Isatin-phenylhydroxylamins<sup>1)</sup>.

Auch durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure lassen sich die Phenylhydroxylamin-Derivate aufspalten. Spaltprodukte sind: Isatin-7-carbonsäure und Anilin.

Die Bildung des Anilins ist wahrscheinlich durch eine Auto-Reduktion und Oxydation des Phenylhydroxylamins zu erklären.

Bei vorsichtiger Methylierung mit Dimethylsulfat treten zwei Methylgruppen ein, und es entsteht der

Methyläther des Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamins:



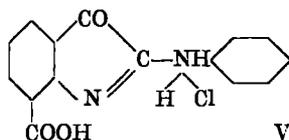
Im Gegensatz zu den andern Phenylhydroxylaminkörpern ist diese Verbindung in kalter Natronlauge unlöslich. Spaltung tritt erst bei längerem Erwärmen der alkalischen Lösung ein. Der Körper leitet sich folglich von der Phenylhydroxylaminformel ab.

Trotz wiederholter Versuche gelang es uns nie, ein Benzoylderivat des Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamins zu erhalten. Auch beim Bromieren erhielten wir entweder das Ausgangsmaterial unverändert zurück, oder braune Schmierer, aus denen nichts Einheitliches isoliert werden konnte, je nachdem wir mit berechneten Brommengen oder mit einem Bromüberschuss arbeiteten.

<sup>1)</sup> *Stoeklin, Helv. 7, 557 (1924).*

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin mit Eisessig und Zinkstaub unter Luftabschluss tritt Entfärbung ein. Aus dem Filtrat fällt mit Wasser das Zinksalz des Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilids  $C_{30}H_{18}O_6N_4Zn$  aus.

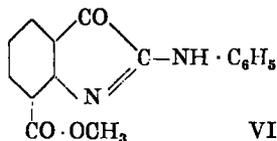
Die Isatin-7-carbonsäure zeigt sich hier als relativ starke Säure, diese Zinksalzbildung steht ganz im Einklang mit der Löslichkeit der Säure in Kaliumacetatlösung. Aus dem Zinksalz lässt sich mit konz. Salzsäure das Chlorhydrat gewinnen.



Dieser Körper zeigt ausgesprochen amphoteren Charakter. So lässt sich das Chlorhydrat in Soda lösen und durch Salzsäure wieder ausfällen.

Besonders wichtig ist, dass bei der Spaltung mit Natronlauge Isatin-7-carbonsäure und Anilin entstehen. Die gleiche Spaltung wird auch durch Ferrichlorid bewirkt. Die Annahme eines Anilides steht im Widerspruch zu dem von *Pummerer*<sup>1)</sup> beschriebenen Isatin- $\alpha$ -anilid, das in zwei isomeren, gefärbten Formen besteht, einer blauen Lactimform und einer gelbbraunen Lactamform. Das von uns dargestellte Lactimanilid ist jedoch farblos. Die Spaltprodukte mit Natronlauge sprechen aber dafür, dass hier ein Anilid vorliegt, es handelt sich also nicht etwa um ein Hydrierungsprodukt des Indolringes, so dass für die gefärbten Körper von *Pummerer* wohl eine andere Formulierung gesucht werden muss<sup>2)</sup>.

Beim Reduzieren von Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamin erhielten wir direkt Isatin-7-carbonsäure-methylester- $\alpha$ -anilid resp. sein Chlorhydrat in weissen Krystallen.



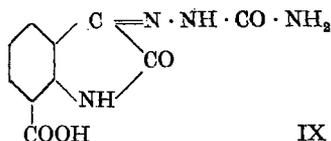
### Ketoderivate der Isatin-7-carbonsäure.

Bei der Einwirkung von Ketoreagentien auf Isatin-7-carbonsäure entstehen schön gefärbte, gut kristallisierte Verbindungen, aber auch bei der Anwendung eines Überschusses von Semicarbazid, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin tritt nur mit einer Ketogruppe Kondensation ein.

<sup>1)</sup> *Pummerer*, B. **42**, 4269 (1909); **43**, 1376 (1910); **44**, 338, 810 (1911).

<sup>2)</sup> *Rupe und Apotheker*, Helv. **9**, 1053 (1926).

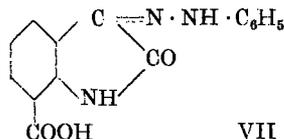
Mit Semicarbazid entsteht:



Isatin-7-carbonsäure- $\beta$ -semicarbazon <sup>1)</sup>

IX

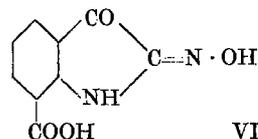
Mit Phenylhydrazin:



Isatin-7-carbonsäure- $\beta$ -phenylhydrazon

VII

Mit Hydroxylamin:



Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -oxim

VIII

Die Ketoderivate des Esters sind heller gefärbt als die der Säure. Auch hier wird nur mit einer Ketogruppe kondensiert.

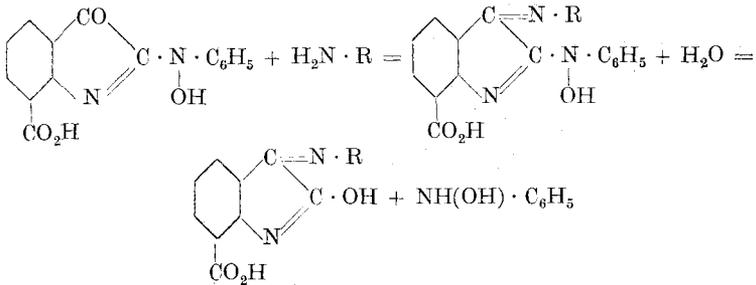
### Verdrängungsreaktionen.

Behandelt man das Phenylhydroxylamin-derivat der Isatincarbon-säure mit Ketoreagentien, so erhält man, unter vollständiger Verdrängung des Phenylhydroxylaminrestes die Abkömmlinge der Isatin-carbonsäure selbst. Die Verbindung verhält sich also genau so wie das Phenylhydroxylamin-derivat des Isatins und dessen Anilid<sup>2)</sup>. Nur eine wichtige Ausnahme wurde hier gefunden: Semicarbazid vermag den Phenylhydroxylaminrest in dem Säurederivat nicht zu verdrängen, es reagiert in diesem Falle überhaupt nicht, im Gegensatz zu den eben erwähnten früheren Ergebnissen. Auch die Ester der Säure lassen sich mit Semicarbazid nicht umsetzen.

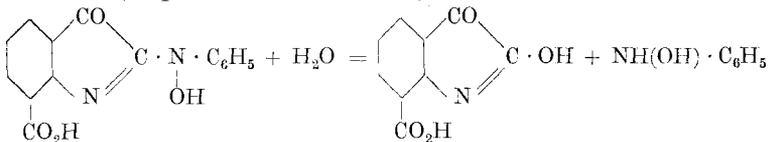
Was nun diese eigentümliche Verdrängungsreaktion betrifft, so nehmen wir an, dass zunächst die freie  $\beta$ -Ketogruppe des Isatinringes in Reaktion tritt und dass dadurch die Haftung des Phenylhydroxylamins (resp. des Nitrosobenzolrestes in der Nitronformel) so geschwächt wird, dass es durch Hydrolyse vollkommen abgespalten wird:

<sup>1)</sup> Die Konstitution dieser Körper wurde nicht besonders festgestellt, die hier gegebenen Formeln sind analog denjenigen, welche für die Derivate des Isatins selbst ermittelt worden sind.

<sup>2)</sup> Helv. 7, 558 (1924); 9, 1050 (1926).



Wir glauben nicht, dass zuerst der Hydroxylaminrest verdrängt wird und dann erst die  $\beta$ -Ketogruppe reagiert, weil sich ein derartiger Vorgang nur schwierig formulieren liesse, es wäre denn, dass man ihn als die Folge einer hydrolytischen Spaltung auffassen würde, so dass zuerst Isatin (resp. Isatincarbonsäure) entstände:



Aber da mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung gearbeitet wurde, so ist kaum anzunehmen, dass dadurch schon jene Spaltung herbeigeführt wird. Weshalb in diesem einen Falle eine Verdrängung mit Semicarbazid nicht eintritt, dafür haben wir keine Erklärung.

#### Verdrängungsreaktionen an $\alpha$ -Aniliden.

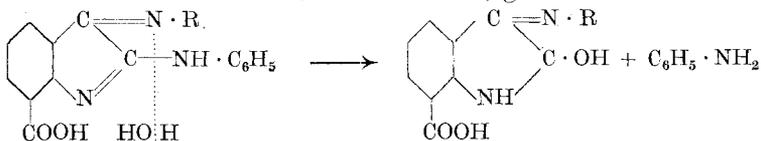
Auch mit den Reduktionsprodukten liessen sich analoge Verdrängungsreaktionen ausführen. Die Umsetzungen mit den Aniliden waren um so interessanter, als sich auch zeitlich die Reaktion verfolgen liess. Wurde nämlich zur farblosen Lösung des Anilids das Keto-reagens zugegeben, so trat allmählich ein Farbumschlag nach Gelb oder Orange ein.

Aus Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid und Hydroxylamin entstanden Isatincarbonsäure- $\alpha$ -oxim (und Anilin).

Mit Phenylhydrazin entstand Isatincarbonsäure- $\beta$ -phenylhydrazon (und Anilin) und mit Semicarbazid: Isatincarbonsäure- $\beta$ -semicarbazon (und Anilin).

Ebenso bildeten sich aus dem Methylester der Isatincarbonsäure unter Anilin-Verdrängung die entsprechenden Derivate.

Die Verdrängung dürfte hier wohl ebenso verlaufen wie bei den Phenylhydroxylaminkörpern, nur dass hier neben dem Ketoderivat der Isatincarbonsäure direkt Anilin entsteht, gemäss der Formulierung:



Besonders hervorzuheben ist, dass auch Semicarbazid und Isatin-carbonsäure-anilid unter Verdrängung von Anilin reagieren.

### Experimenteller Teil.

#### *Isatin-7-carbonsäure-äthylester* (Formel I).

7 gr Isatin-7-carbonsäure<sup>1)</sup> wurden mit 40 gr abs. Äthylalkohol, der 2,5% konz. Schwefelsäure enthielt, zu einer Paste verrieben und in einem Bombenrohr eingeschmolzen. Da nur ein kleiner Teil der Säure gelöst wurde, erhitze man, um alle Säure zur Reaktion zu bringen, 6 bis 8 Stunden im Schüttelofen auf 120 bis 135°. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt auf eiskalte Natriumbicarbonatlösung gegossen, wobei sich gelbbraune Flocken ausschieden, und die unveresterte Säure in Lösung ging. Durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol erhält man rotgelbe Nadelchen vom Smp. 189—190°. In Alkohol, Chloroform leicht, in Äther, Benzol schwer, in Wasser unlöslich. Ausbeute ca. 60%.

0,2567 gr Subst. gaben 14,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 746 mm)

C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. N 6,89%
Gef. „	6,50%

#### *Isatin-7-carbonsäure-methylester.*

Dieser Ester wurde nach demselben Verfahren wie der Äthylester dargestellt. Um die Bildung von Dimethylester zu verhindern, wird das zugeschmolzene Rohr nur 4 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Der Ester bildet gelbe Nadeln vom Smp. 192° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Äthylester. Ausbeute ca. 90%.

0,1987 gr Subst. gaben 11,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 742 mm)

C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. N 6,83%
Gef. „	6,90%

#### *Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin* (Formel IIa und b).

10 gr Isatin-7-carbonsäure wurden auf dem Wasserbad in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol zum Sieden erhitzt. Nun wurde nach Zugabe von 6 gr Phenylhydroxylamin weiter erhitzt. Bald ist alles mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen, worauf sich in kurzer Zeit lange gelbrote Nadeln ausscheiden, und zwar in solcher Menge, dass der Inhalt des Kolbens zu einem Krystallbrei wird. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhält man gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Zerspkt. 221,5°. In Benzol, Äther, Chloroform schwer, in Alkohol, Eisessig leicht, in Wasser, Benzin unlöslich.

0,2498 gr Subst. gaben 0,5645 gr CO<sub>2</sub> und 0,0777 gr H<sub>2</sub>O

0,1572 gr Subst. gaben 14,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 730 mm)

0,3084 gr Subst. gaben 26,88 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 736 mm)

C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 63,81	H 3,57	N 9,92%
Gef. „	63,81	„ 3,61	„ 9,87; 9,87%

<sup>1)</sup> Sandmeyer, Helv. 2, 234 (1919).

*Isatin-7-carbonsäure-äthylester-phenylhydroxylamin* (Formel III).

8 gr Isatin-7-carbonsäure-äthylester wurden in 180 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol unter Rückfluss erwärmt, wobei der Ester nicht vollkommen gelöst wird. Nachdem zur siedenden Lösung 5 gr Phenylhydroxylamin gegeben wurden, ging alles mit dunkelroter Farbe in Lösung. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln oder Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, sich bei 176,5<sup>o</sup> zersetzten.

0,2958 gr Subst. gaben 23,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,2<sup>o</sup>, 742 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,03%  
 Gef. „ 8,99%

*Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamin*.

10 gr Isatin-7-carbonsäure-methylester wurden in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol erwärmt, sobald das Lösungsmittel siedete, wurden 7 gr Phenylhydroxylamin zugegeben, dabei wurde die anfänglich gelbe Lösung dunkler. Nach einstündigem Erhitzen schieden sich gelbrote Blättchen aus vom Zerspkt. 187,5<sup>o</sup>. In Alkohol, Eisessig leicht, in Äther schwer, in Wasser unlöslich.

0,3357 gr Subst. gaben 26,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10<sup>o</sup>, 750 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,46%  
 Gef. „ 9,32%

*Methyläther des Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamins*  
 (Formel IV).

5 gr Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin wurden in 30 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat gelöst, und im Verlauf von 24 Stunden langsam, unter öfterem Umschütteln, mit stark verdünnter Natronlauge versetzt, bis zur bleibenden alkalischen Reaktion. Der entstehende dunkelrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Rote, gelbglänzende Blättchen vom Zerspkt. 181,5<sup>o</sup>.

0,2026 gr Subst. gaben 0,4879 gr CO<sub>2</sub> und 0,0846 gr H<sub>2</sub>O  
 0,2418 gr Subst. gaben 19,25 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15<sup>o</sup>, 741,5 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 65,78 H 4,55 N 9,03%  
 Gef. „ 65,70 „ 4,67 „ 9,05%

*Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid-chlorhydrat* (Formel V).

5 gr Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin wurden in einem Literkolben mit 250 gr 96-proz. Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Der Kolben war mit einem Zweihalsrohr versehen, durch den einen Hals führte ein in die Flüssigkeit tauchendes Glasrohr, durch welches Kohlendioxyd eingeleitet wurde, der andere Hals war mit einem Rückflusskühler verbunden. Nachdem die Apparatur mit Kohlendioxyd ausgespült war, wurde zum Sieden erhitzt, und in die siedende Lösung kleine Portionen Zinkstaub eingetragen bis das Reaktionsgemisch farblos wurde. Darauf wurde der Kohlendioxydstrom verstärkt und der Kolben mit laufendem Wasser gekühlt, die Lösung möglichst rasch

vom Zinkoxydschlamm abgesaugt und das Filtrat unter kräftigem Schütteln mit 700 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, worauf sofort ein gelblichweisser, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der sogleich abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser äusserst schwer löslich, so dass er nicht umkrystallisiert werden konnte, besonders auch weil er sich in Lösung sofort oxydierte.

Eine Zinkbestimmung des Rohproduktes gab folgende Werte:

0,4144 gr Subst. im Tiegel geglüht gaben 0,0582 gr ZnO.

$C_{30}H_{18}O_6N_4Zn$	Ber. Zn	10,98%
	Gef. „	11,28%

Wurde das fein gepulverte Zinksalz mit wenig konz. Salzsäure verrieben, so entstand eine graubraune Schmiere, die spontan zu einem weissen Kuchen erstarrte, dieser wurde gepulvert, zur Entfernung des Zinkchlorids mit Wasser gewaschen und aus heisser konz. Salzsäure umkrystallisiert. Aus der erkalteten Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht weisse, durchsichtige Blättchen aus vom Smp. 173°.

0,1639 gr Subst. gaben 13,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 748 mm)

0,1184 gr Subst. gaben 0,0564 gr AgCl

$C_{18}H_{11}O_3N_2Cl$	Ber. N	9,26	Cl	11,72%
	Gef. „	9,16	„	11,78%

#### *Isatin-7-carbonsäure-methylester- $\alpha$ -anilid-chlorhydrat* (Formel VI).

5 gr Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamin wurden in 250 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und nach der oben beschriebenen Weise reduziert. Mit Wasser fällt hier direkt die freie Base aus, die, da sie sehr unbeständig ist, sofort in das Chlorhydrat übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurden 4 gr des gut getrockneten Reduktionsproduktes durch längeres Schütteln in ca. 1 Liter Äther gelöst, und in die kaltgesättigte Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, worauf das Chlorhydrat als weisser, voluminöser Niederschlag ausfiel. Zersp. bei 141—142°. Aus Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure erhält man weisse Nadeln. In Äther, Benzol und Wasser sehr schwer löslich.

0,1699 gr Subst. gaben 12,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 736 mm)

0,1278 gr Subst. gaben 0,0580 gr AgCl

$C_{18}H_{13}O_3N_2Cl$	Ber. N	8,85	Cl	11,20%
	Gef. „	8,72	„	11,23%

#### *Oxydation von Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid.*

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid-chlorhydrat mit Ferrichlorid entstand sofort eine dunkelrote Färbung. Nach mehrstündigem Schütteln wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Das mitgelöste Ferrichlorid wurde durch häufiges Auswaschen mit Wasser entfernt, und aus der getrockneten ätherischen Lösung Isatin-7-carbonsäure vom Smp. 235° isoliert. Im alkalisch gemachten Filtrat wurde Anilin gefunden.

*Isatin-7-carbonsäure-β-phenylhydrazon* (Formel VII).

5 gr Isatin-7-carbonsäure wurden mit 3 gr Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 2 bis 3 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Aus der gelben Lösung schieden sich beim Erkalten feine, grünlichgelbe Nadeln aus, die sich, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 267° zersetzten.

0,1489 gr Subst. gaben 19,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 746 mm)  
 $C_{15}H_{11}O_3N_3$  Ber. N 14,95%  
 Gef. „ 14,97%

*Isatin-7-carbonsäure-α-oxim* (Formel VIII).

5 gr Isatin-7-carbonsäure wurden mit den entsprechenden Mengen Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumacetat in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach drei- bis viertägigem Stehen schied sich das gelbe Kaliumsalz des Isatin-7-carbonsäure-α-oxims aus. Das abgenutzte Salz wurde mit verdünntem Alkohol gewaschen und in heissem Wasser gelöst. Aus der erkalteten Lösung schieden sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure nach einigen Tagen dumpfgelbe Nadeln aus vom Zerspkt. 254°.

0,1140 gr Subst. gaben 13,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 742 mm)  
 $C_8H_6O_4N_2$  Ber. N 13,59%  
 Gef. „ 13,55%

*Isatin-7-carbonsäure-β-semicarbazon* (Formel IX).

5 gr Isatin-7-carbonsäure, 3 gr Semicarbazid-chlorhydrat und 3 gr Kaliumacetat wurden in Alkohol gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, worauf sich nach zwei Tagen leuchtend gelbe Blättchen ausschieden. Beim Auswaschen des Krystallbreis mit Wasser entstand ein stark wasserhaltiges Oel. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin erhielt man Nadeln vom Zerspkt. 261°.

0,1184 gr Subst. gaben 22,74 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 746 mm).  
 $C_{10}H_8O_4N_4$  Ber. N 22,58%  
 Gef. „ 22,47%

*Isatin-7-carbonsäure-methylester-α-oxim*.

In alkoholischer Lösung wurden erwärmt: 4 gr Isatin-7-carbonsäure-methylester mit 1,4 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und ca. 2 gr Kaliumacetat. Nach kurzer Zeit begann aus der hellgelben Lösung die Ausscheidung eines fast weissen Krystallpulvers, das abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Zerspkt. 228—229°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1602 gr Subst. gaben 17,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 741 mm)  
 $C_{10}H_8O_4N_2$  Ber. N 12,73%  
 Gef. „ 12,63%

*Isatin-7-carbonsäure-methylester-β-phenylhydrazon*.

1,4 gr Isatin-7-carbonsäure-methylester wurden in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin eine halbe

Stunde unter Rückfluss erwärmt. Bald schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 202° schmolzen. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigte schwach grünliche Fluoreszenz. In Natronlauge leicht, in Alkohol schwer, in Wasser fast unlöslich.

0,2068 gr Subst. gaben 25,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 742 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 14,24%  
Gef. „ 14,22%

*Verdrängungsreaktionen an Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin.*

a) Mit Phenylhydrazin. 5 gr Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin und 2 gr Phenylhydrazin wurden in wässrig-alkoholischer Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich grünlichgelbe Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei 267° zersetzten. Durch Mischschmelzpunkt wurde ihre Identität mit Isatin-7-carbonsäure-β-phenylhydrazon festgestellt. Im Filtrat konnte Anilin nachgewiesen werden.

b) Mit Hydroxylamin. Ebenso entstand, als mit Hydroxylamin-chlorhydrat und der berechneten Menge Kaliumacetat in alkoholischer Lösung erwärmt wurde, an Stelle des Oxims des Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamins das α-Oxim der Isatin-7-carbonsäure neben Anilin. Mischschmelzpunkt 254°.

*Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin und Semicarbazid.*

Wurden 5 gr Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin und entsprechende Mengen Kaliumacetat mit der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat in alkoholischer Lösung sich selbst überlassen, so trat keine Reaktion ein, denn durch Wasser wurde unverändertes Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin ausgefällt. Auch beim stundenlangen Erwärmen der alkoholischen Lösung wurde kein Semicarbazon gebildet.

*Verdrängungsreaktionen an Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamin.*

a) Mit Hydroxylamin. Beim längeren Erwärmen von 3 gr Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamin mit 3 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 3 gr Kaliumacetat in alkoholischer Lösung schied sich beim Erkalten ein fast weisser Körper aus, vom Zerspkt. 228—229°, welcher durch Mischschmelzpunkt als identisch befunden wurde mit Isatin-7-carbonsäure-methylester-α-oxim. Im Filtrat war Anilin nachzuweisen.

b) Mit Phenylhydrazin. 2 gr Isatin-7-carbonsäure-methylester-phenylhydroxylamin wurden mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol 2 Stunden erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten gelbe Nadeln vom Smp. 202°, welche identisch waren mit Isatin-7-carbonsäure-methylester-β-phenylhydrazon. Im Filtrat fand sich Anilin.

*Verdrängungsreaktionen an Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid.*

a) Mit Phenylhydrazin. Wurden 3 gr Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid-chlorhydrat in alkoholischer Lösung erhitzt und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, so nahm die anfänglich blassrötliche Lösung sofort eine intensiv gelbe Färbung an. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Nadeln aus vom Zerspkt. 267°; der Körper verhielt sich genau (Mischschmelzpunkt) wie Isatin-7-carbonsäure- $\beta$ -phenylhydrazon. Im Filtrat fand sich Anilin.

b) Mit Hydroxylamin-chlorhydrat. Beim längeren Erwärmen von 3 gr Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -anilid-chlorhydrat mit den entsprechenden Mengen Hydroxylamin-chlorhydrat (1 Mol.) und Kaliumacetat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung schied sich ein schmutziggelbes Kristallpulver aus. Durch Lösen in viel heissem Wasser und Ansäuern der erkalteten Lösung krystallisierten nach einigen Tagen gelbe Nadelchen vom Zerspkt. 254°, identisch mit Isatin-7-carbonsäure- $\alpha$ -oxim. Im eingeeengten Filtrat liess sich Anilin nachweisen.

*Alkalisplaltung von Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin.*

5 gr Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin wurden in 150 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natronlauge geschüttelt, dabei entstand sofort eine dunkelpurpurrote Färbung. Nach einiger Zeit ging alles mit schmutziggelber Farbe in Lösung und graue Flocken schieden sich aus. Während der ganzen Reaktionsdauer war ein starker Geruch nach Nitrosobenzol zu konstatieren, nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ein solcher nach Anilin. Die grauen Flocken erwiesen sich als Azoxybenzol vom Smp. 36° (ca. 1,2 gr). Beim Ansäuern des klaren, gelben Filtrats fiel Isatin-7-carbonsäure vom Smp. 235° aus (ca. 2,4 gr). Bei der Destillation mit Wasserdampf ging aus dem alkalisch gemachten Filtrat eine kleine Menge Anilin über.

*Säuresplaltung des Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamins.*

5 gr Isatin-7-carbonsäure-phenylhydroxylamin wurden in 100 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure einige Stunden am Steigrohr erwärmt. Nach einer Stunde liess sich ein jodoformähnlicher Geruch wahrnehmen, und die überstehende Salzsäure wurde intensiv rot. Bald schieden sich graue Flocken von Anilinchlorhydrat aus. Aus der roten überstehenden Lösung und dem Bodensatz liess sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol Isatin-7-carbonsäure vom Smp. 235° gewinnen.

## Über Anthrachinonyl-isatogen und weitere Kondensationsprodukte aus Anthrachinon-2-aldehyd

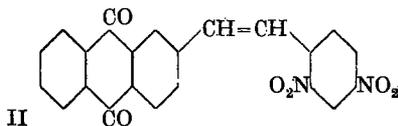
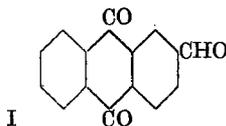
(II. Mitteilung über Anthracenderivate, VII. über Isatogene)

von Paul Ruggli und Albert Disler.

(5. XI. 27.)

Anschliessend an eine Arbeit von P. Ruggli und E. Brunner über nitrierte Anthrachinon-aldehyde<sup>1)</sup> haben wir uns in der vorliegenden Arbeit mit Reaktionen des unsubstituierten Anthrachinon-2-aldehyds<sup>2)</sup> (Formel I) beschäftigt. Derselbe ist von verschiedenen Autoren bereits zu Kondensationsreaktionen mit Aminen und Hydrazinen<sup>3)</sup>, sowie mit einigen Methylenverbindungen<sup>4)</sup> verwendet worden. Wir stellten uns nun die Aufgabe, den Anthrachinon-aldehyd zum Aufbau eines Anthrachinonyl-isatogens (Formel IX) zu verwenden, da die von A. von Baeyer und besonders von P. Pfeiffer<sup>5)</sup> erschlossene Körperklasse der Isatogene bisher (abgesehen vom Diisatogen) nur in Form von Phenylisatogenen und Isatogensäure-estern bekannt ist.

Lässt man auf die heisse Nitrobenzollösung des Anthrachinon-2-aldehyds o,p-Dinitrotoluol in Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel einwirken, so erhält man in guter Ausbeute einen stilbenartigen gelben Körper, welcher durch Wasserabspaltung zwischen der Aldehydgruppe und der reaktionsfähigen Methylgruppe des Dinitrotoluols entstanden ist. Es ist das 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-äthylen der Formel II, dessen ungesättigte Mittelgruppe, wie zu erwarten war, Halogen unter Bildung eines Dibromids (Formel III) bzw. Dichlorids (IV) zu addieren vermag. Hierbei zeigt sich bisweilen eine gewisse Neigung zur Aufspaltung der Molekel, indem besonders bei der Chlorierung durch zu energische Behandlung eine oxydative Aufspaltung zu Anthrachinon-2-carbonsäure eintreten kann, die aber durch Einhalten bestimmter Bedingungen leicht vermieden wird.



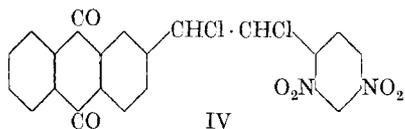
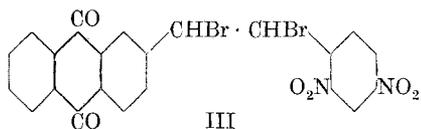
<sup>1)</sup> Helv. **8**, 155 (1925).

<sup>2)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 174984 (1906); Frdl. **8**, 307; Ullmann und Klingenberg, B. **46**, 712 (1912); Höchstler Farbwerke, D. R. P. 361043; C. **1923** II, 481.

<sup>3)</sup> Ullmann und Klingenberg, loc. cit.; B. A. S. F., D. R. P. 240520 (1911), C. **1911** II, 1753; Schaarschmidt, A. **407**, 176 (1915); Cassella, D. R. P. 376815, C. **1923** IV, 366.

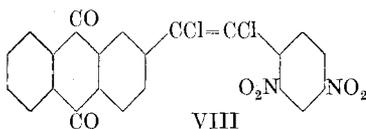
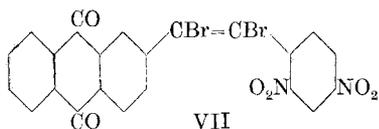
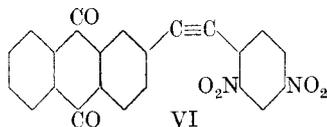
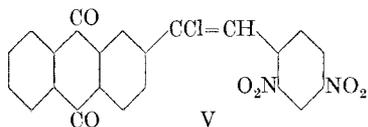
<sup>4)</sup> Lesser, B. **46**, 2657 (1912); Eckert, M. **35**, 289 (1914); W. Jakob, Helv. **4**, 782 (1921).

<sup>5)</sup> Zusammenfassung A. **411**, 72 (1916).



Lässt man auf das Dibromid (III) Alkali einwirken, so tritt der bei substituierten Stilben-dibromiden oft beobachtete Fall ein, dass sich nicht Bromwasserstoff, sondern freies Brom unter Rückbildung des „Stilbens“ abspaltet. Ja es genügt schon, das Dibromid eine halbe Stunde in Nitrobenzol zu kochen, um wieder zum Äthylenkörper zurückzugelangen.

Günstiger verhält sich das entsprechende Dichlorid (IV). Behandelt man es mit Pyridin, so wird eine Molekel Chlorwasserstoff abgespalten und man erhält ein „Monochlor-stilben“, das 1-(2-Anthraquinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-chloräthylen (Formel V).

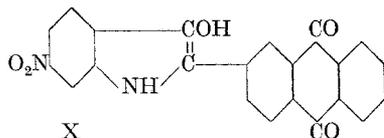
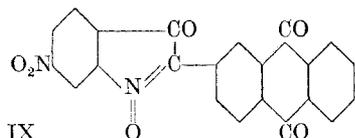


Die Abspaltung der zweiten Molekel Chlorwasserstoff aus dem Chloräthylenderivat mit Kali ist sehr schwer vollständig durchzuführen; dies hängt mit der Schwerlöslichkeit der Substanz in allen Kaliumhydroxyd lösenden Mitteln zusammen; nur Pyridin gibt genügend konzentrierte Lösungen. In diesem Lösungsmittel muss aber ein nennenswerter Überschuss an Kali vermieden werden, weil in der Hitze bereits weitere Reaktion unter Bildung von Isatogen eintritt, welches durch Kali verharzt wird. Immerhin konnte in mehreren Fällen, wenn auch mit schlechter Ausbeute, das „Tolan“ oder 1-(2-Anthraquinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-acetylen (VI) isoliert und ein Dibromid (VII) und Dichlorid (VIII) erhalten werden.

Setzt man das 1-(2-Anthraquinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-acetylen in Pyridinlösung dem Sonnenlicht aus, so färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung rasch orange und nach wenigen Stunden scheidet sich ein ziegelroter, in Nadeln krystallisierender Körper ab, welcher sich durch die Analyse als isomer mit dem Acetylenkörper erweist. In Analogie zu dem bekannten<sup>1)</sup> Verhalten der ortho-nitrierten Tolane müssen wir daher folgern, dass dieses Isomere ein Isatogenderivat ist, das 2-(2-Anthraquinonyl)-6-nitro-isatogen der Formel IX. Diese Formel steht mit der Farbe der Verbindung wie mit ihren oxydierenden Eigenschaften gegenüber angesäuerter Natriumjodid-Acetonlösung<sup>2)</sup> und gegen verdünnte Phenylhydrazinlösung im Einklang.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 411, 76 (1916).

<sup>2)</sup> Helv. 4, 627 (1921).

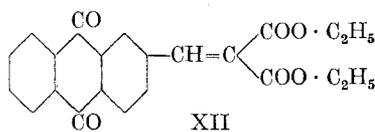
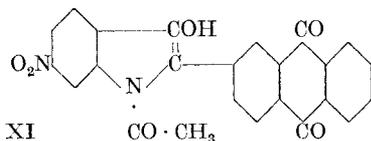


Die Isatogenbildung verläuft im vorliegenden Falle recht leicht. Belichtung ist nicht unbedingt erforderlich; es genügt auch kurzes Kochen in Pyridinlösung. Auch in Eisessig scheint die Umlagerung, wenigstens im Licht, langsam zu erfolgen.

Wie bei der Synthese des 2-Phenyl-6-nitro-isatogens ist es aber auch hier viel zweckmässiger, das im vorliegenden Falle schwer erhältliche „Tolan“ ganz zu umgehen und eine präparative Stufe zu überspringen, indem man das reine Chloräthylenderivat (V) direkt der Belichtung in Pyridinlösung aussetzt. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Umlagerung finden dann in einem Zug statt. Allerdings erfordert die Reaktion dann längere Zeit; nach etwa sechstägigem Belichten ist das Isatogen in einer Ausbeute von 60–65% abgeschieden.

Das 2-(2-Anthracinonyl)-6-nitro-isatogen (IX) lässt sich durch Einwirkung berechneter Mengen Phenylhydrazin zu einem violetten Körper reduzieren, welcher nach seiner Analyse ein Sauerstoffatom abgegeben und zwei Wasserstoffatome aufgenommen hat. Hieraus und aus der Tatsache seiner Acetylierbarkeit lässt sich die Formel X eines 2-(2-Anthracinonyl)-6-nitro-indoxyls ableiten. Die Farbvertiefung beruht darauf, dass eines der Chromophore in ein Auxochrom übergegangen ist.

Für die gelbe Acetylverbindung nehmen wir entsprechend der Acetylierung des gewöhnlichen Indoxyls eine N-Acetylformel (XI) an, doch erscheint auch eine O-Acetylierung nicht ausgeschlossen.



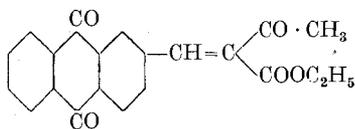
Anschliessend an die bisherigen Versuche haben wir eine Reihe von weiteren Kondensationen des Anthrachinon-2-aldehyds mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen ausgeführt. Schon *Lesser*<sup>1)</sup> kondensierte ihn mit Oxy-seleno-naphten, *W. Jakob*<sup>2)</sup> mit Acetophenon, Acetonaphtol und dessen Methyläther, Cumaranon, Methyl-cumaranon, Naphto-cumaranon, Brom-indanon, und Indandion. Diese Autoren kondensierten mit Salzsäure oder Natronlauge.

Wir verwendeten als Kondensationsmittel einige Tropfen Piperidin und kombinierten den Aldehyd mit Malonsäure-diäthylester zu 1-(2-Anthracinonyl)-2-(dicarbäthoxy)-äthen (Formel XII), und mit Acetessigester zu  $\alpha$ -(2-Anthracinonyl-methylen)-acetessigester (Formel XIII).

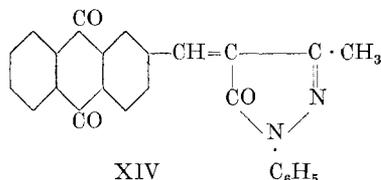
<sup>1)</sup> B. 46, 2657 (1912).

<sup>2)</sup> Helv. 4, 782 (1921).

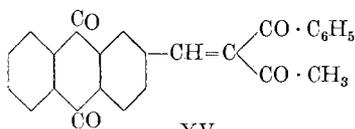
Mit Phenyl-methyl-pyrazolon entstand ein 1-Phenyl-3-methyl-4-(2-anthrachinonyl-methylen)-pyrazolon (Formel XIV). Benzoyl-aceton ergab ein (Anthrachinonyl-methylen)-benzoyl-aceton (XV).



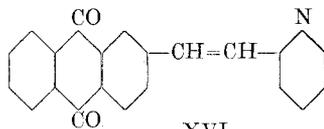
XIII



XIV

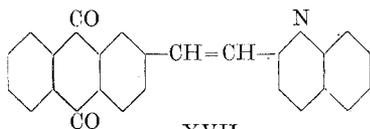


XV

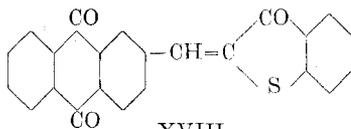


XVI

Mit  $\alpha$ -Picolin wurde ein 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-pyridyl)-äthylen der Formel XVI erhalten. Chinaldin kondensierte sich zu 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-chinoly)-äthylen (XVII), und Oxy-thionaphten ergab das in goldglänzenden Nadeln krystallisierende Anthrachinonyl-methylen-thioindogenid der Formel XVIII.



XVII



XVIII

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung grösserer Mengen Ausgangsmaterial unsern verbindlichsten Dank.

### Experimentelles.

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (Formel II).

59 gr Anthrachinon-2-aldehyd und 45,5 gr o,p-Dinitrotoluol werden in 210 cm<sup>3</sup> reinem Nitrobenzol<sup>1)</sup> bei 130° gelöst und mit 60 Tropfen Piperidin versetzt. Man erwärmt die Mischung mit aufgesetztem Steigrohr im Paraffinbad während einer Stunde auf eine Innentemperatur von 140°. Darauf gießt man die dickflüssige Masse in eine Schale, wo sie sofort zu einer braunen Krystallmasse erstarrt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin erhält man die Substanz in goldgelben Krystallblättchen vom Smp. 281°.

In den meisten andern Lösungsmitteln ist das Produkt sehr schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tieferer Farbe.

Durch Einengen der Nitrobenzol-mutterlauge auf die Hälfte wird ein weiterer Anteil erhalten; die Ausbeute beträgt dann 75%. Andern-

<sup>1)</sup> Nach neueren Versuchen von A. Jenny ersetzt man die 210 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol durch eine Mischung von 175 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol und 20 cm<sup>3</sup> Pyridin und erhitzt nach Zugabe von Piperidin nur 45 Minuten.

falls kann man die Mutterlauge gut zu einer zweiten Kondensation verwenden, wobei man mit 40 Tropfen Piperidin auskommt. Weitere Benutzung empfiehlt sich nicht, da Ausbeute und Reinheit dann durch Harzbildung beeinträchtigt werden.

0,1481 gr Subst. gaben 0,3599 gr CO<sub>2</sub> und 0,0416 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1577 gr Subst. gaben 9,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 745 mm)  
 C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 65,99 H 3,02 N 7,00%  
 Gef. „ 66,27 „ 3,14 „ 7,24%

*1-(2-Anthrachinonyl)-2(2,4-dinitrophenyl)-äthylen-dibromid* (Formel III).

Man löst im Kölbchen 4 gr des Äthylenkörpers in 70 cm<sup>3</sup> reinem Nitrobenzol bei 140°–145°. Dann werden auf einmal 1,92 gr Brom (die berechnete Menge plus 20% Überschuss) zugegeben und der Kolben verschlossen. Die Innentemperatur hält man durch Einstellen in ein Paraffinbad eine Stunde auf 145°, dann lässt man sie im Verlauf einer weiteren Stunde auf 100° sinken. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich zitronengelbe Nadelchen des Dibromids ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol den Smp. 252° zeigen.

0,1315 gr Subst. gaben 0,0875 gr AgBr  
 C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber. Br 28,65 Gef. 28,30%

*Einwirkung von Pyridin*: 5 gr Dibromid wurden in der eben zur Lösung ausreichenden Menge kochenden Pyridins eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle waren nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin bromfrei und wurden durch ihren Schmelzpunkt 281° und die Mischprobe als Anthrachinonyl-dinitrophenyl-äthylen identifiziert. Es war also elementares Brom und nicht Bromwasserstoff abgespalten worden.

*Einwirkung von alkoholischem Kali*: Auch die berechnete Menge äthyl-alkoholischen Kalis in Nitrobenzol von 140° ergab nach einer Stunde die Krystalle des Äthylenkörpers. Bei entsprechend höherer Temperatur (Kochpunkt des Nitrobenzols) wird auch ohne besondere Reagentien in einer halben Stunde das Brom abgespalten.

*1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-äthylen-dichlorid* (Formel IV).

10 gr des Äthylenkörpers (Formel II) werden bei 120° in 80 cm<sup>3</sup> reinem Nitrobenzol gelöst, worauf man während einer Stunde bei 150°–160° Innentemperatur im Paraffinbad einen ziemlich langsamen Chlorstrom (etwa eine Blase pro Sekunde) hindurchleitet. Die Lösung färbt sich orangerot und scheidet nach dem Erkalten die hellgelben Nadelchen des Dichlorids in einer Ausbeute von 60% des Ausgangsmaterials ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Eisessig liegt der Smp. bei 250°. Die Nitrobenzol-reaktionslösung kann nur noch für eine weitere Chlorierung verwendet werden.

0,1108 gr Subst. gaben 0,0668 gr AgCl  
 0,1020 gr Subst. gaben 0,0625 gr AgCl  
 C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. Cl 15,11 Gef. 14,95; 15,18%

Das Dichlorid kann auch durch einstündiges Erhitzen mit Sulfurylchlorid im Rohr bei 150° gewonnen werden.

*1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-chloräthylen* (Formel V).

10 gr Dichlorid werden mit 80 cm<sup>3</sup> Pyridin während anderthalb Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich in einer Ausbeute von 70% hellgelbstichige Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Pyridin den Smp. 218° zeigen. Das Produkt ist in Pyridin leichter löslich als das Dichlorid.

0,1602 gr Subst. gaben 0,0521 gr AgCl  
 0,1152 gr Subst. gaben 0,0390 gr AgCl  
 C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl Ber. Cl 8,16 Gef. 8,04; 8,4%

Wird dieses Monochlor-äthylen in Nitrobenzol bei 150—160° eine Stunde lang chloriert, so entsteht ein halogenfreies, nahezu farbloses Produkt vom Smp. 281°. Derselbe Körper kann auch aus dem Dichlorid durch 50—60stündiges Kochen in Nitrobenzol und Umkrystallisieren aus Eisessig erhalten werden. Er erweist sich als die bekannte Anthrachinon-2-carbonsäure.

0,1184 gr Subst. gaben 0,3083 gr CO<sub>2</sub> und 0,0358 gr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,4 H 3,2%  
 Gef. „ 71,04 „ 3,4%

*1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-acetylen*. (Formel VI).

Die Darstellung soll mit Vorbehalt wiedergegeben werden, da die Ausbeute an reiner Substanz nur etwa 10—15% beträgt und bei kürzerem Kochen noch schwach halogenhaltige, bei längerem Kochen amorphe Nebenprodukte auftreten. In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 8,7 gr des Monochlor-äthylenkörpers (voriges Präparat) in 100 cm<sup>3</sup> kochendem Pyridin gelöst und 22,4 bis 23 cm<sup>3</sup> 5-proz. alkoholisches Kali in 15 Min. unter Rühren hinzugeetropt. Es scheidet sich neben Kaliumchlorid ein gelbbrauner Niederschlag ab, welcher nach weiterem 45 Min. langem Kochen und Erkalten abgesaugt, mit Aceton, verdünntem Alkohol und Essigsäure gewaschen und wiederholt aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Smp. 272—273°. Zu Anfang der Reaktion kann man auch die Bildung von Isatogen beobachten, doch wird dieses durch das Alkali wieder zerstört.

0,1508 gr Subst. gaben 0,3650 gr CO<sub>2</sub> und 0,0355 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1225 gr Subst. gaben 7,7 cm<sup>2</sup> N<sub>2</sub> (15°, 741 mm)  
 C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,23 H 2,63 N 7,04%  
 Gef. „ 66,03 „ 2,63 „ 7,13%

Dichlorid (Formel VIII): Durch eine Lösung von 2 gr in 20 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol wird bei 120° ein langsamer Chlorstrom 30 Min. durchgeleitet. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, Smp. 246°.

C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. Cl 15,18 Gef. 15,09%

Dibromid (Formel VII): Aus 2 gr Substanz in 15 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol bei 100° durch Zugabe von 1 gr Brom und weiteres viertelstündiges Erwärmen im Wasserbad. Hellgelbe Krystalle aus Nitrobenzol, Smp. 238°. Bei grösserem Bromüberschuss oder höherer Temperatur erfolgt oxydative Spaltung.

C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber. Br 28,65 Gef. 28,70%

2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-isatogen (Formel IX).

10 gr des Monochlor-äthylen-derivates (V) werden in 200 cm<sup>3</sup> oder mehr<sup>1)</sup> warmem Pyridin gelöst und in grossen Reagensgläsern dem hellen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach einstündiger Belichtung färbt sich die gelbe Lösung hellrot, und nach sechs Stunden beginnen ziegelrote Nadelchen auszukristallisieren. Um eine vollständige Abscheidung zu erreichen, müssen die Gläser mehrere Tage bei hellstem Licht exponiert werden. Die abgesaugten Krystalle sind halogenfrei und zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin den Smp. 282<sup>o</sup>. Die Ausbeute beträgt 60—65% der Theorie.

0,1690 gr Subst. gaben 0,4101 gr CO<sub>2</sub> und 0,0407 gr H<sub>2</sub>O

3,960 mgr Subst. gaben 9,635 mgr CO<sub>2</sub> und 1,000 mgr H<sub>2</sub>O

0,1019 gr Subst. gaben 6,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14<sup>o</sup>, 744 mm)

0,1062 gr Subst. gaben 6,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15<sup>o</sup>, 745 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,32            H 2,53            N 7,03%

Gef. „ 66,20; 66,37    „ 2,69; 2,82    „ 7,08; 6,89%

*Darstellung aus Anthrachinonyl-dinitrophenyl-acetylen.* 2 gr Acetylderivat werden in 30 cm<sup>3</sup> warmem Pyridin belichtet. In fünf Stunden scheiden sich 70% der Theorie an Isatogen ab. Oder man kocht 2 gr Acetylderivat in 60 cm<sup>3</sup> Pyridin etwa 15 Minuten und lässt erkalten und einige Zeit stehen.

Der Unterschied des Isatogens gegenüber dem Acetylderivat zeigt sich auch in seinen oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte Natriumjodidlösung. Da aber infolge der Schwerlöslichkeit des Isatogens in der Wärme gearbeitet werden muss, und unter diesen Bedingungen auch Nitrokörper trotz der Verdünnung etwas oxydierend wirken können, ist der Unterschied mehr graduell. Man erwärmt einige mg der beiden Substanzen in je 1—2 cm<sup>3</sup> Natriumjodid-Acetonlösung (15-proz.) einige Sekunden im Wasserbad bis zum Aufkochen und gibt einen Tropfen 10-proz. Salzsäure hinzu. Bringt man nach 1—2 Min. einige Tropfen dieser Lösung in Stärkelösung, so tritt beim Isatogen Blaufärbung auf, während sie beim Acetylderivat und beim Blindversuch ausbleibt. Beim Eingiessen der ganzen Acetonlösung tritt auch beim Acetylderivat, aber auch beim Blindversuch eine schwache Bläuung auf. — Löst man Substanzproben in einem cm<sup>3</sup> Nitrobenzol unter Aufkochen, giesst heiss in 2 cm<sup>3</sup> Natriumjodid-Aceton und setzt einen Tropfen Säure hinzu, so zeigt beim Eingiessen in Stärkelösung das Isatogen tiefe Blaufärbung, Acetylderivat und Blindversuch (letzterer infolge des Nitrobenzols) eine schwache Bläuung.

Noch eindeutiger zeigt sich der Unterschied im Verhalten gegen verd. Phenylhydrazin. Kocht man Substanzproben mit Amylalkohol auf und setzt einen Tropfen Phenylhydrazin hinzu, so tritt beim Isatogen, obwohl sich nur Spuren gelöst haben, Stickstoffentwicklung unter Reduktion des Isatogens auf, während sie beim Acetylen unterbleibt.

<sup>1)</sup> Will man die Krystallisation von Ausgangsmaterial vermeiden, so muss man eine weit grössere Menge Pyridin nehmen; andernfalls muss man die Gläser von Zeit zu Zeit nochmals erwärmen.

Das Isatogen ist sehr schwer löslich; 1 gr erfordert etwa 85—90 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol, 100—110 cm<sup>3</sup> Pyridin oder 300 cm<sup>3</sup> Eisessig. Aus Nitrobenzol oder Pyridin erhält man es in ziegelroten Nadeln, aus Eisessig entsprechend der geringeren Krystallgrösse etwas heller, mehr orangefarben. Durch Einwirkung von Alkalien wird seine Lösung unter Olivgrünfärbung zersetzt.

*2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-indoxyl* (Formel X).

2 gr Anthrachinonyl-nitro-isatogen werden in 60 cm<sup>3</sup> heissem Pyridin gelöst. In die auf etwa 70° abgekühlte Lösung tropft man die berechnete Menge (0,6 gr) Phenylhydrazin. Jeder Tropfen bewirkt eine dunkelrote Färbung unter Stickstoffentwicklung, worauf sich bald ein dunkler Niederschlag abscheidet. Man erwärmt zur Beendigung der Reaktion 60—90 Min. auf 60 bis 80°. Nach dem Erkalten werden die dunkelbraun-violetten feinen Krystalle mit wenig warmem Alkohol gewaschen und am besten aus Pyridin (tief braunrote Lösung) umkrystallisiert, Smp. 328—334°.

Ein Überschuss an Phenylhydrazin muss vermieden werden, da sonst Harzbildung eintritt. Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar.

0,1014 gr Subst. gaben 0,2580 gr CO<sub>2</sub> und 0,0256 gr H<sub>2</sub>O

0,1314 gr Subst. gaben 0,3293 gr CO<sub>2</sub> und 0,0385 gr H<sub>2</sub>O

0,1012 gr Subst. gaben 0,2582 gr CO<sub>2</sub> und 0,0317 gr H<sub>2</sub>O

0,1444 gr Subst. gaben 9,05 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 737,5 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 68,73

H 3,15

N 7,29%

Gef. „ 68,41; 68,35; 68,20

„ 2,92; 3,28; 3,43; „ 7,37%

Färbeversuch: Behandelt man das Indoxyl in üblicher Weise mit Natronlauge und Hydrosulfit, so entsteht eine dunkelrote Lösung, welche Baumwolle anfärbt, doch wird die Farbe beim Spülen wieder abgezogen.

Acetylderivat (Formel XI): Kocht man 1 gr Anthrachinonylnitro-indoxyl mit 6 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid, so tritt erst bei zwei- bis dreistündigem Kochen Gelbfärbung ein. Setzt man aber gleich zu Anfang zu der dunkelbraunen Suspension 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, so färben sich die Krystalle in einer Viertelstunde hellgrüngelb und verwandeln sich in 1—1½ Stunden in rein gelbe Nadelchen. Man verdünnt mit etwas Eisessig und filtriert. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Essigsäure-anhydrid erhält man feine gelbe Nadeln, die bei 277° beginnende Zersetzung zeigen und bei 295° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

0,1307 gr Subst. gaben 0,3139 gr CO<sub>2</sub> und 0,0332 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 65,45 H 2,75%

Gef. „ 65,32 „ 2,82%

*1-(2-Anthrachinonyl)-2-(dicarbäthoxy)-äthen* (Formel XII).

10,5 gr Anthrachinon-aldehyd werden in 30 cm<sup>3</sup> siedendem Malonsäure-diäthylester gelöst. Nach Abkühlen auf etwa 120° gibt man zehn Tropfen Piperidin zu, setzt ein Steigrohr auf und erhitzt wieder bis an-

nähernd zum Siedepunkt. Die Reaktion beginnt bei etwa 160°; nachdem man die Temperatur eine halbe Stunde bei 180—190° gehalten hat, lässt man erkalten. Aus der braunen Flüssigkeit scheiden sich graubraune Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle hell-olivfarben werden und den Smp. 223° zeigen.

0,1188 gr Subst. gaben 0,3050 gr CO<sub>2</sub> und 0,0526 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 69,84 H 4,76%  
Gef. „ 70,03 „ 4,91%

*α*-(2-Anthrachinonyl-methylen)-acetessigester (Formel XIII).

Man versetzt eine Lösung von 5 gr Anthrachinonaldehyd in 20 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol mit 5,4 gr (d. h. zweifachem Überschuss) Acetessigester. Nach Zusatz von fünf Tropfen Piperidin erwärmt man auf etwa 200° und hält die Temperatur dann während einer halben Stunde auf 180 bis 185°. Beim Erkalten fällt ein braunes Pulver aus, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig hellbraune Krystalle vom Smp. 180° ergibt.

0,1288 gr Subst. gaben 0,3408 gr CO<sub>2</sub> und 0,0524 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 72,4 H 4,63%  
Gef. „ 72,18 „ 4,55%

*1-Phenyl-3-methyl-4-(2-anthrachinonyl-methylen)-pyrazolon.*  
(Formel XIV).

3,5 gr Phenyl-methyl-pyrazolon und 4,7 gr Anthrachinon-aldehyd werden unter Erwärmen in 20 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst und die Masse nach Zugabe von fünf Tropfen Piperidin eine halbe Stunde auf einer Temperatur von 190° gehalten. Beim Erkalten fällt ein rotbraunes Pulver aus, welches, aus Eisessig umkrystallisiert, braune Krystalle vom Smp. 243° ergibt.

0,2307 gr Subst. gaben 14,09 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 744 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 7,14 Gef. 7,09%

*(Anthrachinonyl-methylen)-benzoyl-aceton* (Formel XV).

4,8 gr Benzoyl-aceton und 7 gr Anthrachinon-aldehyd werden in 40 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst, fünf Tropfen Piperidin zugesetzt und während einer halben Stunde im Paraffinbad auf 170—180° erwärmt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich sehr langsam aus; durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man grünstichig gelbe Krystalle vom Smp. 243°.

0,0814 gr Subst. gaben 0,2340 gr CO<sub>2</sub> und 0,0320 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 78,94 H 4,24%  
Gef. „ 78,43 „ 4,40%

*1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-pyridyl)-äthylen* (Formel XVI).

Man löst 9,4 gr Anthrachinon-aldehyd in 50 cm<sup>3</sup> heissem Nitrobenzol, gibt 3,7 gr  $\alpha$ -Picolin und 6 Tropfen Piperidin zu und erwärmt die Mischung eine Stunde auf 140—145°. Nach längerem Stehen scheiden sich dunkelgelbe undeutliche Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 175° zeigen. Die Ausbeute beträgt hier nur 10% und liess sich auch durch Anwendung von Natronlauge als Kondensationsmittel nicht steigern.

0,1323 gr Subst. gaben 5,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (9°, 730 mm)  
C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 4,5% Gef. 4,68%

*1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-chinolyl)-äthylen* (Formel XVII).

4 gr Chinaldin, 5 gr Anthrachinon-aldehyd, 25 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol und 5 Tropfen Piperidin werden 5 Min. zum Kochen erwärmt und dann 30 Min. auf 180° gehalten. Nach eintägigem Stehen scheidet sich ein dunkles Pulver aus, welches aus Alkohol umgelöst ockerfarbene Kryställchen vom Smp. 174° bildet. In Alkohol ist es mit gelber, in Pyridin und Benzol mit mehr rötlicher Farbe löslich. Die Ausbeute beträgt 50%.

0,6020 gr Subst. gaben 19,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 739 mm)  
C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 4,15% Gef. 3,82%

*Anthrachinonyl-methylen-thioindogenid* (Formel XVIII).

3,2 gr Oxy-thionaphten-carbonsäure und 4,6 gr Anthrachinon-aldehyd werden bei 150° in 20 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst und mit zwei Tropfen Piperidin in der Siedehitze kondensiert. Es scheiden sich schon in der Wärme gelbbraune Flocken aus, welche nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol goldbraune Blättchen vom Smp. 334—336° bilden.

0,1256 gr Subst. gaben 0,0821 gr BaSO<sub>4</sub>  
C<sub>23</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>S Ber. S 8,72% Gef. 8,88%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1927.**

---

**Mai.**

104. *Alexandrow (W.)*. Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik. Zürich. — Ann. der Physik [4] **82**, 683.
105. *Berthoud (A.)* et *Béraneck (J.)*. Cinétique de l'addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène sous l'action de la lumière. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. **10**, 289.
106. *Chavan (Jean Jacques)*. Sur un nouvel anhydride du lévulose et ses dérivés. Thèse, Genève (Prof. Pictet).
107. *Fichter (Fr.)* und *Schlager (Ernst)*. Die elektrochemische Oxydation der Hydrozimtsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 406.
108. *Goldstein (Henri)* et *Piolino (Marius)*. Quelques dérivés de l'acide phénylanthranilique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 332.
109. *Goldstein (Henri)* et *Piolino (Marius)*. Synthèses dans la classe des carbazines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 334.
110. *Hardmeier (W.)*. Anomale Zerstreung von  $\alpha$ -Strahlen. Zürich. — Physikal. Z. **28**, 181.
111. *Jung (A.)* und *Leuthardt (Fr.)*. Über den Einfluss der Pufferungskapazität auf die Löslichkeit der Harnsäure. Basel. Univ. — Dtsch. med. Wochenschr. **52**, 1985.
112. *Kalberer (O. E.)*. Über den spektrochemischen Nachweis von Obstwein in Wein. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Z. Unters. **53**, 208.
113. *Karrer (P.)* und *Bloch (A.)*. Über die Konstitution der isomeren Phloroglucinmonomethyläther-aldehyde und des Cotoins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 374.
114. *Karrer (P.)* und *Salomon (Harry)*. Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 397.
115. *Kehrmann (F.)* et *Logoz (Roger)*. Sur quelques fluorindines dérivées de la naphthaline. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 339.
116. *Klinke (Karl)*. Zustandsform des Serumcalciums und ihre pathologische Bedeutung. Basel. Univ. — Klin. Wochenschr. **6**, 791.
117. *Kuhn (Richard)*, *Braun (Ludwig)*, *Seiffert (Carl)* und *Furter (Max)*. Über katalytische Hydrierung des Hämins. Zürich. Lab. für allg. u. anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **60**, 1151.
118. *Moser (Hans)*. Pufferstudien. Aluminiumhydroxyd. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — Helv. **10**, 310.
119. *Moser (Hans)*. Pufferstudien. Pufferung bei erhitzten Alkaloid-Lösungen. Basel. Physiol.-chem. Anst. — Helv. **10**, 319.

120. Moser (*Hans*). Pufferstudien. Natriumfluorid. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — Helv. **10**, 322.
121. Oehrli (*A.*). Über die Darstellung und Haltbarkeit der Dakin'schen Lösung. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta Helv. **2**, 85.
122. Onsager (*Lars*). Zur Theorie der Elektrolyte. Zürich. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule. — Physikal. Z. **28**, 277.
123. Reichstein (*Tadeus*). Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse. Die Isolierung am Stickstoff alkylierter Pyrrole. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 387.
124. Reichstein (*Tadeus*). Acetovanillon, iso- und ortho-Acetovanillon. Zürich. Inst. für allg. Chemie der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 392.
125. Reverdin (*Frédéric*). Action de la potasse alcoolique sur les chloracétyl-p-anisidine et p-phénétidine; petite contribution à la connaissance des dérivés de la pipérazine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 386.
126. Rupe (*H.*) und Knup (*Emil*). Oxymethylen-Aldehyde. Oxymethylen-phenylacetaldehyd. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **10**, 299.
127. Sack (*H.*). Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentrationen. Zürich. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule. — Physikal. Z. **28**, 199.
128. Schaufelberger (*Jakob A.*). Untersuchungen über die Einwirkung von reinem und von kohlenensäurehaltigem Wasser auf abgebindenen Portlandzement. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
129. Schläpfer (*P.*) und Flachs (*R.*). Über die Löslichkeit des Naphthalins in Benzol, Toluol und Xylol. Zürich. Prüfungsanstalt für Brennstoffe. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 107, und Helv. **10**, 381.
130. Schweizer (*Ch.*). Die Bestimmung der Backfähigkeit von Weizenmehlen im Laboratoriumsversuch. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 78.
131. Seiler (*K.*). Über den Einfluss der aus dem Glase stammenden Verunreinigungen auf den Titer von Natronlaugen. Bern. — Schw. Ap. Z. **65**, 229.
132. Staudinger (*H.*). Über ein neues Lokal-Anästhetikum. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Schw. med. Wochenschr. **1927**, 465.
133. Tuorila (*Pauli*). Über orthokinetische und perikinetische Koagulation. Zürich. Techn. Hochschule. — Kolloidchem. Beihefte **24**, 1.
134. Widmer (*A.*) und Kalberer (*O. E.*). Über den Nachweis von Obstwein in Wein auf Grund der mikroskopischen Trubuntersuchung. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Z. Unters. **53**, 193.
135. Yarsley (*Victor Emmanuel*). Über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
136. Zetzche (*Fritz*) und Rosenthal (*Gustav*). Untersuchungen über den Kork. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **10**, 346.

### Juin.

137. Adam (*F.*). Zur Frage der Butterfettbestimmung in butterhaltigen Kochfetten. Luzern. Lab. des Kantonschemikers. — Mitt. **18**, 133.
138. Baud (*Louis*). Sur la préparation de dérivés de l'anthracène optiquement actifs. Thèse. Genève (Dr. Goudet).
139. Fichter (*Fr.*). Übungen in quantitativer chemischer Analyse. 2. Aufl. Basel.
140. Fellenberg (*Th. von*). Zur Geochemie des Jods. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 149.
141. Fellenberg (*Th. von*) und Lunde (*Gulbrand*). Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Über den Jodgehalt von industriell gewonnenem Eisen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 154.

142. *Fellenberg (Th. von) und Lunde (Gulbrand)*. Über die Verteilung des Jods zwischen Eisen- und Silikat-Schmelzfluss. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 161.
143. *Jenny (Hans)*. Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Wiegner) und Kolloidchem. Beihefte **23**, 428.
144. *Kuhn (Richard) und Albrecht (Heinrich)*. Über die Salzbildung der Nitro-paraffine. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Technischen Hochschule. — B. **60**, 1297.
145. *Pictet (Amé) et Vogel (H.)*. Synthèse du maltose. Genève. — C. r. **184**, 1512.
146. *Rickert (Edouard)*. Recherches sur l'électrolyse ignée des chlorures de calcium et de magnésium combinée avec l'azoturation du calcium et du magnésium. Thèse. Genève (Prof. Briner).
147. *Sänger (R.)*. Dielektrizitätskonstante des dampfförmigen Äthyläthers und Äthylalkohols. Zürich. Physik. Inst. der Techn. Hochschule. — Physikal. Ztschr. **28**, 454.
148. *Schlaepfer (P.)*. Die Probedestillation von Teeren. Zürich. — Monatsbull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 129.
149. *Schlager (Ernst)*. Weitere Beiträge zur elektrochemischen Oxydation von Hydrozimtsäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
150. *Schoop (M. U.)*. Die Homogen-Verbleiung vermittelt Auftragen fein zerteilten Bleis. Zürich. — Z. angew. Ch. **40**, 672.
151. *Schweizer (Ch.)*. Vergleichende Laboratoriums- und Grossbackversuche. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 136.

### Juillet.

152. *Baillod (Camille)*. La pile à anode diffuse. Essais de mesure de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides. Bâle. Lab. de ch. phys. de l'Univ. Diss. Bâle (Dr. Schmid) et Helv. **10**, 487.
153. *Berthoud (A.) et Nicolet (G.)*. Addition du brome au nitrile de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique sous l'action de la lumière. Neuchâtel. Lab. de ch. inorg. et de ch. phys. de l'Univers. — Helv. **10**, 417.
154. *Berthoud (A.) et Nicolet (G.)*. Cinétique de l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène libre dans l'obscurité et sous l'action de la lumière. Neuchâtel et Les Verrières. — Helv. **10**, 475.
155. *Borloz (A.)*. Etude critique des méthodes d'analyse de l'antipyrine et du pyramidon. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univers. — Helv. **10**, 543.
156. *Casparis (P.) und Baur (F.)*. Studien über den Haschisch. Untersuchungen über das Cannabinol. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **2**, 107.
157. *Deshusses (Louis A.) et Deshusses (Jean)*. Etude de quelques méthodes de dosage de l'arsenic trivalent. Châtelaine-Genève. Lab. de ch. agricole. — Helv. **10**, 517.
158. *Diesbach (Henri de) et Guhl (Marcel)*. Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **10**, 442.
159. *Duboux (M.)*. Rétrogradation de l'acidité des vins. Lausanne. — Bull. Soc. vaudoise des Sc. naturelles **56**, 385.
160. *Fichter (Fr.) und Bladergroen (Willem)*. Einwirkung von Fluor auf Wasser und auf Alkalihydroxydlösungen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 549.
161. *Fichter (Fr.) und Bladergroen (Willem)*. Das labile Peroxyd aus Schwefelsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 553.
162. *Fichter (Fr.) und Bladergroen (Willem)*. Einwirkung von Fluor auf Phosphorsäure, Phosphate und Pyrophosphate. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 559.
163. *Fichter (Fr.) und Bladergroen (Willem)*. Einwirkung von Fluor auf Carbonate und Borate. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 566.
164. *Fierz-David (H. E.)*. Über die Anthrachinonsulfosäuren. Zürich. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 429.

165. *Gränacher (Ch.)*. Die gasvolumetrische Mikrokohlenstoffbestimmung. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 449.
166. *Jermstad (Azei)*. Über die physikalischen Konstanten und die Wertbestimmung einiger officineller Kampherpräparate. Basel. — Pharm. Acta Helv. **2**, 77, 130.
167. *Karrer (P.)* und *Biedermann (H.)*. Zur Darstellung des Fisetols. — Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 441.
168. *Karrer (P.)* und *Schubert (P.)*. Über den enzymatischen Abbau von Viscoseseiden. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 430.
169. *Kohlschütter (V.)*. Über Aerosole. Bern. — Koll. Z. **42**, 209.
170. *Kohlschütter (V.)*. Über topochemische Reaktionen. Bern. — Koll. Z. **42**, 254.
171. *Kohlschütter (V.)*. Über elektrolytische Kristallisationsvorgänge. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **33**, 272.
172. *Kohlschütter (V.)* und *Good (A.)*. Die Aggregationsformen lockerer Metallniederschläge. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **33**, 277.
173. *Kohlschütter (V.)* und *Jakober (F.)*. Bildung und Eigenschaften zusammenhängender Metallschichten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **33**, 290.
174. *Kuhn (Richard)* und *Albrecht (Otto)*. Über die Racemisierung optisch aktiver Diphensäuren und über die Schwingungen der Benzolkerne im Diphenylsystem. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **455**, 272.
175. *Kuhn (Richard)* und *Brann (Ludwig)*. Über die katalytische Wirksamkeit verschiedener Blutfarbstoffderivate. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — Z. physiol. Ch. **168**, 27.
176. *Kuhn (Richard)*, *Jacob (Paul)* und *Furter (Max)*. Über die Kondensation von aromatischen Diaminen mit Dicarbonsäureanhydriden. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **455**, 254.
177. *Mercier (P.)*. Sur les particules de long parcours émises par le dépôt actif B+C de l'actinium. Lausanne. — Bull. de la Soc. vaudoise des Sc. naturelles **56**, 357.
178. *Stäger (A.)*. Über atmosphärische disperse Systeme und ihre physikalisch-chemischen, insbesondere elektrischen Eigentümlichkeiten. Zürich. — Koll. Z. **42**, 223.
179. *Wiegner (Georg)* und *Jenny (Hans)*. Über Basenaustausch an Permutiten. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Koll. Z. **42**, 268.
180. *Zetzsche (Fritz)* und *Huggler (Karl)*. Hydrokaffeesäure, ein Bestandteil der Sporen von *Lycopodium clavatum*. Bern. Inst. für organ. Ch. — Helv. **10**, 472.

### Août.

181. *Baur (Felix)*. Untersuchungen über das Cannabinol. Diss. Basel (Dr. Casparis).
182. *Bois (Elphège)*. Recherches spectrochimiques sur quelques porphyrines animales et sur les combinaisons de l'hématoporphyrine avec le fer. Thèse. Fribourg (Prof. Dhéré).
183. *Bolin (Arthur A.)*. Über die Autoxydation des französischen Terpentins. Diss. Bern. (Prof. Tschirch).
184. *Frommelt (Jean)*. Détermination de la deuxième constante de dissociation de quelques acides organiques dibasiques. Thèse. Lausanne (Prof. Duboux).
185. *Logož (Roger)*. Sur quelques fluorindines dérivées de la naphthaline. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
186. *Lunde (Gulbrand)* und *Fellenberg (Th. von)*. Das Vorkommen des Jods in Eisen und Eisenschlacken. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Z. anorg. Ch. **165**, 225.
187. *Mahler (Marguerite)*. Zur Kenntnis cyclischer Aminosäurederivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).

188. *Oehrlí (A.)*. Über die mikrochemische Bestimmung von Coffein und Theobromin in Drogen. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta Helv. **2**, 155.
189. *Pictet (Amé)* et *Vogel (H.)*. Synthèse du lactose. Genève. — C. r. **185**, 332.
190. *Rohr (Max)*. Beiträge zur Kenntnis des Diphenylcarbazins. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
191. *Salis (Anton von)*. Zur Frage nach der Konstitution der Triphenylmethan-farbstoffe. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
192. *Simo (Martin von)*. Neue Synthesen in der Carbazinreihe. Diss. Lausanne (Dr. Goldstein).
193. *Trier (Georg)*. Die Alkaloide. 2. Aufl. 1. Teil. Zürich. A. P.
- 

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Lebenslinien, eine Selbstbiographie von *Wilhelm Ostwald*, III. Teil. Grossbothen und die Welt 1905—1927. Klasing & Co. Berlin 1927, Leinwandband Mk. 10.50.

Kolloidchemie der Stärke von Prof. Dr. *M. Samec*, Bd. II des Handbuchs der Kolloidwissenschaft, herausgegeben von Prof. Dr. *Wo. Ostwald*. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff 1927. Geh. Mk. 30.—, geb. Mk. 32.—.

Tables annuelles de Constantes et Données numériques. Rapport général pour l'année 1926. Secrétariat général Charles Marie, Docteur ès Sciences, 9, rue de Bagneux, Paris (6<sup>e</sup>).

---

### Erratum.

Helv. **10**, 719, Zeile 17 von unten, lies:

$$2) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k}{\sqrt{t}}, \text{ statt } \frac{dx}{dt} = \frac{k}{t}$$

---