

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

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

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

## TABLE OF CONTENTS

**Volume 11 Issue 1 , Pages 3 - 1272 (1928)**

### Article

Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern (p 3-30)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110101

---

Die Dissoziationskonstanten der Halogen-benzoesäuren (p 31-44)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110102

---

Über die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren (p 44-50)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110103

---

Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren I. Die Dissoziationskonstanten der Cyclohexan-dicarbonensäuren (p 50-70)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110104

---

Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren II. Das Adsorptionsverhalten der Hexahydro-phthalsäuren (p 70-79)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110105

---

Die Konjugationsverhältnisse im Naphthalin (p 79-87)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110106

---

Über konjugierte Doppelbindungen I. Synthese von Diphenyl-polyenen (p 87-116)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110107

---

Über konjugierte Doppelbindungen II. Synthese von  
Biphenylen-polyenen (p 116-122)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110108

---

Über konjugierte Doppelbindungen III. Wasserstoff- und  
Bromanlagerung an Poly-ene (p 123-144)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110109

---

Über konjugierte Doppelbindungen IV. Molekelverbindungen  
und Farbreaktionen der Poly-ene (p 144-151)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110110

---

Sur l'éther méthylique de l'isobutyl-acétyl-métacrésol et ses  
produits de nitration (p 152-156)

Henri Barbier

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110111

---

Elimination de chaînes latérales dans la nitration de  
composés aromatiques (p 157-161)

Henri Barbier

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110112

---

Über das Vorkommen von Harmin in einer südamerikanischen  
Liane (Yagé) (p 162-166)

F. Elger

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110113

---

Recherches dans le groupe des muses artificiels-I (p 166-170)

Richard de Capeller

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110114

---

Recherches dans le groupe des muscs artificiels I  
(suite) (p 170-172)

Richard de Capeller

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110115

---

Zur Stereochemie der Carbonyl-bis-aminosäuren (p 172-179)

Ch. Gränacher, G. Wolf

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110116

---

Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen  
(p 180-196)

Paul Ruggli, Israel Marszak

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110117

---

Berichtigung betreffend die Sulfuration des Anthrachinons  
(p 197-198)

Hans Eduard Fierz-David

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110118

---

Zur Kenntnis der 2-(Aminophenyl)-benzthiazole (p 198-209)

Hermann Hauser

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110119

---

Synthèse du lactose (p 209-215)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110120

---

Sur la dépolymérisation de l'inuline (p 215-220)

Hans Vogel, Amé Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110121

---

Über das Grenzflächenpotential von Textilfasern in Wasser  
(p 221-229)

P. Karrer, P. Schubert

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110122

---

Polysaccharide XXXVII.. Über das Verhalten verschiedener  
Cellulosen gegen Schnecken cellulase (p 229-230)

P. Karrer, P. Schubert

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110123

---

Polysaccharide XXXVIII. Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens  
von Viscoseseiden zu Schnecken cellulase (p 231-233)

O. Faust, P. Karrer, P. Schubert

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110124

---

Über den Umsatz organischer Halogenverbindungen mit  
Kupfer bei Anwesenheit von Pyridin (p 233-239)

P. Karrer, W. Wehrli, E. Biedermann, M. dalla Vedova

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110125

---

Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique IV  
(p 239-245)

Henri Goldstein, Jean Vaymatchar

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110126

---

Synthèses dans la classe des carbazines IV (p 245-249)

Henri Goldstein, Jean Vaymatchar

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110127

---

Recherches sur les azoxines IV (p 250-253)

Henri Goldstein, Alfred Warnéry

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110128

---

Höhere Terpenverbindungen XXXIII. Über die  
Sesquiterpenverbindungen des Kamillenöls und des  
Schafgarbenöls (p 253-261)

L. Ruzicka, E. A. Rudolph

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110129

---

Über das 3,3' -Difuchsonyl und verwandte Verbindungen  
(p 261-272)

A. Bistrzycki, W. Niederberger

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110130

---

Untersuchungen über den Kork II (p 272-276)

Fritz Zetsche, Chana Cholotnikow, Kurth Scherz

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110131

---

---

## Liste Bibliographique

Liste bibliographique (p 277-279)

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110132

---

## Article

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: ***Livres reçus par la Rédaction*** (p 280)

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110133

---

Über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre (I) (p 281-300)

Friedrich Ebel, Egon Bretscher

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110134

---

Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren, organischen Substanzen (p 300-323)

Emil Ott

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110135

---

Über elektrochemisch dargestellte Perphosphate (p 323-337)

Fr. Fichter, Ernst Gutzwiller

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110136

---

Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine (p 337-348)

L. Duparc, P. Wenger, Ch. Urfer

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110137

---

Beobachtungen über die Abhängigkeit elektrochemischer Vorgänge vom Druck (p 348-354)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110138

---

Cinétique de l'action de l'iode sur le nitrite de potassium **a** la lumière et dans l'obscurité (p 354-363)

A. Berthoud, W. Berger

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110139

---

Sur une nouvelle réaction induite. Oxydation du nitrite de potassium par l'iode, induite par le thiosulfate de sodium (p 364-368)

A. Berthoud, W. Berger

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110140

---

Notiz über eine Racemisierungserscheinung bei Aminosäurederivaten (p 368)

P. Karrer, M. dalla Vedova

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110141

---

Über die Rotationsdispersion der Weinsäure (p 369)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110142

---

Sur la synthèse et la polymérisation de l'aldéhyde formique  
(p 370-371)

Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110143

---

Notiz über die Elektrolyse wasserfreier Ameisensäure  
(p 372-375)

Emil Baur

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110144

---

### Erratum

Erratum (p 375)

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110145

---

### Article

Rapport due Comité pour l'année 1927 (p 376)

H. Rivier

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110146

---

Über den Angriff von Baumwolle durch Mineraläle bei höherer  
Temperatur (p 377-386)

Hans Stöger

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110147

---

Über die elektrometrische Titration von phenolen in  
alkoholischer Lösung (p 386-405)

W. D. Treadwell, Gerold Schwarzenbach

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110148

---

Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure (p 405-416)

W. D. Treadwell, Gerold Schwarzenbach

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110149

---

Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène I. La chloruration du  
naphtalène en phase gazeuse (p 416-425)

P. Ferrero, R. Wunenburger

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110150

---

Recherches dans le groupe des muses artificiels II. Remarques  
sur l'élimination de chaînes latérales dans la nitration des  
composés aromatiques (p 426-427)

Riehard de Capeller

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110151

---

Über konjugierte Doppelbindungen V. Bemerkungen zur  
Konstitution des Carotins und des Bixins (p 427-431)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110152

---

Über die Natur der Komplexverbindungen (p 431-436)

Fritz Ephraim

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110153

---

Synthèse du saccharose (p 436-442)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110154

---

Sur une rhamnosane (p 442-444)

Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110155

---

Über eine neue Acroleinreaktion (p 445-448)

J. Pritzker

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110156

---

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. I. Cyclohexyliden-acetaldehyd (p 449-462)

H. Rupe, W. Messner, E. Kambli

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110157

---

Beiträge zur katalytischen Reduktion von ungesättigten hydrocyclischen Verbindungen (p 463-477)

H. Rupe, K. Schäfer

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110158

---

Synthesen dans la classe des carbazines V. Quelques dérivés de la C-diméthyl-carbazine (p 478-486)

Henri Goldstein, Walter Kopp

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110159

---

Synthesen dans la classe des carbazines VI. Quelques dérivés de la C-diéthyl-carbazine (p 486-489)

Henri Goldstein, Walter Kopp

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110160

---

Recherches sur les azoxines V. Application de la réaction de Turpin aux aminonaphtols (p 489-495)

Henri Goldstein, Alfred Warnéry

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110161

---

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes X. Über die monocyclischen Diketone des 16-, 18- und 30-gliedrigen Kohlenstoffringes (p 496-512)

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

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110162

---

Über die Safranfarbstoffe II. (VI. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe) (p 513-525)

P. Karrer, Harry Salomon

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110163

---

Über die Bindungsfähigkeit des Amin- und Pyridingarns für saure Stoffe (p 525-529)

P. Karrer, S. C. Kwong

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110164

---

Zur Erkenntnis der Skleroproteine (p 529-533)

R. O. Herzog

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110165

---

The structure of carbohydrates (p 534-548)

Walter Norman Haworth

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110166

---

Zur Pufferung der Fäces. Pufferstudien X (p 548-562)

M. Kartagener

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110167

---

Über Stanni-dichlorid-diacetat und verwandte Salze  
(p 562-567)

Fr. Fichter, Saumuel Herszbein

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110168

---

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse  
1927 (p 568-574)

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110169

---

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la  
Rédaction (p 574)

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110170

---

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1927  
(p 575-576)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110171

---

Interprétation des réactions d'oxydation et de réduction de  
la chimie analytique par la théorie électronique (p 577-583)

L. Duparc, E. Rogovine, P. Wenger

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110172

---

L'inversion du sucre interprétée par la théorie dualiste de la  
catalyse et par l'activité des ions  $H^+$  (p 583-597)

M. Duboux, R. Mermoud

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110173

---

Sur un nouvel indicateur pour le dosage volumétrique de  
l'acide phosphorique (p 598-599)

L. Dupare, E. Rogovine

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110174

---

Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren III. cis-  
Cyclobutan-1,2-Dicarbonensäure (p 600-609)

Richard Kuhn, Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110175

---

Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren. Der  
Abbau der Chaulmoograsäure zum Homohydnocarpylamin.

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau (p 609-656)

C. Naegeli, G. Stefanovitsch

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110176

---

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. II. Dimethyl-octylenaldehyd, Tertiärbutyl-methyl-acrolein und Versuche mit dem Acetylen-carbinol aus Acetophenon (p 656-669)

H. Rupe, Louisa Giesler

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110177

---

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XI. Über den 10-, 11-, 20- und 22-gliedrigen Kohlenstoffring und über die Bildung aliphatischer Ketone neben den cyclischen bei der Zersetzung von Metallsalzen der Polymethylen-dicarbonsäuren (p 670-686)

L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110178

---

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XII. Über die Herstellung methylierter 14-, 15- und 17-gliedriger cyclischer Ketone (p 686-700)

L. Ruzicka, H. Schinz, M. Pfeiffer

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110179

---

Notice sur la vie et les travaux d'Otto Billeter (1851-1927) (p 700-710)

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110180

---

Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe III (p 711-713)

P. Karrer, Harry Salomon

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110181

---

Ein praktischer Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktmethode (p 713-716)

H. Rupe, Natalie Wassilieff

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110182

---

Über konjugierte Doppelbindungen VI. Der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten. Über das Vorkommen von Polyen-Farbstoffen im Pflanzenreiche (p 716-724)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein, Willy Weigand

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110183

---

Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones IV (p 724-730)

Henri de Diesbach, Tonny Janzen

Published Online: Oct 24 2004 8:55PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110184

---

Recherches sur les silicates (p 731-750)

E. Cherbuliez, P. Rosenberg

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110185

---

Pflanzenfarbstoffe VII. Über Lycopin. (Vorläufige Mitteilung) (p 751-752)

P. Karrer, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110186

---

Krystallisierte Carotinoide aus Blüten des Wiesenranunkels und aus Hagebutten (p 752-754)

H. H. Escher

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110187



---

Über Mercuri-tetrammin-persulfat (p 754-758)

Fr. Fichter, Salomon Stern

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110188

---

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la Rédaction (p 758)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110189

---

Conseil de la Chimie Suisse. Séance tenue **a** Zurich (Ecole Polytechnique) le 4 décembre 1926 (p 759)

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110190

---

Conseil de la Chimie Suisse. Séance tenue **a** Berne (Schweizerhof) le 31 mars 1928 (p 760)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110191

---

Élimination et dosage de l'azote dans l'argon (p 761-763)  
Chs. Leu

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110192

---

Recherches sur la chlorodécaline (p 763-776)

P. Ferrero, M. Fehlmann

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110193

---

Über Azofarbstoffe aus Acetessigsäure-aniliden. (Darstellung der Acetessig-anilide und die Konstitution der Hansagelb) (p 776-786)

Hans Eduard Fierz-David, Edwin Ziegler

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110194

---

Rodationsdispersion von Zuckern (p 786-789)

Theodor Wagner-Jauregg

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110195

---

IX. Mitteilung über Oxycarbonylverbindungen. Über die Konstitution des Cotoins und Isocotoins. Isohydrocotoin (p 789-795)

P. Karrer, N. Lichtenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110196

---

Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène II. Etude de la nitration (p 795-812)

P. Ferrero, C. Caffisch

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110197

---

Complément **a** l'étude du phénomène de teinture de la soie **a** l'acétate (p 813-836)

V. Kartaschoff, G. Farine

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110198

---

Pflanzenfarbstoffe VIII. Ueber die Konstitution des Monardaeins (p 837-842)

P. Karrer, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19280110199

---

---

Zur Frage der Existenz optisch aktiver Carboniumsalze  
(p 842-847)

P. Karrer, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101100

---

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Alkali-chromichloride  
und über Chromiäke, die mehr als sechs Molekeln Ammoniak  
enthalten (p 848-864)

Fritz Ephraim, Wilfried Ritter

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101101

---

Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile II. Die Konstitution  
der Barbatinsäure (p 864-876)

Alexander St. Pfau

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101102

---

Über die reduktive Aufspaltung des Di-eugenol-äthylen-äthers  
(p 877-881)

Alexander St. Pfau

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101103

---

Über die Oxydation von n-Hexan (p 881-897)

Max Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101104

---

Synthèse du raffinose (p 898-900)

Hans Vogel, Amé Pietet

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101105

---

Sur le saccharose B (p 901-905)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101106

---

Sur les saccharoses C et D (p 905-909)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101107

---

Sur quelques nouveaux sucres du type du tréhalose  
(p 910-915)

Hans Vogel, Halina Debowska-Kurnicka

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101108

---

Über Pflanzenfarbstoffe IX. Der gelbe Farbstoff der roten  
Rose. Über die organischen Säuren einiger Blüten (p 916-919)

P. Karrer, Kurt Schwarz

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101109

---

Zur Konstitution des Delphinins (p 919-921)

Kaoru Kondo

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101110

---

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et  
l'ammoniac III. Le système-phénol-ammoniac (p 922-925)

E. Briner, O. Agathon

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101111

---

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac IV. Ammoniacations des naphthols, des diphenols, des acides oxy-benzoniques, des oxy-anthraquinones, des dioxy-anthraquinones et de l'ortho-nitrophénol; chaleurs d'ammoniacation (p 926-944)

E. Briner, A. Morf

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101112

---

Über die Hydrierung des Imidazol-Rings (p 944-964)

E. Waser, A. Gratsos

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101113

---

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. III. Darstellung zweier Dimethyl-hexylen-aldehyde (p 965-971)

H. Rupe, A. Wirz, P. Lotter

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101114

---

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la Rédaction (p 971)

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101115

---

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1928 (p 972-976)

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101116

---

Zur Theorie der Perkin'schen Synthese. Über den Mechanismus der Reaktion (p 977-1003)

Paul Kalnin

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101117

---

Sur quelques propriétés des métaux alcalins (p 1003-1026)

L. Hackspill

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101118

---

Zum Abbau der Säureazide nach Curtius (p 1027-1028)

Hans Lindemann

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101119

---

Sur quelques dérivés de la fluorindine et de la triphène-dioxazine. (X. Communication sur les fluorindines) (p 1028-1034)

F. Kehrmann, Charles Collaud

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101120

---

Zur Kenntnis des lose gebundenen Schwefels in Hühnereiweiss (p 1035-1042)

W. D. Treadwell, W. Eppenberger

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101121

---

Über die Konstitution eines neuen Oxy-benzo-fluorens (p 1042-1047)

Hans Eduard Fierz-David, Gaston Jaccard

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101122

---

Über hochpolymere Verbindungen. (11. Mitteilung)

(p 1047-1051)

H. Staudinger, R. Signer

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101123

---

Notiz zur Arbeit: E. Ott, Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren, organischen Substanzen (p 1052)

G. Mie, J. Hengstenberg

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101124

---

Versuch zu einer massanalytischen Gehaltsbestimmung von Eiweisslösungen (p 1053-1062)

W. D. Treadwell, W. Eppenberger

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101125

---

Über Lupinin (p 1062-1084)

P. Karrer, F. Canal, K. Zohner, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101126

---

Pufferstudien X. Zur Pufferung der Fäces, 2. Mitteilung

(p 1084-1094)

M. Kartagener

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101127

---

Über die Konstitution der Borwasserstoffe (p 1094-1097)

Fritz Ephraim

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101128

---

Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes I (p 1098-1125)

Henri de Diesbach, Paul Gubser

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101129

---

Recherches sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux (p 1125-1144)

E. Briner, G. H. Lunge, A. van der Wijk

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101130

---

Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène III. Étude sur la sulfonation (p 1144-1151)

P. Ferrero, G. Bolliger

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101131

---

Étude de la fusion alcaline des acides anthracène-mono-sulfoniques (p 1152-1159)

P. Ferrero, A. Conzetti

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101132

---

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XIII. Über die Oxydation der 13- bis 17-gliedrigen monocyclischen Ketone mit Caro'scher Säure zu den 14- bis 18-gliedrigen Lactonen (p 1159-1173)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101133

---

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XIV. Die Ketone des 19-, 21- und 29-gliedrigen Kohlenstoffrings (p 1174-1180)

L. Ruzieka, M. Stoll, H. Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101134

---

Zur Kenntnis der 2-Camphan-carbonsäure und der Camphan-ketone (p 1180-1200)

H. Rupe, Heinrich Hirschmann

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101135

---

Pflanzenfarbstoffe IX. Zur Kenntnis des Crocetins und Lycopins (p 1201-1209)

P. Karrer, A. Helfenstein, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101136

---

Notiz über den p-Methoxy-zimtalkohol (p 1209-1213)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101137

---

Untersuchungen über Carbazol-derivate I (p 1213-1219)

F. Kehrman, Friedrich Zweifel

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101138

---

Spectres d'absorption de thiurées Contribution **a** l'étude de la constitution de la thiurée (p 1219-1228)

H. Rivier, James Borel

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101139

---

Zur Kenntnis der Alkylierung von 2,5-Dioxo-piperazinen und Peptiden (p 1228-1241)

Ch. Gränacher, G. Wolf, A. Weidinger

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101140

---

Zur Kenntnis der  $\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure und einiger Chinolonderivate (p 1241-1252)

Ch. Gränacher, Ch. Kouninotis

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101141

---

Note sur l'hydrolyse fluorhydrique des matières protéiques (p 1252-1255)

E. Cherbuliez, R. Wahl

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101142

---

Über neue Salze des Jod(III)Kations (p 1256-1264)

Fr. Fichter, Salomon Stern

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101143

---

Elektrochemische Oxydation des  $\alpha$ -Methyl-naphthalins (p 1264-1267)

Fr. Fichter, Samuel Herzbein

Published Online: Oct 24 2004 8:54PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101144

---

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1928 (p 1268-1271)

Published Online: Oct 24 2004 8:53PM

DOI: 10.1002/hlca.192801101145

---

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la  
Rédaction (p 1272)  
Published Online: Oct 24 2004 8:54PM  
DOI: 10.1002/hlca.192801101146

---

### **Erratum**

Errata (p 1272)  
Published Online: Oct 24 2004 8:53PM  
DOI: 10.1002/hlca.192801101147

# Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(6. X. 27.)

## 1. Einleitung.

Der Begriff der Polarität eines Substituenten ist in sehr mannigfacher Form zur Deutung physikalischer Eigenschaften und chemischer Umsetzungen herangezogen worden. Wir werden die Polarität hier nur im Zusammenhang mit jenen Erscheinungen betrachten, die sich zahlenmässig aus dem Einfluss des Substituenten auf die Dissoziationskonstanten ionisierender Verbindung ableiten lassen.

Derartige Betrachtungen haben schon *Wi. Ostwald*<sup>1)</sup>, *G. Bredig*<sup>2)</sup>, *R. Bader*<sup>3)</sup>, *A. Hantzsch*<sup>4)</sup>, *R. Wegscheider*<sup>5)</sup>, *D. Vorländer*<sup>6)</sup> und andere Forscher<sup>7)</sup> angestellt. Man hat aber bald erkannt, dass durch unmittelbaren Vergleich der Dissoziationskonstanten verschiedenartiger Verbindungen sich widersprechende Ergebnisse hinsichtlich der Polarität eines bestimmten Substituenten ergeben können. *D. Vorländer*<sup>6)</sup> hat dies besonders klar hervorgehoben.

Es ist das Verdienst von *B. Flürscheim*<sup>8)</sup>, einen Versuch zur Lösung der Widersprüche unternommen zu haben. Er zerlegt zu diesem Zweck den Einfluss des Substituenten, der sich aus der Änderung der Dissoziationskonstanten ergibt, in drei Faktoren. Der erste Faktor, der nur bei ortho-Substituenten in Erscheinung tritt, wird auf mechanisch interpretierte sterische Einflüsse zurückgeführt. Der zweite Faktor soll durch mehr oder minder grosse Valenzbeanspruchung des Substituenten im Sinne *A. Werner's* zustande kommen und sich alternierend im Benzolring fortpflanzen<sup>9)</sup>. Der dritte Faktor endlich, der nicht mehr alternierend von der Stellung des Substituenten abhängt, soll seiner Polarität entspringen. In der neueren Literatur taucht er

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **3**, 170 (1889).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **13**, 289 (1894).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **6**, 287 (1890).

<sup>4)</sup> B. **32**, 3066 (1899).

<sup>5)</sup> M. **23**, 310 (1902).

<sup>6)</sup> A. **320**, 99 (1901).

<sup>7)</sup> Die ausserordentlich umfangreiche Literatur kann hier und an späteren Stellen dieser Abhandlung nicht vollständig berücksichtigt werden.

<sup>8)</sup> Soc. **95**, 718 (1909); Soc. **97**, 84 (1910); Chem. and Ind. **44**, 246 (1925).

<sup>9)</sup> Die daran geknüpften Schlüsse über Substitutionsprozesse, *B. Flürscheim*, J. pr. [2] **66**, 321 (1902); **71**, 497 (1905) spielen im obigem Zusammenhang keine Rolle. Vergl. die Stellungnahme *A. F. Hollemans*, J. pr. [2] **74**, 157 (1906), sowie *B. Flürscheim*, J. pr. [2] **76**, 165 (1907).

unter dem Namen „general polarity“<sup>1)</sup> wieder auf. Dem alternierenden Effekt, dessen Ursprung uns schon in Betrachtungen von *J. Thiele*<sup>2)</sup> enthalten zu sein scheint, haben *A. Lapworth*<sup>3)</sup>, sowie *W. O. Kermack* und *R. Robinson*<sup>4)</sup> eine elektronen-theoretische Deutung und den Namen „induced alternate polarity“ gegeben. Dieser Effekt äussert sich auch im Energie-inhalt stellungsomerer Benzolderivate, wie *P. E. Verkade*<sup>5)</sup> durch Vergleich der Verbrennungswärmen gezeigt hat.

Unabhängig von allen speziellen Vorstellungen über Wesen und Zustandekommen der alternierenden Wirkungen lässt sich für die allgemeine Polarität  $p$  ein Mass aus den Dissoziationskonstanten nach *B. Flürscheim* durch den Ausdruck

$$(1) \quad p = \frac{K_m + K_p}{2 K_u}$$

finden. Hierin bedeuten  $K_m$  und  $K_p$  die Dissoziationskonstanten des meta- und para-Substitutionsproduktes, während  $K_u$  die Dissoziation der unsubstituierten Verbindung misst. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse, zu denen man durch diese formelle Zerlegung gelangt, hängt davon ab, mit welcher Näherung die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind: 1. Die sterischen Effekte sollen in m- und p-Stellung nicht mehr zur Geltung kommen, oder aber für die m- und p-Verbindung gleich gross sein. 2. Die alternierende Wirkung soll sich in m- und p-Stellung mit gleicher Intensität, aber entgegengesetztem Vorzeichen auswirken. Für die Vergleiche, die wir ziehen werden, genügt es, wenn im Falle eines Abklingens der Wirkung<sup>6)</sup> dieses in den substituierten Benzoesäuren, Phenolen und Anilinen gleichartig stattfindet.

Beispiele für den Sinn des Zerlegungsverfahrens: 1. Bestimmung der Polarität der OH-Gruppe durch Vergleich ihres Einflusses auf Phenol und Anilin. Die Dissoziationskonstanten betragen:

Phenol . . . . .	- log $K = 10,14$
Brenzcatechin . . . . .	- log $K = 9,85$
Anilin . . . . .	- log $K = 4,517$
o-Aminophenol . . . . .	- log $K = 4,72$

Daraus ergibt sich, dass die OH-Gruppe im ersten Falle die Säurenatur verstärkt, im zweiten dagegen schwächt. Man hätte sie im ersten Falle als negativierend, im zweiten als positivierend zu bezeichnen. Berechnet man aber nach der angegebenen Gleichung (1) aus den Dissoziationskonstanten der zugehörigen m- und p-Verbindungen die allgemeine Polarität, so findet man aus den Zahlen der Tabelle III für die Wirkung im Phenol

1) *G. N. Lewis* „Valence and the structure of the atoms and molecules“, New York 1923, ferner z. B. *A. Lapworth*, Soc. **121**, 416 (1922).

2) A. **306**, 87 (1899).

3) Soc. **121**, 416 (1922).

4) Soc. **121**, 427 (1922).

5) Siehe Fussnote 2, S. 11.

6) Vergl. dazu *K. Hojendahl*, Soc. **125**, 1381 (1924) sowie *C. F. v. Duin*, R. **46**, 256 (1927).

7) Die  $-\log K$ -Werte entsprechen der  $H^+$ -Ionenkonzentration eines äquimolaren Gemisches von freier Base und Chlorhydrat. Näheres siehe Seite 5 ff.



$p = 1,4$ , für die Wirkung im Anilin  $p = 1,2$ . Die Polarität der OH-Gruppe ist also nicht nur dem Vorzeichen nach identisch, sondern auch numerisch nahezu gleich.

2. Bestimmung der Polarität der OH-Gruppe durch Vergleich ihres Einflusses auf Benzoesäure und Anilin. Die Dissoziationskonstanten betragen:

Benzoesäure . . . . .	- log $K = 4,18$
m-Oxybenzoesäure . . . . .	- log $K = 4,06$
Anilin . . . . .	- log $K = 4,51$
m-Aminophenol . . . . .	- log $K = 4,17$

Aus den Zahlen ergibt sich auch hier, dass die OH-Gruppe sowohl die Benzoesäure als auch das Anilin acidifizierend beeinflusst. Berechnet man aber  $p$  nach Gleichung (1), so ergibt sich für die Wirkung auf die Benzoesäure  $p = 0,9$ , für die Wirkung auf das Anilin  $p = 1,2$ . Die OH-Gruppe wirkt also in einem Fall acidifizierend, beim Anilin bewirkt sie aber eine Schwächung der Säurenatur.

In beiden Beispielen ist die Polarität der Substituenten durch unmittelbaren Vergleich der Dissoziationskonstanten nicht zu erkennen.

B. *Flürscheim* hält die nach Gleichung (1) ermittelten Polaritäten für eine charakteristische und konstante Eigenschaft der Substituenten, die sich zur Vorausberechnung der Dissoziationskonstanten neuer Verbindungen benützen lässt. *I. B. Shoemith* und *R. H. Slater*<sup>1)</sup>, die Hydrolyse und Reduktion substituierter Benzylbromide verglichen, *J. Allan*, *A. E. Oxford*, *R. Robinson* und *J. C. Smith*<sup>2)</sup>, die Substitutionsversuche am Benzol in gleichem Sinne verwertet haben, sowie *C. F. v. Dwin*<sup>3)</sup> und *S. C. Olivier* und *G. Berger*<sup>4)</sup> sprechen von einer Polarität der Substituenten schlechthin, ohne dazu Stellung zu nehmen, ob das Ergebnis nur für den Substituenten in den untersuchten Verbindungen gilt oder allgemein für alle Verbindungen, in die man den Substituenten einführt.

Das Ziel der vorliegenden Abhandlung ist es, zu prüfen, wie weit die angenommene Konstanz der Polarität eines bestimmten Substituenten in verschiedenen Verbindungen zu Recht besteht. Wir haben zu diesem Zweck sechs verschiedene Gruppen in ortho-, meta- und para-Stellung der Benzoesäure, des Phenols und des Anilins eingeführt und, soweit keine Messungen schon vorlagen, die Dissoziationskonstanten bestimmt.

## 2. Zur Deutung der Dissoziationskonstanten von Aminen.

Die Vergleichbarkeit der Dissoziationskonstanten substituierter Aniline mit denjenigen substituierter Benzoesäuren und Phenole hängt ab von den Vorstellungen über den Ionisierungsmechanismus der Amine.

*J. N. Pring*<sup>5)</sup> hat die Dissoziationskonstanten einiger Amine in Wasser, in 50-proz. und 90-proz. Aceton bestimmt, indem er mit Chinhydron- und Wasserstoff-elektroden und auf kolorimetrischem Wege die  $H^+$ -Ionenkonzentration ermittelte. Er findet zunächst, dass

<sup>1)</sup> Soc. **129**, 214 (1926).

<sup>2)</sup> Soc. **129**, 401 (1926).

<sup>3)</sup> Vergl. dazu *K. Hojendahl*, Soc. **125**, 1381 (1924) sowie *C. F. v. Dwin*, R. **46**, 256 (1927).

<sup>4)</sup> R. **46**, 516 und 541 (1927); Am. Soc. **49**, 1786 (1927).

<sup>5)</sup> Faraday **19**, 705 (1923).

zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und den gefundenen Dissoziationskonstanten keine einfache Beziehung besteht. Unberücksichtigt bleibt dabei im Falle der primären Amine die Möglichkeit der Bildung *Schiff'scher* Basen, für welche das Gleichgewicht



merklich auf der rechten Seite liegen könnte<sup>1)</sup>.

*J. N. Pring* kommt zu der Ansicht, dass es nicht statthaft sei, potentiometrisch oder konduktometrisch bestimmte Dissoziationskonstanten untereinander zu vergleichen, solange man nichts Sicheres über das jeweilige Verhältnis hydratisierter zu unhydratisierter Base aussagen kann. Es sind aber von *H. Goldschmidt* und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> zahlreiche Versuche über die Basizität von Aminen in nicht wässrigen Lösungsmitteln ausgeführt worden und es hat sich ergeben, dass die so gefundenen „aminolytischen Konstanten“, welche die Tendenz des dreiwertigen Stickstoffs, in den koordinativ vierwertigen überzugehen, messen, mit den durch Leitfähigkeitsmessungen der wässrigen Lösungen erhaltenen Werten eine bemerkenswerte Analogie zeigen. Für die Betrachtung der Amin-gleichgewichte ist es unseres Erachtens nicht notwendig, mit undissoziierten  $\text{RNH}_3\text{OH}$ -Molekeln zu rechnen. Denn diese Molekelgattungen werden nach der Oktett-theorie sehr starke Basen, d. h. praktisch vollständig ionisiert sein, was auch mit den Erfahrungen im Einklang steht. Dann ist aber die Basizität durch die Lage des Gleichgewichts<sup>3)</sup>



eindeutig festgelegt und überdies eine formelle Analogie zur elektrolitischen Dissoziation der Carbonsäuren



erreicht. Wir verkennen nicht, dass die Frage der Hydratisierung für die Behandlung unseres Problems noch lange nicht genügend geklärt ist. Doch scheint es uns unberechtigt, die dadurch bedingten Unsicherheiten nur bei den Aminen zu suchen. Man hätte Gleiches auch gegen die Dissoziationskonstanten von Carbonsäuren einzuwenden, die nach *J. Böeseken*<sup>4)</sup> in wässriger Lösung teilweise in der Form  $-\text{C}(\text{OH})_3$  enthalten sind.

In den folgenden Tabellen und Abhandlungen sind alle Dissoziationskonstanten von Aminen — auch die in der Literatur nach der Gleichung  $\text{RNH}_3\text{OH} = \text{RNH}_3' + \text{OH}'$  berechneten — gemäss Gleichung (2) angegeben, so dass  $-\log K$  dem  $p_{\text{H}}$ -Wert eines äquimolaren

<sup>1)</sup> Über die Dissoziationskonstanten *Schiff'scher* Basen vergl. *H. v. Euler* und *O. Svanberg*, Fermentforschung **4**, 29 (1920).

<sup>2)</sup> *Z. physikal. Ch.* **29**, 89 (1899); *Z. physikal. Ch.* **99**, 116 (1921); *A.* **351**, 108 (1907).

<sup>3)</sup> *G. N. Lewis*, l. c.; *E. Q. Adams*, *Am. Soc.* **38**, 1503 (1916); *L. Michaelis* und *M. Mizutani*, *Z. physikal. Ch.* **116**, 135 (1925); *R. Kuhn* und *F. Zumstein*, *B.* **59**, 488 (1926).

<sup>4)</sup> *R.* **40**, 553 (1921).

Gemisches von freier Base und Chlorhydrat unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten entspricht.

### 3. Die Messungsergebnisse.

Die sechs Substituenten, deren Wirkung wir vergleichen, sind  $\text{CH}_3$ , Cl, OH, COOH,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_2$ . Die Dissoziationskonstanten der in Tabelle I mit Fussnoten versehenen Verbindungen sind der V. Auflage (1923) der Tabellen von *H. Landolt-Börnstein* entnommen und als  $-\log K$  angegeben. Für die Terephthalsäure in wässriger

**Tabelle I.**

Dissoziationskonstanten substituierter Benzoesäuren, Phenole und Aniline in wässriger Lösung.

Name	$-\log K$	$t$	Name	$-\log K$	$t$	Name	$-\log K$	$t$
Benzoesäure <sup>1)</sup>	4,18	25 <sup>0</sup>	Phenol <sup>5)</sup>	10,14	15 <sup>0</sup>	Anilin . . . . .	4,51	25 <sup>0</sup>
o-Amino-benzoes. <sup>2)</sup>	4,95	18 <sup>0</sup>	o-Amino-phenol	9,71	22 <sup>0</sup>	o-Phenylendiamin	4,47	20 <sup>0</sup>
m- „ „ <sup>3)</sup>	4,79	18 <sup>0</sup>	m- „ „	9,87	22 <sup>0</sup>	m- „ „	4,88	20 <sup>0</sup>
p- „ „ <sup>3)</sup>	4,95	25 <sup>0</sup>	p- „ „	10,30	22 <sup>0</sup>	p- „ „	6,08	20 <sup>0</sup>
o-Oxy-benzoesäure	2,97	19 <sup>0</sup>	Brenzcatechin	9,85	20 <sup>0</sup>	o-Amino-phenol .	4,72	21 <sup>0</sup>
m- „ „	4,06	19 <sup>0</sup>	Resorcin . .	9,81	20 <sup>0</sup>	m- „ „ . .	4,17	21 <sup>0</sup>
p- „ „	4,48	19 <sup>0</sup>	Hydrochinon	10,35	20 <sup>0</sup>	p- „ „ . .	5,50	21 <sup>0</sup>
o-Methyl-benzoes. <sup>4)</sup>	3,92	25 <sup>0</sup>	o-Kresol . .	10,20	25 <sup>0</sup>	o-Toluidin <sup>8)</sup> . . .	4,41	25 <sup>0</sup>
m- „ „ <sup>1)</sup>	4,25	25 <sup>0</sup>	m- „ „ . .	10,01	25 <sup>0</sup>	m- „ „ <sup>8)</sup> . . .	4,67	25 <sup>0</sup>
p- „ „ <sup>1)</sup>	4,37	25 <sup>0</sup>	p- „ „ . .	10,17	25 <sup>0</sup>	p- „ „ <sup>8)</sup> . . .	5,2	25 <sup>0</sup>
ortho-Phthalsäure <sup>2)</sup>	2,91	25 <sup>0</sup>	o-Oxy-benzoes., II. Stufe <sup>9)</sup>	13	25 <sup>0</sup>	o-Amino-benzoes. <sup>2)</sup>	2,05	25 <sup>0</sup>
m- „ „ <sup>4)</sup>	3,54	25 <sup>0</sup>	m- „ „	9,93	19 <sup>0</sup>	m- „ „ <sup>3)</sup>	2,98	25 <sup>0</sup>
Terephthalsäure .	3,5	—	p- „ „	9,32	19 <sup>0</sup>	p- „ „ <sup>3)</sup>	2,26	25 <sup>0</sup>
o-Nitrobenzoes. <sup>4)</sup>	2,17	25 <sup>0</sup>	o-Nitro-phenol <sup>7)</sup>	7,17	25 <sup>0</sup>	o-Nitro-anilin . .	-0,3	25 <sup>0</sup>
m- „ „ <sup>4)</sup>	3,45	25 <sup>0</sup>	m- „ „ <sup>5)</sup>	8,28	25 <sup>0</sup>	m- „ „ . .	2,50	25 <sup>0</sup>
p- „ „ <sup>4)</sup>	3,39	25 <sup>0</sup>	p- „ „ <sup>6)</sup>	7,15	25 <sup>0</sup>	p- „ „ . .	1,0	25 <sup>0</sup>
o-Chlor-benzoes. <sup>4)</sup>	2,87	25 <sup>0</sup>						
m- „ „ <sup>4)</sup>	3,80	25 <sup>0</sup>						
p- „ „ <sup>4)</sup>	4,03	25 <sup>0</sup>						

<sup>1)</sup> *G. F. White* und *H. C. Jones*, *Am.* **44**, 197 (1910).

<sup>2)</sup> *H. Lundén*, *Z. physikal. Ch.* **54**, 532 (1906).

<sup>3)</sup> *K. Winkelblech*, *Z. physikal. Ch.* **36**, 546 (1901); *N. Bjerrum*, *Z. physikal. Ch.* **104**, 147 (1923); *L. Michaelis* und *M. Mizutani* l. c.

<sup>4)</sup> *Wi. Ostwald*, *Z. physikal. Ch.* **3**, 369 (1889).

<sup>5)</sup> *H. Lundén*, *Z. physikal. Ch.* **70**, 249 (1910).

<sup>6)</sup> *H. Lundén*, *J. chim. phys.* **5**, 574 (1907).

<sup>7)</sup> *A. F. Holleman*, *R.* **21**, 432 (1902).

<sup>8)</sup> *G. Bredig*, *Z. physikal. Ch.* **13**, 191 (1894).

<sup>9)</sup> *G. Senter* und *F. Butte*, *Soc.* **101**, 2532 (1912).

Lösung ist der von *R. Wegscheider* berechnete  $K_1$ -Wert eingesetzt<sup>1)</sup>. Die Angaben über die Kresole entstammen einer Arbeit von *D. R. Boyd*<sup>2)</sup> (Hydrolyse). Für die Nitraniline haben wir die Messungen von *R. C. Farmer* und *F. J. Warth*<sup>3)</sup> (Verteilungsgleichgewicht) verwendet. Die Dissoziationskonstante des Anilins ist der Arbeit von *J. N. Pring*<sup>4)</sup> entnommen. Die Phenylendiamine sind nach den Messungen von *R. Kuhn* und *F. Zumstein*<sup>5)</sup> neu berechnet worden. Herr *F. Zumstein* hat auch nach einem besonderen Verfahren elektrometrisch die Dissoziationskonstanten der Dioxy-benzole bestimmt, die im experimentellen Teil mitgeteilt werden. Alle übrigen Zahlen sind von uns elektrometrisch gemessen worden.

Die Konstanten der Chlor-substitutionsprodukte liessen sich aus Gründen, die im experimentellen Teil angeführt werden, in wässriger Lösung nicht ermitteln. In 50-proz. Methylalkohol, in dem wir zum Vergleich auch Benzoesäure, Phenol und Anilin gemessen haben, ergaben sich die Werte der Tabelle II.

**Tabelle II.**  
Dissoziationskonstanten in 50-proz. Methylalkohol.

Name	$-\log K$	$t$	Name	$-\log K$	$t$	Name	$-\log K$	$t$
Benzoessäure . . .	5,29	20 <sup>0</sup>	Phenol . . .	10,91	20 <sup>0</sup>	Anilin . . . . .	3,99	18 <sup>0</sup>
o-Chlor-benzoës. 6)	4,15	18 <sup>0</sup>	o-Chlor-phenol	9,5	20 <sup>0</sup>	o-Chlor-anilin . .	2,23	21 <sup>0</sup>
m- „ . . .	4,84	18 <sup>0</sup>	m- „ . . .	9,71	20 <sup>0</sup>	m- „ . . .	3,04	21 <sup>0</sup>
p- „ . . .	5,00	18 <sup>0</sup>	p- „ . . .	10,33	20 <sup>0</sup>	p- „ . . .	3,57	22 <sup>0</sup>

Nach Gleichung (1) ergeben sich aus den Tabellen I und II folgende relative Polaritäten.

**Tabelle III.**  
Polarität verschiedener Substituenten am Benzolkern.

Substituent	$\frac{K_m + K_p}{2 K_u}$	$\frac{K_m + K_p}{2 K_u}$	$\frac{K_m + K_p}{2 K_u}$
	Benzoessäure	Phenol	Anilin
NH <sub>2</sub> . . . . .	0,2	1,3	0,2
CH <sub>3</sub> . . . . .	0,8	1,1	0,4
OH . . . . .	0,9	1,4	1,2
COOH . . . . .	4,6	4,0	110
NO <sub>2</sub> . . . . .	5,5	520	etwa 2000
Cl Wasser . . .	1,9		
Cl 50% CH <sub>3</sub> OH	2,3	10	6

<sup>1)</sup> M. **23**, 310 (1902).      <sup>2)</sup> Soc. **107**, 1540 (1915).      <sup>3)</sup> Soc. **85**, 1726 (1904).  
<sup>4)</sup> l. c., Seite 5.      <sup>5)</sup> B. **59**, 488 (1926).  
<sup>6)</sup> Die Messungen der 3 Chlor-benzoësäuren finden sich in der folgenden Arbeit.

Aus Tabelle III ist zu ersehen, dass die Polarität eines Atoms oder einer Atomgruppe nicht, wie angenommen wurde, eine charakteristische und konstante Grösse ist, sondern dass sie in hohem Masse von der Natur der Verbindung abhängt, in die das Atom oder die Atomgruppe eingeführt wird.

In der Tabelle bedeuten Zahlen grösser als 1, dass die allgemeine Polarität des Substituenten (unabhängig von seinem alternierenden Einfluss) die Säurenatur der untersuchten Verbindung verstärkt, im Falle der Amine die Basizität schwächt. *A. Lapworth*<sup>1)</sup> bezeichnet solche Substituenten als „anionoid“, während den „kationoiden“ in obiger Tabelle Zahlen kleiner als 1 zukommen. Man erkennt, dass die Aminogruppe die Acidität der Benzoesäure erniedrigt, die des Phenols ein wenig erhöht und die des Anilins wiederum erniedrigt. Die Aminogruppe wirkt also durchaus nicht einsinnig<sup>2)</sup>. Wir möchten sie als einen Substituenten von amphoterer Polarität bezeichnen. Auch die Methyl- und Hydroxyl-Gruppe sind hierher zu zählen. Erstere wirkt auf Benzoesäure und auf Anilin aciditätsvermindernd; sie erhöht aber die Acidität des Phenols. Die OH-Gruppe dagegen erhöht die Acidität von Phenol und Anilin, schwächt aber die Carboxylgruppe der Benzoesäure. Cl, NO<sub>2</sub> und COOH sind zwar in allen untersuchten Verbindungen negativierend, aber die quantitativen Unterschiede sind, namentlich bei der NO<sub>2</sub>-Gruppe, ausserordentlich gross.

Trotz allem trifft aber die „Polaritäts-reihe“, die *B. Flürscheim* für die Wirkungen auf Benzoesäure fand, fast genau auch für die Wirkungen auf Phenol und Anilin zu. Die negative Natur der Substituenten nimmt in folgender Reihe ab:

Benzoesäure:	NO <sub>2</sub> ,	COOH,	Cl,	OH,	CH <sub>3</sub> ,	NH <sub>2</sub>
Phenol <sup>3)</sup> :	NO <sub>2</sub> ,	COOH,		OH,	NH <sub>2</sub> ,	CH <sub>3</sub>
Anilin <sup>3)</sup> :	NO <sub>2</sub> ,	COOH,		OH,	CH <sub>3</sub> ,	NH <sub>2</sub>

*J. B. Shoosmith* und *R. H. Slater*<sup>4)</sup> finden sowohl durch Vergleich der Werte, die sich aus der Reduktion als auch aus der Hydrolyse substituierter Benzylbromide ergeben, die Reihenfolge:

Benzylbromid<sup>5)</sup>: NO<sub>2</sub>, COOH, Cl, CH<sub>3</sub>.

Man gelangt also auf ganz verschiedenen Wegen zu nahe übereinstimmenden Polaritäts-reihen und man gewinnt die Überzeugung, dass diesen — die ja nur aus einer formellen Zerlegung hervorgegangen

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Bei allen von uns gemessenen Ampholyten ist mit dem Vorhandensein von Zwitterionen zu rechnen. Vgl. die zitierten Arbeiten von *E. Q. Adams*, *N. Bjerrum*, *L. Michaelis* und *M. Mizutani*. Man könnte aus den vorliegenden Messungen auf die relative Menge der Zwitterionen schliessen. Wir gehen jedoch hier nicht darauf ein.

<sup>3)</sup> Die Polaritäten des Cl wurden in diese Reihen nicht aufgenommen, da sie nur für 50-proz. Methylalkohol bekannt sind.

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> Vergl. auch die Versuche von *S. Olivier*, R. **42**, 775 (1923) sowie *C. F. v. Duin* l. c.

sind — auch im Naturgeschehen eine reale Bedeutung zukommen wird. Die Zusammenhänge, die in den Polaritätsreihen sich zu erkennen geben, sind allerdings noch verschwommen und die zahlenmässige Erfassung der Reihen erscheint noch nicht annähernd möglich.

Dieselbe Betrachtung möchten wir auch den Haftfestigkeitsreihen widmen. Sie werden, so wie die Polaritätsreihen, nach ganz unabhängigen Methoden<sup>1)</sup> nahe übereinstimmend erhalten. Ihr Sinn ist aber zahlenmässig vorerst schwer verständlich.

Die Widersprüche, zu denen man bei Heranziehung des *Thiele-Werner*'schen Prinzips zur Erklärung der Radikaldissoziation aus Haftfestigkeitsreihen gelangt<sup>2)</sup>, sind vergleichbar den Unstimmigkeiten, die sich ergeben, wenn man aus Polaritätsreihen numerisch Dissoziationskonstanten zu errechnen versucht.

#### 4. Zur Sonderstellung der ortho-Substituenten.

Bei der Ermittlung der allgemeinen Polaritäten sind die Dissoziationskonstanten der o-Verbindungen unberücksichtigt geblieben. *B. Flürscheim* hat angenommen, dass durch „sterische Hinderung“ bei den o-Substituenten besondere Effekte hinzukommen, deren Grösse sich aus den Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ester nach *V. Meyer*<sup>3)</sup> und nach *J. J. Sudborough* und seinen Mitarbeitern<sup>4)</sup> ableiten lassen sollte. Gegen die von *V. Meyer* eingeführte mechanische Auslegung der „sterischen Hinderung“ sprechen schon die Untersuchungen von *A. Michael*<sup>5)</sup>, *N. V. Sidgwick* und seinen Mitarbeitern<sup>6)</sup>, *S. Olivier*<sup>7)</sup> und von *J. B. Shoesmith* und *R. H. Slater*<sup>8)</sup>. Aus Tabelle I können wir ein annäherndes Mass für den von *B. Flürscheim* angenommenen „sterischen Effekt“ ableiten. Wenn wir den Quotienten

$$(4) \quad s = \frac{K_o + K_m}{K_m + K_p}$$

bilden, so fallen — von einem Abklingen des alternierenden Effektes wieder abgesehen — die Wirkungen der allgemeinen und der induzierten Polarität heraus. Der nach (4) berechnete „sterische Effekt“ *s* ist für die untersuchten Substituenten in Tabelle IV verzeichnet.

<sup>1)</sup> Vergl. die Zusammenstellung der Ergebnisse bei *J. v. Braun* und *K. Moldaenke*, B. **56**, 2165 (1923).

<sup>2)</sup> *St. Goldschmidt* und *K. Renn*, B. **55**, 628 (1922).

<sup>3)</sup> B. **27**, 510, 1580, 3146 (1894); B. **28**, 189, 1258 (1895); B. **29**, 830, 839, 1397 (1896); ferner *A. M. Kellas*, Z. physikal. Ch. **24**, 221 (1897).

<sup>4)</sup> Soc. **73**, 81 (1898); Soc. **75**, 467 (1899); Soc. **85**, 234 (1904) usw.

<sup>5)</sup> B. **42**, 310 (1909).

<sup>6)</sup> Von den zahlreichen Arbeiten vergl. vor allem Soc. **125**, 527 (1924) und Soc. **107**, 1202 (1915).

<sup>7)</sup> R. **45**, 296 (1926).

<sup>8)</sup> l. c.

**Tabelle IV.**

Wirkungsvergleich der Substituenten in ortho-Stellung.

Substituent	$\frac{K_o + K_m}{K_m + K_p}$ Benzoessäure	$\frac{K_o + K_m}{K_m + K_p}$ Phenol	$\frac{K_o + K_m}{K_m + K_p}$ Anilin
NH <sub>2</sub> . . . . .	1	1,8	4
OH . . . . .	10	1,4	1,3
CH <sub>3</sub> . . . . .	1,8	1	2,2
COOH . . . . .	2,7	— <sup>1)</sup>	1,6
NO <sub>2</sub> . . . . .	9,1	1	etwa <sup>2)</sup>
Cl (Wasser) . . . . .	6,2		
Cl (CH <sub>3</sub> OH, 50%) . . . . .	3,5	2,2	5,8

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, für die wir vorerst freilich keine Erklärung wissen, dass in allen Fällen  $s \geq 1$  gefunden wird. Das bedeutet, dass die durch o-Stellung bedingten besonderen Effekte bei allen untersuchten Verbindungen im Sinne einer Erhöhung der Acidität wirken, mag es sich um Carbonsäuren, Phenole oder um Amine handeln.

Tabelle IV ergibt ferner, dass die ortho-Effekte eines bestimmten Atoms oder einer Atomgruppe ausserordentlich von der Natur der ionisierenden Verbindung abhängen und die relativen Effekte verschiedener Atome und Atomgruppen in der Reihe der Benzoessäure, des Phenols und Anilins ganz ungleich ausfallen. Die gefundenen Zahlen sind unvereinbar mit der Annahme, dass die Sondereffekte, welche Substituenten in o-Stellung auf die Dissoziationskonstanten ausüben, durch deren Atom- oder Ionenradien in einfacher Weise bedingt werden.

Zu übereinstimmenden Schlüssen ist schon P. E. Verkade<sup>2)</sup> auf Grund eines systematischen Vergleichs der Verbrennungswärmen stellungsisomerer Benzolsubstitutionsprodukte gelangt.

Der Weg, auf dem versucht wurde, das Wesen der Dissoziationskonstanten zu erfassen, besteht in der willkürlichen Annahme bestimmter Wechselwirkungen der Molekel, durch deren Superposition das messbare Resultat bedingt sein soll. Man hat sich bemüht, von den besprochenen Wirkungen der o-Substituenten abgesehen, zwei

<sup>1)</sup> An diesen Platz käme der Wert 0,2 zu stehen. Er darf aber mit den andern Zahlen nicht verglichen werden, denn der gesuchte Effekt wird hier durch elektrostatische Wirkungen überdeckt. Wäre es möglich, die Dissoziation der Salicylsäure als Phenol zu messen, ohne dass gleichzeitig die COOH-Gruppe ionisiert, so würde der obige Wert zweifellos grösser als 1 ausfallen.

<sup>2)</sup> Verbrandingswarmten van plaatsingsisomere benzolderivaten en de theorie der geïnduceerde alterneerende polariteit. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam **35**, 492 (1926). Vgl. auch C. F. v. Duin, l. c. S. 4.

verschiedene Ursachen für die Änderung der Dissoziationskonstanten durch einen Substituenten verantwortlich zu machen.

1. Wirkungen, die vom Substituenten durch die Atomkette zur ionisierenden Gruppe gelangen. Sie sind einem Kabeltelegramm zu vergleichen. Die Effekte, die durch allgemeine und durch induzierte wechselnde Polaritäten bedingt werden, gehören wohl vorwiegend hierher. 2. Wirkungen, die nach Art eines Radiotelegramms neben den Wirkungen durch die Atomkette zur Geltung kommen. Unter ihnen sind die Einflüsse ionisierter auf ionisierende Gruppen von besonderer Bedeutung und sie sind nach *N. Bjerrum*<sup>1)</sup> einer gesonderten theoretischen Behandlung auf elektrostatischer Grundlage am weitesten zugänglich. Diese Radiotelegramme sollen nach *N. Bjerrum* und nach *L. Ebert*<sup>2)</sup> in unmittelbarer Beziehung zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels stehen. Es ist aber anzunehmen, dass auch die unter 1) angenommenen Wirkungen durch die Natur des Lösungsmittels beeinflussbar sind. Nach dieser Richtung könnte man versuchen, unseren Befund zu deuten, dass die Polaritäten des Chlors merklich verschieden ausfallen, je nachdem man die Dissoziationskonstanten der Chlorbenzoesäuren in Wasser oder in 50-proz. Methylalkohol zugrunde legt.

Wenn man erkennt, wie vielfach bedingt der zahlenmässige Ausdruck einer Erscheinung ist und der Versuch fehlgeschlagen hat, sie durch Überlagerung charakteristischer und konstanter Einzelwerte zu deuten, muss man sich fragen, ob die versuchte Zerlegung überhaupt von Wert ist.

Der eine wird weiterhin am Postulate der charakteristischen und konstanten Einzelwerte festhalten und behaupten, dass nur die Art, in der die Superposition versucht wurde, unzutreffend war.

Der andere wird auf eine Zerlegung von vornherein verzichten, die Molekel als Ganzes betrachten und als „Eigenwertproblem“ zu behandeln versuchen.

Der erstere wird zu immer komplizierteren Funktionen gelangen und Gefahr laufen, dass die Einzelwerte, die er durch seine Funktionen verknüpft, zu reinen Rechengrössen herabsinken, denen der anfangs unterlegte physikalische Sinn verloren geht. Es ist möglich, dass er dabei zu denselben Ergebnissen geführt wird, zu denen der andere unter Vermeidung von Postulaten gelangt.

## Experimenteller Teil.

### *I. Messapparatur und Präparate.*

Der Apparat, mit dem alle Messungen ausgeführt wurden, war die bekannte *Michaelis*'sche Anordnung<sup>3)</sup>. Die verwendeten Präzisions-

<sup>1)</sup> *Z. physikal. Ch.* **106**, 219 (1923).

<sup>2)</sup> *B.* **58**, 175 (1925).

<sup>3)</sup> *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914.



Rheostaten waren von *Edelmann*, München. Das *Weston*'sche Normal-element wurde mindestens jede Woche einmal mit einem reichsamtlich geaichteten Instrument verglichen. Als Ableitungselektrode wurde eine gesättigte Kaliumchlorid-Calomel-Elektrode verwendet, die ebenfalls mindestens jede Woche einmal mit Acetatpuffer geaicht wurde. Die Messungen mit Wasserstoff wurden in U-Elektroden nach *L. Michaelis*<sup>1)</sup> ausgeführt. Über die Messungen mit Chinhydron und die Abhängigkeit der Messgenauigkeit von der Temperatur (s. Seite 37 und 38 ff.).

Die Elektroden wurden mit der Kaliumchloridwanne durch mit Kaliumchlorid getränkte Wollfäden verbunden, die, in einem Gummischlauch steckten. Vergleichsversuche, besonders in Methylalkohol-Lösungen, mit Kaliumchlorid-getränkten Agar-Hebern ergaben keine Differenz der Werte der E.M.K.

Über das zu allen Messungen verwendete Wasser siehe Seite 73. Der Methylalkohol wurde aus reinstem *Kahlbaum*'schen Fabrikat mit Magnesium nach der Methode von *N. Bjerrum* und *L. Zechmeister*<sup>2)</sup> weiter gereinigt. Die Messungen in 50-proz. Methylalkohol beziehen sich auf gleiche Volumteile Wasser und Methylalkohol.

Die zur Darstellung der Natriumsalze der Puffergemische nötige 0,1-n. Lauge wurde aus carbonatfreier Lauge nach *S. P. L. Sörensen*<sup>3)</sup> durch entsprechendes Auffüllen mit kohlendioxidfreiem Wasser jedesmal kurz vor Gebrauch frisch hergestellt.

Die den Puffergemischen zugefügte Kaliumchloridlösung wurde aus analysenreinem Kaliumchlorid (*Kahlbaum*) und kohlendioxidfreiem Wasser hergestellt. Zur Prüfung der Pufferungsunfähigkeit dieser Lösung wurde folgender Versuch ausgeführt. Je 0,5 g Kaliumchlorid wurden in 3 cm<sup>3</sup> kohlendioxidfreiem Wasser elektrometrisch gemessen.

(I)	470 MV
(II)	471 MV

Nun wurde zu (I) 0,1 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Natronlauge und zu (II) ebenso 0,1 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Salzsäure zugefügt und nunmehr wiederum gemessen.

(I)	785 MV
(II)	401 MV

Das verwendete Chinhydron war ebenfalls von *Kahlbaum*. Wir machten in verschiedenen Puffer-Lösungen Parallelversuche mit einem Chinhydron, das nach den Angaben von *E. Büllmann* und *H. Lund*<sup>4)</sup> dargestellt worden war; es ergab sich kein Unterschied.

Die Reinigung der Präparate erfolgte durch mindestens dreimaliges Umkrystallisieren, wenn nötig unter Zusatz von Tierkohle,

<sup>1)</sup> *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914.

<sup>2)</sup> B. 56, 894 (1923).

<sup>3)</sup> *L. Michaelis* l. c., S. 172.

<sup>4)</sup> Ann. chim. [9] 16, 321 (1921).

oder durch wenigstens zweimaliges Destillieren mit einer *Widmer*-Spirale unter vermindertem Druck. Die Schmelzpunkte waren wenigstens zwischen den zwei letzten aufeinanderfolgenden Krystallisationen konstant, ebenso waren die Siedepunkte innerhalb ein bis zwei Zehntel-Graden konstant. Alle Temperaturen sind unkorrigiert. Wenn nichts anderes angegeben ist, so stammen die Ausgangspräparate von *Kahlbaum*.

o-Oxybenzoesäure . . .	Smp. 157°
m-Oxybenzoesäure . . .	Smp. 198°
p-Oxybenzoesäure . . .	Smp. 210°

wurden vor der Einwage bei 100° konstant getrocknet. Alle drei Säuren wurden aus Wasser umkrystallisiert.

o-Chlorphenol (*E. Merck*) Sdp. 64° bei 13 mm

m-Chlorphenol wurde aus m-Chloranilin nach den Angaben von *Varnholt*<sup>1)</sup> dargestellt. Sdp. 98° bei 12 mm. Stäbchenförmige Krystalle vom Smp. 32°.

p-Chlorphenol (*E. Merck*) Sdp. 103° bis 104° bei 14 bis 15 mm

Phenol D. A. B. 5, Sdp. 82° bei 18 mm

o-Aminophenol wurde von Herrn Prof. Dr. *L. Kalb* freundlichst zur Verfügung gestellt. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Smp. 174°.

m-Aminophenol schmolz ebenfalls aus Wasser umkrystallisiert bei 122°.

p-Aminophenol soll weder aus Wasser noch aus Aceton umkrystallisiert werden. Wir krystallisierten sechsmal aus absolutem Alkohol um. Das rein weisse Präparat schmilzt nach der dritten Krystallisation konstant bei 186°.

o-Nitro-anilin . . .	Smp. 71°
m-Nitro-anilin . . .	Smp. 112°
p-Nitro-anilin . . .	Smp. 145°

Alle drei Körper waren aus Wasser umkrystallisiert.

o-Chloranilin . . .	Sdp. 85° bei 13 mm
m-Chloranilin . . .	Sdp. 117° bei 13 mm
p-Chloranilin . . .	Smp. 69°
Benzoessäure . . .	Smp. 122°

Anilin (Sdp. 90° bei 31 mm) wurde vor der Messung frisch destilliert.

## II. Die Berechnung der Normalpotentiale der Wasserstoff- und der Chinhydron-elektrode in 50-volumproz. Methylalkohol und die Rechnung mit Aktivitäts-koeffizienten.

Um aus der gemessenen E.M.K. in einer wässrigen Lösung für eine bestimmte Temperatur die Wasserstoffionenaktivität zu berechnen, gilt für die Wasserstoffelektrode

$$(1) \quad -\log a_{\text{H}} = \frac{E_{\text{gem.}} - F}{\vartheta}$$

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 36, 27 (1887).

und für die Chinhydronelektroden

$$(2) \quad -\log a_{\text{H}} = \frac{C - F - E_{\text{gem.}}}{\vartheta}$$

$a_{\text{H}}$  bedeutet die gesuchte Wasserstoffionenaktivität,  $E_{\text{gem.}}$  ist die gegen die ges. Kaliumchlorid-Ableitungselektrode abgelesene E. M. K. in Millivolt.  $\vartheta$  ist nach der *Nernst'schen* Formel in bekannter Weise von der Temperatur abhängig, während  $C$  und  $F$  ausser von der Temperatur auch noch vom Lösungsmittel abhängen. Für wässrige Lösungen wurde der Wert  $F$  für Temperaturen von  $0^\circ$  bis  $37^\circ$  von *L. Michaelis*<sup>1)</sup> bestimmt.  $C$  wurde von *E. Biilmann* und *H. Lund*<sup>2)</sup> zunächst für  $18^\circ$  und  $25^\circ$  und von *E. Biilmann* und *I. Krarup*<sup>3)</sup> ebenfalls von  $0^\circ$  bis  $37^\circ$  angegeben. Dabei stellte sich heraus, dass der Wert  $C$  in dem untersuchten Temperaturintervall eine lineare Funktion der Temperatur ist, und zwar gilt die Formel

$$(3) \quad C_t = C_{18^\circ} - 0,74 \times t^\circ$$

mit grosser Genauigkeit.

Wie aus Gleichung (1) und (2) ersichtlich ist, läuft die Bestimmung von  $F$  und  $C$  für irgend ein Lösungsmittel und eine bestimmte Temperatur darauf hinaus, sich eine Lösung von bestimmter Wasserionenaktivität herzustellen und die E. M. K. gegen eine beliebige Vergleichselektrode zu messen.

Nach der gegenwärtigen Auffassung vom Zustand starker Elektrolyte in Lösung, können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Titrationsacidität einer verdünnten 50-proz. methylalkoholischen Salzsäure mit ihrer aktuellen Wasserstoffionenkonzentration identisch ist. *L. Ebert*<sup>4)</sup> hat dieselbe Annahme für reinen Methylalkohol gemacht und auf ganz ähnliche Weise wie wir den Wert  $C-F$  bzw.  $C$  für dieses Lösungsmittel festgelegt. Wir müssen also nur noch aus einer bekannten Wasserstoffionenkonzentration die Wasserstoffionenaktivität berechnen. Zu diesem Zweck setzen wir:

$$(4) \quad -\log a_{\text{H}} = -\log [\text{H}] - \log f^-,$$

wobei wir  $-\log f^-$  nach *N. Bjerrum*<sup>5)</sup> berechnen:

$$(5) \quad -\log f^- = \frac{26 n^2}{61} \sqrt[3]{[\text{Ion}]}$$

Wir setzen bei unseren Messungen der verdünnten Salzsäure einen Überschuss einer Kaliumchloridlösung zu, was bewirkt, dass keine Diffusionspotentiale zu berücksichtigen sind. Die Ionenkonzentration unter der Wurzel ist dann gleich der Kaliumchloridkonzentration.

1) l. c.                      2) l. c.

3) Soc. **125**, 1954 (1924); vergl. auch *A. Hock*, Z. angew. Ch. **39**, 647 (1926).

4) Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren und Normalpotential der Chinhydronelektrode in absolutem Methylalkohol. B. **58**, 175 (1925).

5) Z. El. Ch. **24**, 321 (1918), „Zur Thermodynamik der Aktivitätskoeffizienten“, Z. physikal. Ch. **104**, 406 (1923).

$n$  bedeutet die Wertigkeit der Ionen, ist also = 1, und 61 ist die Dielektrizitätskonstante des 50-proz. Methylalkohols.

Auch bei sämtlichen anderen Messungen dieser Arbeit, bei denen es sich ja darum handelt, aus der bekannten Konzentration des Natriumsalzes einer Säure oder des Chlorhydrates eines Amins auf die Aktivität zu schliessen, wurde Gleichung (5) verwendet. Immer ist die Kaliumchloridkonzentration gross gegen die Konzentration der Puffersäure und ihres Salzes, so dass immer der Ausdruck unter der Wurzel gleich der Kaliumchlorid-Konzentration wird. Für Wasser ist an Stelle von 61 natürlich 81 zu setzen. Ferner haben wir in Wasser statt mit dem Faktor 26 mit der Zahl 20 gerechnet. Näheres über die Rechnung mit Aktivitätskoeffizienten siehe die folgende Arbeit, Seite 35.

Wir können also aus Gleichung (1) und (2) in Verbindung mit (4) und (5)  $C$  und  $F$  für 50-proz. Methylalkohol für eine bestimmte Temperatur festlegen. Nun lässt es sich thermodynamisch begründen, und *A. E. Brodsky*<sup>1)</sup> hat es auch experimentell an Elektroden zweiter Art bestätigt, dass die Temperatur-koeffizienten der Normalpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln sehr annähernd gleich sind. Da wie gesagt, die Temperatur-koeffizienten von  $F$  und  $C$  in Wasser bekannt sind, genügt es,  $F$  und  $C$  für 50-proz. Methylalkohol bei einer Temperatur festzulegen, um daraus die  $F$ - und  $C$ -Werte für die andern bei unseren Messungen vorkommenden Temperaturen zu berechnen.

**Tabelle 1.**

Berechnung des Normalpotentiales der Chinhydron-elektrode für 50-proz. Methylalkohol<sup>2)</sup> bei 18°.

Nr.	[HCl]	[KCl]	E. M. K.	Mittelwert	$-\vartheta \log[H]$	$\vartheta \frac{26}{61} \sqrt[3]{[KCl]}$	C - F	$\frac{C - F}{\vartheta}$
1	0,001	0,010	288		173,3	5,3		
2	„	0,010	287	288	„	5,3	466	8,076
3	„	0,010	288		„	5,3		
4	„	0,010	288		„	5,3		
5	„	0,020	286,5	286	„	6,7	466	8,076
6	„	0,020	286		„	6,7		
7	„	0,040	285	285	„	8,4	466,7	8,088
8	„	0,040	286		„	8,4		
9	„	0,080	283	283	„	10,6	466,9	8,091
10	„	0,080	284		„	10,6		
11	„	0,160	281	281	„	13,3	467,6	8,102
12	„	0,160	282		„	13,3		

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **121**, 1 und 26 (1926)

<sup>2)</sup> Zu diesen Messungen vergl. *E. Schreiner*, Z. anorg. Ch. **121**, 321 (1921); *L. Michaelis* und *M. Mizutani* l. c., *J. M. Kolthoff* und *W. Bosch*, R. **46**, 430 (1927).

Wir bestimmten zuerst  $C-F$  für  $18,0^\circ \pm 0,01^\circ$  nach Gleichung (1), und zwar wurden diese und die folgenden Messungen in einem Wasser-Thermostaten ausgeführt, während man die gepufferten Lösungen, die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten dienen, wie auf S. 38ff. erläutert wird, ohne Thermostaten messen kann.

Der von *L. Ebert*<sup>1)</sup> für Chinon und Salzsäure in reinem Methylalkohol beschriebene Effekt kommt hier nicht in Betracht, da die Potentiale viele Stunden konstant bleiben.

Wir setzen

$$\frac{C - F}{\vartheta}$$

für  $18^\circ$  gleich 8,080, während der entsprechende Wert für Wasser 7,870 beträgt. Die Wasserstoffionenaktivität in 50-proz. Methylalkohol für  $18^\circ$  ist also mit der Chinhydron-elektrode nach folgender Formel zu berechnen:

$$(6) \quad -\log a_{\text{H}} = 8,080 - \frac{E_{\text{gem.}}}{\vartheta}$$

wobei  $\vartheta$  wie sonst gleich 57,7 zu setzen ist.

Die Werte für

$$\frac{C - F}{\vartheta}$$

bei Temperaturen von  $15^\circ$  bis  $25^\circ$  finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 2.**

Die Normalpotentiale der Chinhydron-elektrode für 50-proz. Methylalkohol von  $15^\circ$  bis  $25^\circ$ .

15°	8,164
16°	8,136
17°	8,108
18°	8,080
19°	8,053
20°	9,025
21°	7,995
22°	7,968
23°	7,938
24°	7,908
25°	7,878

Ebenso wie wir nach Gleichung (2)  $C-F$  berechnet haben, ergibt sich aus Gleichung (1) der Wert für  $F$  aus folgenden Messungen:

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **31**, 113 (1925). *E. Hückel*, Physikal. Z. **26**, 131 (1925).

**Tabelle 3.**

Normalpotential der Wasserstoffelektrode für 50-proz. Methylalkohol bei 18°.

Nr.	[HCl]	[KCl]	E. M. K.	Mittelwert	$-\mathcal{E} \log[H]$	$\mathcal{E} \frac{26}{61} \sqrt[3]{[KCl]}$	F
1	0,001	0,010	430		173,3	5,3	
2	0,001	0,010	430	430	173,3	5,3	251,4
3	0,001	0,010	432		173,3	5,3	

Der Wert für  $F$  in wässriger Lösung ist nach *L. Michaelis* für 18° gleich 250,4, während wir für 50-proz. Methylalkohol  $F = 251$  finden. *Wir berechnen daher in dieser und unserer letzten Abhandlung die Wasserstoffionenaktivität aus Messungen mit der Wasserstoffelektrode für 50-proz. Methylalkohol mit denselben Zahlen wie für Wasser.*

Das Reduktions-Oxydations-Potential der Chinhydron-elektrode beträgt nach unseren Messungen  $C = 717$ , während *E. Bülmann* und *H. Lund*<sup>1)</sup> für Wasser bei derselben Temperatur  $C = 704$  und *L. Ebert*<sup>1)</sup> für reinen Methylalkohol  $C = 724$  fanden.

### III. Messungsergebnisse.

Zum Verständnis der folgenden Tabellen möchten wir ausser auf den vorangegangenen Abschnitt auch auf den experimentellen Teil unserer folgenden Abhandlung verweisen. Mit Ausnahme der Chloraniline, des Anilins und der Benzoesäure, welche mit Chinhydron gemessen wurden, sind sämtliche Messungen dieser Arbeit mit Wasserstoffelektroden ausgeführt worden.

#### A. Die Dioxybenzole.

Die Reinigung und die Messung der Dioxybenzole hat Herr Dr. *F. Zumstein* ausgeführt. Da die alkalischen Lösungen der Dioxybenzole sich an der Luft bekanntlich rasch verfärben, wurden diese Körper in einer Vakuumelektrode gemessen, die den vollständigen Abschluss von Luftsauerstoff gestattet. Ein weiterer Vorteil dieser Elektrode, über die *R. Kuhn* und *F. Zumstein* ausführlich berichten werden, ist die fast momentane Einstellung der Potentiale. Die Lösungen der Mono-Natriumsalze der Dioxybenzole und der freien Dioxybenzole waren während der Dauer der Messung nahezu vollkommen farblos. Die Dioxybenzole, ebenso wie die Phenylendiamine wurden ohne Zusatz von Kaliumchlorid gemessen, im Gegensatz zu den in dieser und den folgenden Arbeiten ausgeführten Messungen.

<sup>1)</sup> l. c.

**Tabelle 4.**

1. Dissoziationskonstante des Brenzcatechins in Wasser,  $t = 20^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 9,85$ .

Nr.	[ROH] <sup>1)</sup>	[RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,050	0,050	813,5	9,79	0,15	9,85
2	0,050	0,050	814,5	9,72	0,15	9,87
3	0,040	0,040	813,5	9,70	0,14	9,84
4	0,040	0,040	814,5	9,72	0,14	9,86
5	0,030	0,030	814	9,71	0,13	9,84
6	0,030	0,030	814	9,71	0,13	9,84

**Tabelle 5.**

1. Dissoziationskonstante des Resorcins in Wasser,  $t = 20^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 9,81$ .

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,0498	813	9,69	0,15	9,84
2	0,0401	812	9,67	0,14	9,81
3	0,0401	814	9,71	0,14	9,85
4	0,0300	810	9,64	0,13	9,77
5	0,0401	811	9,66	0,14	9,80
6	0,0401	811	9,66	0,14	9,80
7	0,050	811,5	9,67	0,15	9,82
8	0,050	813	9,69	0,15	9,84
9	0,040	813,5	9,70	0,14	9,84
10	0,040	813	9,69	0,14	9,83
11	0,030	810,5	9,65	0,13	9,78
12	0,030	810,5	9,65	0,13	9,78

**Tabelle 6.**

1. Dissoziationskonstante des Hydrochinons in Wasser,  $t = 20^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 10,35$ .

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$\log \frac{[\text{ROH}]}{[\text{RONa}]}$	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,050	844	10,22	0	0,15	10,37
2	0,050	842	10,19	0	0,15	10,34
3	0,040	843	10,20	0	0,14	10,34
4	0,040	844	10,22	0	0,14	10,36
5	0,0492 0,0306	830	9,983	0,21	0,14	10,33
6	0,0492 0,0306	832	10,02	0,21	0,14	10,37
7	0,0346 0,0245	835,5	10,08	0,15	0,13	10,36
8	0,0346 0,0245	832	10,02	0,15	0,13	10,30
9	0,0346 0,0245	835	10,07	0,15	0,13	10,35

<sup>1)</sup> In sämtlichen Tabellen dieser und der folgenden Abhandlungen sind die Konzentrationen in Mol. pro Liter angegeben.

### B. Die Phenylendiamine.

*R. Kuhn* und *F. Zumstein*<sup>1)</sup> haben die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der Phenylendiamine und des Benzidins gemessen. Bei der Berechnung sämtlicher Konstanten wurden aus Versehen die Werte von  $-\log f^+$  bzw.  $-\log \frac{f^+}{f^{++}}$  zu den Werten von  $-\log a_H$  addiert anstatt dieselben zu subtrahieren. Die ersten Dissoziationskonstanten der drei Phenylendiamine in Wasser waren nach *R. Kuhn* und *F. Zumstein*

o-Phenylendiamin . . .	$-\log K_1 = 4,60$
m-Phenylendiamin . . .	$-\log K_1 = 5,02$
p-Phenylendiamin . . .	$-\log K_1 = 6,23$

Die korrigierten Werte sind

o-Phenylendiamin . . .	$-\log K_1 = 4,47$
m-Phenylendiamin . . .	$-\log K_1 = 4,88$
p-Phenylendiamin . . .	$-\log K_1 = 6,08$

### C. Die Oxybenzoesäuren.

**Tabelle 7.**

1. Dissoziationskonstante der Salicylsäure in Wasser,  $t = 19^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 2,97$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a^2$	$0,25 \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$	$-\log K_1$
1	0,00605	423	2,996	0,146	0,135	2,985
2	0,003025	428	3,083	0,243	0,105	2,945
3	0,00605	423	2,996	0,146	0,135	2,985
4	0,003025	428,5	3,091	0,238	0,105	2,945
5	0,001513	437	3,238	0,350	0,085	2,973
6	0,001513	437	3,238	0,350	0,085	2,973
7	0,000378	458	3,601	0,693	0,054	2,962
8	0,000378	458	3,601	0,693	0,054	2,962

**Tabelle 8.**

1. Dissoziationskonstante der meta-Oxybenzoesäure in Wasser,  $t = 19^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 4,06$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$0,25 \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$	$-\log K_1$
1	0,006488	477	3,929	0,135	4,064
2	0,006488	477	3,929	0,135	4,064
3	0,003244	477	3,929	0,105	4,035
4	0,003244	476,5	3,921	0,105	4,026
5	0,001622	483	4,033	0,085	4,118
6	0,001622	481	3,998	0,085	4,083
7	0,000811	483	4,033	0,068	4,001
8	0,000811	484	4,050	0,068	4,118

<sup>1)</sup> B. 59, 488 (1926).    <sup>2)</sup> Über die Bedeutung von  $a$  vergl. die folgende Arbeit, S. 35.



**Tabelle 9.**

1. Dissoziationskonstanten der para-Oxybenzoesäure in Wasser,  $t = 19^{\circ}$ .  
 $-\log K_1 = 4,48$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$0,25 \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$	$-\log K_1$
1	0,006694	502	4,361	0,135	4,496
2	0,006694	502	4,361	0,135	4,496
3	0,003347	500	4,327	0,105	4,432
4	0,003347	499	4,309	0,105	4,414
5	0,001674	506	4,430	0,085	4,515
6	0,001674	502	4,361	0,085	4,515
7	0,0008368	503	4,378	0,068	4,481
8	0,0008368	505	4,413	0,068	4,481

Zur Berechnung der zweiten Dissoziationskonstanten der in den folgenden Abhandlungen untersuchten Säuren und zur Berechnung der phenolischen Dissoziation der Oxy-benzoesäuren verfahren wir so wie es *E. Larsson*<sup>1)</sup> angegeben hat. Zum Unterschied von *Larsson* setzen wir die Wasserstoffionen-konzentration gleich der gemessenen Wasserstoffionen-aktivität und zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwenden wir, abweichend von *Larsson*, die Formeln von Seite 15. Wir setzen also für wässrige Lösungen:

$$-\log f^- = \frac{20}{81} \sqrt[3]{[\text{Ion}]} \quad \text{und} \quad -\log f^+ = \frac{4 \times 20}{81} \sqrt[3]{[\text{Ion}]}$$

und für 50-proz. Methylalkohol:

$$-\log f^- = \frac{26}{61} \sqrt[3]{[\text{Ion}]} \quad \text{und} \quad -\log f^+ = \frac{4 \times 26}{61} \sqrt[3]{[\text{Ion}]},$$

wo  $f^-$  der Aktivitätskoeffizient für die einwertigen Ionen und  $f^+$  der Aktivitätskoeffizient für die zweiwertigen Ionen ist. Auch hier entspricht  $[\text{Ion}]$  der Kaliumchlorid-Konzentration.

Wenn wir mit  $a_{\text{H}}$  die elektrometrisch gemessene Wasserstoffionenaktivität bezeichnen, mit  $b$  die aus Einwage und angewandter Lauge berechnete Menge primären Salzes, mit  $c$  die auf entsprechende Weise berechnete Menge sekundären Salzes, mit  $K_2$  die zweite und mit  $K_1$  die erste Dissoziationskonstante, so erhält man nach *E. Larsson*<sup>2)</sup>

$$(7) \quad K_2 = \frac{a_{\text{H}} \cdot f^- \cdot (c + [\text{H}]^+)}{f^- (b - [\text{H}]^+)} \cdot \left[ 1 + \frac{2 + \frac{b - [\text{H}]}{c + [\text{H}]} \cdot a_{\text{H}} \cdot f^-}{K_1} \right]$$

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **125**, 281 (1922); **140**, 292 (1924).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **125**, und zwar Gleichung (18), S. 285.

und nach einigen vereinfachenden Umformungen<sup>1)</sup>

$$(8) \quad K_2 = a_{\text{H}} \cdot \frac{f^-}{f^-} \cdot \left[ \frac{(c + [\text{H}]^+) + (2c + b + [\text{H}]^+) \cdot \frac{a_{\text{H}} \cdot f^-}{K_1}}{(b - [\text{H}])} \right]$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck ist im Falle der zweiten Dissoziationskonstanten der Oxy-benzoensäuren wegen der Kleinheit von  $a_{\text{H}}$  zu vernachlässigen, so dass man zu der einfachen Gleichung gelangt:

$$(9) \quad -\log K_2 = -\log a_{\text{H}} - \log \frac{f^-}{f^-}$$

Die zweite Dissoziationskonstante der Salicylsäure lässt sich elektrometrisch nicht mehr messen, d. h. das äquimolare Gemisch von primärem und sekundärem Natriumsalicylat verhält sich so wie reine Lauge.

**Tabelle 10.**

2. Dissoziationskonstante der meta-Oxybenzoensäure in Wasser,  $t = 19^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 9,93$ .

Nr.	$\frac{[\text{ROH}]}{[\text{RONa}]^2}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$-\log \frac{f^-}{f^-}$	$-\log K_2$
1	0,01103	809	9,663	0,398	10,061
2	0,01103	809	9,663	0,398	10,061
3	0,005515	808	9,637	0,316	9,953
4	0,005515	811	9,699	0,316	10,015
5	0,002758	811	9,699	0,251	9,950
6	0,002758	807	9,629	0,251	9,880
7	0,001379	802	9,542	0,201	9,743
8	0,001379	805	9,594	0,201	9,795

**Tabelle 11.**

2. Dissoziationskonstante der para-Oxybenzoensäure in Wasser,  $t = 19^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 9,32$ .

Nr.	$\frac{[\text{ROH}]}{[\text{RONa}]^2}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$-\log \frac{f^-}{f^-}$	$-\log K_2$
1	0,0134	772	9,024	0,398	9,422
2	0,0134	772	9,024	0,398	9,422
3	0,00671	771,5	9,015	0,316	9,331
4	0,00671	769,5	8,981	0,316	9,197
5	0,003353	776	9,093	0,251	9,344
6	0,00335	772,5	9,033	0,251	9,284
7	0,00168	773	9,041	0,201	9,241
8	0,00168	775	9,077	0,201	9,278

<sup>1)</sup> Vergl. dazu *R. Kuhn* und *F. Zumstein*, l. c. Gleichung (9), S. 490.

<sup>2)</sup>  $[\text{ROH}] = b$ ,  $[\text{RONa}] = c$ .

D. Die Aminophenole.

1. Die Säure-dissoziationskonstanten.

Para-Aminophenol färbt sich in alkalischer Lösung sofort sehr lebhaft. Die Farbe ist in auffallendem Licht fast schwarz, in durchfallendem Licht schön blauviolett. Lässt man diese Lösung eine Stunde an der Luft stehen, so färbt sie sich unter Bildung eines Niederschlages gelbbraun. Wir messen die violette Lösung bevor sie braun geworden ist. Die violetten Lösungen halten ein konstantes Potential, während die Braunfärbung sich sofort durch unkonstante Potentiale zu erkennen gibt. Zur Kontrolle messen wir in der auf Seite 18 erwähnten Vakuum-elektrode von *R. Kuhn* und *F. Zumstein*. Auch unter den Bedingungen dieser Messungen färbt sich alkalisches Rhodinal schwach violett, bleibt jedoch tagelang unverändert. Die Messungen Nr. 1 bis 3 der folgenden Tabelle wurden in der Vakuum-elektrode, die anderen in einer gewöhnlichen U-Elektrode ausgeführt.

**Tabelle 12.**

Säure-dissoziationskonstante des para-Aminophenols in Wasser,  $t = 22^{\circ}$ .  
 $-\log K = 10,30$ .

Nr.	[ROH]	[RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$-\log \frac{[RONa]}{[ROH]}$	$-\log K'^1)$
1	0,02278	0,00824	832	9,98	0,44	10,42
2	0,00451	0,00824	836,5	10,07	0,26	9,84
3	0,00968	0,00824	835	10,04	0,07	10,11
4	0,00766	0,00766	841,5	10,15	0	10,15
5	0,00383	0,00383	840,5	10,14	0	10,14
6	0,00383	0,00383	842	10,16	0	10,16
7	0,00656	0,00656	842	10,16	0	10,16
8	0,00656	0,00656	843	10,18	0	10,18
9	0,00328	0,00328	835	10,04	0	10,04

$0,25 \sqrt[3]{[KCl]}$  für Nr. 4 bis 9 = 0,18, für Nr. 1 bis 3 = 0,14.

**Tabelle 13.**

Säure-dissoziationskonstante des meta-Aminophenols in Wasser,  $t = 22^{\circ}$ .  
 $-\log K = 9,87$ .

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H =$ $-\log K'$
1	0,00855	821	9,80
2	0,00855	821	9,80
3	0,00428	815	9,70
4	0,00428	815	9,70
5	0,00428	817	9,74
6	0,00428	817	9,74
7	0,00214	810	9,62
8	0,00214	810	9,62
9	0,00214	808	9,58
10	0,00214	808	9,58

$0,25 \sqrt[3]{[KCl]}$  bei allen Messungen = 0,18.

<sup>1)</sup>  $K'$  bedeutet in allen folgenden Tabellen die Dissoziationskonstante ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Die alkalische Lösung des ortho-Aminophenols färbt sich zwar leicht grün, doch sehen wir, da die Potentiale in einem Abstand von 5 Stunden kontrolliert, konstant bleiben, von Vergleichsmessungen mit der Vakuumelektrode ab.

**Tabelle 14.**

Säure-dissoziationskonstante des ortho-Aminophenols in Wasser,  $t = 22^\circ$ .

$-\log K = 9,71$ .

Nr.	$[\text{ROH}] = [\text{RONa}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K'$
1	0,00394	804	9,53
2	0,00394	806	9,55
3	0,00197	806	9,55
4	0,00197	806	9,55
5	0,00483	809	9,60
6	0,00483	806	9,55
7	0,00242	803	9,50
8	0,00242	806	9,55
9	0,00242	806,5	9,56
10	0,00120	800	9,44
11	0,00120	801	9,46

$0,25 \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$  bei allen Messungen = 0,18.

## 2. Die basischen Dissoziationskonstanten.

Die Lösung des para-Aminophenols und seines Chlorhydrates färbt sich an der Luft schwach gelblich, jedoch bleiben die Potentiale eine Stunde konstant. Längeres Stehenlassen ist unzulässig.

**Tabelle 15.**

Basen-dissoziationskonstante des para-Aminophenols in Wasser,  $t = 21^\circ$ .

$-\log K = 5,50$ .

Nr.	$[\text{RNH}_2] = [\text{RNH}_3\text{Cl}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K'$
1	0,00792	580	5,69
2	0,00792	580	5,69
3	0,00396	577	5,64
4	0,00396	577	5,64
5	0,00198	580	5,69
6	0,00198	580	5,69
7	0,000990	580	5,69
8	0,000990	581	5,70

$0,25 \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$  bei allen Messungen = 0,18.

**Tabelle 16.**

Basen-dissoziationskonstante des meta-Aminophenols in Wasser,  $t = 21^{\circ}$ .

— log K = 4,17.

Nr.	$\frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_3\text{Cl}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} =$ $-\log K'$
1	0,0131	503	4,37
2	0,0131	500	4,32
3	0,00657	501	4,336
4	0,00657	502	4,354
5	0,00329	503	4,370
6	0,003285	500	4,319
7	0,00164	502	4,35
8	0,00164	502	4,354

0,25  $\sqrt[3]{[\text{KCl}]}$  bei allen Messungen = 0,18.

**Tabelle 17.**

Basen-dissoziationskonstante des ortho-Aminophenols in Wasser,  $t = 21^{\circ}$ .

— log K = 4,72.

Nr.	$\frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_3\text{Cl}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} =$ $-\log K'$
1	0,00874	529	4,82
2	0,00874	530	4,83
3	0,00437	527	4,78
4	0,00437	525	4,75
5	0,00218	530	4,83
6	0,00218	530	4,83
7	0,00109	528	4,80
8	0,00109	527,5	4,80

0,25  $\sqrt[3]{[\text{KCl}]}$  bei allen Messungen = 0,18.

E. Benzoesäure in 50-proz. Methylalkohol.

**Tabelle 18.**

Dissoziationskonstante der Benzoesäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 20^{\circ}$ .

— log K = 5,29.

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a^1)$	$-\log K'$
1	0,005746	158	5,096	0,001	5,095
2	0,005746	158	5,096	0,001	5,095
3	0,002873	158	5,096	0,002	5,094
4	0,002873	157,5	5,104	0,002	5,102
5	0,001437	150	5,061	0,004	5,057
6	0,001437	160	5,061	0,004	5,057
7	0,0007182	159	5,078	0,010	5,068
8	0,0007182	159	5,078	0,010	5,068

$\frac{26}{61} \sqrt[3]{\text{KCl}}$  bei allen Messungen = 0,21.

<sup>1)</sup> Über die Bedeutung von  $a$  vergl. die folgende Arbeit S. 35.

F. Die Chlorphenole und das Phenol.

Ortho- und para-Chlorphenol lassen sich in Wasser elektrometrisch nicht messen. Scheinbar handelt es sich um „Vergiftungserscheinungen“. Dieselbe Beobachtung konnten wir an den drei Bromphenolen und am para-Jodphenol<sup>1)</sup> machen. Die drei Chlorphenole lassen sich dagegen in 50-proz. Methylalkohol messen, obwohl auch hier die Potential-einstellung beim ortho-Chlorphenol so schlecht ist, dass die Konstante dieser Verbindung nur als Näherungswert betrachtet werden darf. Die andern oben genannten Halogenphenole lassen sich auch in 50-proz. Methylalkohol nicht messen.

**Tabelle 19.**

Dissoziationskonstante des ortho-Chlorphenols in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 20^{\circ}$ .  
 $-\log K = 9,5$ .

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$\frac{26}{61} \sqrt[3]{[\overline{KCl}]}$	$-\log K$
1	0,0139	790	9,32	0,31	9,63
2	0,0139	788	9,28	0,31	9,59
3	0,00696	782	9,18	0,25	9,42
4	0,00696	785	9,22	0,25	9,47
5	0,00348	785	9,22	0,20	9,42
6	0,00348	783	9,20	0,20	9,40

**Tabelle 20.**

Dissoziationskonstante des meta-Chlorphenols in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 20^{\circ}$ .  
 $-\log K = 9,71$ .

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$\frac{26}{61} \sqrt[3]{[\overline{KCl}]}$	$-\log K$
1	0,00281	805	9,60	0,18	9,78
2	0,00281	807,5	9,64	0,18	9,82
3	0,00140	804	9,58	0,15	9,72
4	0,00140	903	9,56	0,15	9,71
5	0,000702	797	9,46	0,12	9,57
6	0,000702	801	9,53	0,12	9,65
7	0,00281	803,5	9,57	0,18	9,75

<sup>1)</sup> Wir konnten bei dieser Gelegenheit feststellen, dass das p-Jodphenol, analog dem p-Fluorphenol [*F. Swarts*, R. **32**, 59 (1913)], in zwei Modifikationen existiert. Ausser dem in der Literatur bekannten Produkt von Smp. 93° erhielten wir noch eine Modifikation vom scharfen Smp. 67°. Die beiden Modifikationen sind durch Impfen ineinander überführbar. Nach einigen Tagen entsteht bei Zimmertemperatur aus dem Produkt von Smp. 67° quantitativ die höherschmelzende Modifikation.

**Tabelle 21.**

Dissoziationskonstante des para-Chlorphenols in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 20^\circ$   
 $-\log K = 10,33.$

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$\frac{26}{61} \sqrt[3]{[KCl]}$	$-\log K$
1	0,007308	833	10,055	0,311	10,366
2	0,007308	832	10,038	0,311	10,349
3	0,01790	836	10,106	0,311	10,417
4	0,01790	835,5	10,098	0,311	10,409
5	0,001790	833	10,055	0,311	10,366
6	0,00895	832	10,038	0,245	10,283
7	0,00895	831	10,020	0,245	10,265
8	0,00448	833	10,055	0,198	10,253
9	0,004475	833	10,055	0,198	10,253

Ebenso wie die drei Chlorphenole haben wir auch zum Vergleich das Phenol unter denselben Bedingungen gemessen.

**Tabelle 22.**

Dissoziationskonstante des Phenols in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 20^\circ$ .  
 $-\log K = 10,91.$

Nr.	[ROH] = [RONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$\frac{26}{61} \sqrt[3]{[KCl]}$	$-\log K$
1	0,01674	869	10,675	0,311	10,986
2	0,01674	868	10,659	0,311	10,970
3	0,01674	871	10,684	0,311	10,995
4	0,00837	867	10,640	0,245	10,885
5	0,00837	865	10,606	0,245	10,851
6	0,00837	868	10,659	0,245	10,904
7	0,00419	867	10,640	0,198	10,838
8	0,004185	867,5	10,649	0,198	10,847

### G. Die Chlor-aniline und das Anilin.

Von einer Messung in Wasser musste wegen der Schwerlöslichkeit abgesehen werden. Die Chlor-aniline lösen sich dagegen in 50-proz. Methylalkohol sehr gut, lassen sich in diesem Lösungsmittel jedoch nicht mit der Wasserstoffelektrode messen. Es scheint sich um ähnliche „Vergiftungserscheinungen“ zu handeln, wie bei den Chlorphenolen. Wir messen deshalb mit der Chinhydron-Elektrode. Chinhydron reagiert mit allen drei Chlor-anilinen und ebenso mit Anilin

unter Rotfärbung und allmählicher Bildung eines Niederschlages<sup>1)</sup>. Die Reaktion, die sofort an der Unkonstanz der E. M. K. erkannt wird<sup>2)</sup>, tritt umso später und in umso geringerem Masse ein, je verdünnter die Lösung ist. Um gut reproduzierbare Werte zu erhalten, arbeiten wir in nicht zu konzentrierten Lösungen und lesen die Potentialwerte möglichst rasch nach Einfüllen der Lösung ab.

**Tabelle 23.**

Dissoziationskonstante des ortho-Chloranilins in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 21^\circ$ .  
 $-\log K = 2,23^3)$ .

Nr.	$[\text{RNH}_2] = [\text{RNH}_3\text{Cl}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a^4)$	$-\log K'$
1	0,01012	312	2,64	0,20	2,44
2	0,01012	312	2,64	0,20	2,44
3	0,00506	306	2,75	0,32	2,43
4	0,00506	307	2,73	0,33	2,40
5	0,00253	296	2,92	0,45	2,47
6	0,00253	296	2,92	0,45	2,47

**Tabelle 24.**

Dissoziationskonstante des meta-Chloranilins in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 21^\circ$ .  
 $-\log K = 3,04$ .

Nr.	$[\text{RNH}_2] = [\text{RNH}_3\text{Cl}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	Mittelwert	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,009282	169	3,38			
2	0,009282	270	3,36	3,37	0,04	3,33
3	0,004641	274	3,30			
4	0,004641	273	3,31	3,31	0,09	3,22
5	0,002321	269	3,38			
6	0,002321	269	3,38	3,38	0,16	3,22
7	0,001160	265	3,45			
8	0,001160	263	3,48	3,47	0,26	3,21

<sup>1)</sup> Vergl. *J. N. Pring*, l. c., S. 5, Fussnote 5.

<sup>2)</sup> Die Unkonstanz des Potentials macht sich nicht in einem regelmässigen Gang bemerkbar, sondern in dem Mass, in dem die Verfärbung und Niederschlagsbildung fortschreitet, findet je nach der Konzentration der untersuchten Lösung entweder ein Steigen oder ein Fallen, oder zunächst ein Steigen und dann ein Fallen der E. M. K.-Werte statt.

<sup>3)</sup> In den Tabellen 23—26 ist  $\frac{26}{61} \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$  für alle Messungen gleich 0,21.

<sup>4)</sup> Zur Bedeutung dieser Zahlen siehe folgende Arbeit S. 36.



**Tabelle 25.**

Dissoziationskonstante des para-Chloranilins in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 22^\circ$ .  
 $-\log K = 3,57$ .

Nr.	$[\text{RNH}_2] = [\text{RNH}_3\text{Cl}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	Mittelwert	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,009546	241	3,85	3,87	0,01	3,86
2	0,009546	238	3,90			
3	0,004773	245	3,78	3,80	0,03	3,77
4	0,004773	243	3,81			
5	0,002387	245	3,78	3,78	0,04	3,74
6	0,002387	245	3,78			
7	0,001693	242	3,83	3,82	0,08	3,74
8	0,001693	243	3,81			
9	0,000847	237	3,92	3,92	0,13	3,79
10	0,000847	237	3,92			

**Tabelle 26.**

Dissoziationskonstante des Anilins in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K = 3,99$ .

Nr.	$[\text{RNH}_2] = [\text{RNH}_3\text{Cl}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	Mittelwert	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,00436	205	4,32	4,29	0,01	4,28
2	0,00436	208	4,27			
3	0,00218	211	4,21	4,22	0,02	4,20
4	0,00218	210	4,23			
5	0,00109	207	4,28	4,27	0,04	4,23
6	0,00109	209	4,25			
7	0,000545	209	4,25	4,25	0,09	4,16
8	0,000545	209	4,25			
9	0,0002725	207	4,28	4,30	0,16	4,14
10	0,0002725	205	4,32			
11	0,0002725	206	4,30			

## H. Die Nitro-aniline.

Die Nitro-aniline lassen sich weder in Wasser noch in 50-proz. Methylalkohol elektrometrisch messen. Mit der Wasserstoff-Elektrode erhält man weder bei Anwendung der gewöhnlichen U-Elektrode, noch mit der Schüttelelektrode nach *Hasselbalch*, noch mit strömendem Wasserstoff nach *L. Michaelis* und *A. Gyemant*<sup>1)</sup> konstante Potentiale. Mit Chinhydron erhält man zwar reproduzierbare Potentialwerte, jedoch sind ortho- und para-Nitro-anilin zu schwache Basen, um elek-

<sup>1)</sup> Bioch. Z. **109**, 169 (1920).

trometrisch gemessen werden zu können. Gemische der Amine mit ihren Chlorhydraten verhalten sich wie reine Salzsäure.

Die in den Tabellen von *H. Landolt-Börnstein* enthaltenen Dissoziationskonstanten der Nitro-aniline nach *R. Löwenherz*<sup>1)</sup> weichen ausserordentlich stark ab von den Zahlen von *R. C. Farmer* und *F. J. Warth*<sup>2)</sup>.

Wir haben uns beschränkt, die molekulare Leitfähigkeit der drei Nitro-aniline bei vergleichbaren Konzentrationen zu bestimmen. Wir gehen auf die Einzelheiten dieser Messungen hier nicht ein, sondern verweisen diesbezüglich auf die Dissertation von *A. Wassermann*<sup>3)</sup>, und bringen hier nur eine Zusammenstellung der dort erhaltenen Resultate.

**Tabelle 27.**

Molekulare Leitfähigkeit der drei Nitro-aniline in Wasser bei 25,0°.

ortho-Nitro-anilin		meta-Nitro-anilin		para-Nitro-anilin	
Konzentration <sup>4)</sup>	Molekulare Leitfähigkeit	Konzentration	Molekulare Leitfähigkeit	Konzentration	Molekulare Leitfähigkeit
200,1	103,7	460,6	127,5	371,0	93,9
400,2	94,8	921,2	139,1	742,0	89,0
800,4	98,0	1842	140,6	1484	84,4

Diese Messungen scheinen uns mit den Zahlen von *R. Löwenherz* nicht vereinbar zu sein. Wir haben deshalb in die Tabelle auf Seite 7 die Zahlen von *R. C. Farmer* und *F. J. Warth* aufgenommen<sup>5)</sup>.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.  
und Zürich, Labor. f. allgem. und analyt. Chemie der  
Eidg. Tech. Hochschule.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **25**, 400 (1889).

<sup>2)</sup> l. c., S. 8.

<sup>3)</sup> München 1927.

<sup>4)</sup> Diese Rubriken geben die Anzahl Liter an, die ein Mol. gelöst enthalten.

<sup>5)</sup> Vergl. dazu auch *L. Gattermann* und *H. Wieland*, „Praktikum des organischen Chemikers“, 19. Aufl., S. 154.

## Die Dissoziationskonstanten der Halogen-benzoesäuren

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(6. X. 27.)

Der Einfluss von Art und Stellung des Halogens auf die Affinitätskonstanten aromatischer Verbindungen ist sonderbarerweise noch nicht planmässig geprüft worden.

Nur bei den Chlor-benzoesäuren liegen Messungen über ortho-, meta- und para-Verbindung vor. Die para-Brom- und para-Jod-benzoesäuren sind für Messungen in Wasser zu wenig löslich. Von den Fluor-benzoesäuren war nur die Dissoziationskonstante der meta-Verbindung bekannt. Diese wie die drei Chlor-benzoesäuren und die ortho- und meta-Brom-benzoesäure sind von *Wi. Ostwald*<sup>1)</sup> gemessen worden. Ausserdem hat *R. Schaller*<sup>2)</sup> die Temperatur-Koeffizienten der Dissoziationskonstanten der ortho-Chlor- und -Jod-, sowie der meta-Jod-benzoesäure bestimmt. Die Konstante der letzten Säure wurde auch von *H. G. Bethmann*<sup>3)</sup> gemessen.

Wir bestimmten die Dissoziationskonstanten der drei Fluor-benzoesäuren in wässriger Lösung. Das Ergebnis ist der folgenden Tabelle zu entnehmen, die zum Vergleich auch die Angaben der Literatur über die anderen bereits gemessenen Säuren enthält.

Die negativen Logarithmen der Dissoziationskonstanten der Halogen-benzoesäuren in Wasser.

	Fluor-	Chlor-	Brom-	Jod-
Ortho- . .	2,9 (17 <sup>0</sup> ) <sup>1)</sup>	2,88 (25 <sup>0</sup> ) <sup>1)</sup>	2,84 (25 <sup>0</sup> ) <sup>1)</sup>	2,85 (25 <sup>0</sup> ) <sup>3)</sup>
Meta- . .	3,85 (16 <sup>0</sup> ) <sup>2)</sup>	3,81 (25 <sup>0</sup> ) <sup>1)</sup>	3,86 (25 <sup>0</sup> ) <sup>1)</sup>	3,80 (25 <sup>0</sup> ) <sup>2)</sup>
Para- . .	4,04 (15 <sup>0</sup> )	4,03 (25 <sup>0</sup> ) <sup>1)</sup>	—	—

Es ist sehr auffallend, wie sehr in der o-, m- und p-Reihe die angeführten Werte unabhängig sind von der Natur des Halogens. Es ist auch kein regelmässiger Gang der Konstanten vom Fluor zum Jod zu erkennen. Die gefundenen Differenzen überschreiten nur wenig die Fehlergrenzen der einzelnen Messungen.

Nach *R. Wegscheider*<sup>6)</sup> sollte die negativierende Wirkung der Halogene sowohl in aliphatischen wie in aromatischen Verbindungen

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **3**, 418 (1889).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **25**, 497 (1898).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **5**, 385 (1890).

<sup>4)</sup> Die Stärke der Säure erschwert eine genaue potentiometrische Messung, die Zahl ist nur als Näherungswert aufzufassen.

<sup>5)</sup> Die Übereinstimmung unseres Wertes mit der Zahl von *Wi. Ostwald*, der für die meta-Fluorbenzoesäure bei 25<sup>0</sup> ebenfalls  $-\log K = 3,85$  fand, ist zufällig.

<sup>6)</sup> M. **23**, 287 (1902), und zwar S. 291.

vom Chlor zum Jod abnehmen. *O. Behagel*<sup>1)</sup> vertritt die Auffassung, dass allgemein die Acidität der Säuren geringer wird, wenn der Ionenradius des Substituenten zunimmt, was *Wegscheider's* Auffassung bestätigen würde. Über die Richtigkeit der angeführten Sätze lässt sich im vorliegenden Fall nur entscheiden, wenn unmittelbar vergleichbare Versuche mit allen Halogen-benzoesäuren vorliegen.

Mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der para-Jod- und Brombenzoesäure entschieden wir uns für 50-proz. Methylalkohol als Lösungsmittel. Dies bringt noch den weiteren Vorteil mit sich, dass die starken Säuren der ortho-Reihe in der alkoholischen Lösung Puffergemische von mehr als zehnmal geringerer Wasserstoffionen-Aktivität liefern, wodurch die Genauigkeit der potentiometrischen Bestimmungen wesentlich erhöht wird. Alle Messungen haben wir auf eine Kaliumchlorid-Konzentration von 0,12 Mol./Liter reduziert, um die Unsicherheiten, die durch Veränderungen der Puffersäuren in die Aktivitätskoeffizienten eingehen, herabzudrücken und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erhöhen<sup>2)</sup>. Der mittlere Fehler der folgenden Dissoziationskonstanten beträgt 0,02—0,03 im  $p_H$ .

Die negativen Logarithmen der Dissoziationskonstanten der Halogen-benzoesäuren in 50-proz. Methylalkohol.

	Fluor-	Chlor-	Brom-	Jod-
Ortho- . .	4,18 (17°) <sup>3)</sup>	4,15 (18°)	4,15 (18°)	4,18 <sup>4)</sup>
Meta- . .	4,85 (17°)	4,84 (18°)	4,87 (18°)	4,85 (17°)
Para- . .	5,08 <sup>5)</sup>	5,00 (18°)	5,03 (18°)	5,00 (20°)

Wir kommen zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass durchweg nur die Stellung, nicht aber die Natur des Halogens die Dissoziationskonstante der Benzoesäure merkbar beeinflusst. Sollte dennoch ein Gang der Konstanten für zugehörige Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzoesäuren existieren, so müsste die Messgenauigkeit wesentlich erhöht werden, um ihn zu erfassen. Nur die para-Fluorbenzoesäure scheint etwas ausserhalb der Versuchsfehler schwächer zu sein als die anderen para-Halogenbenzoesäuren.

Eine befriedigende Erklärung für die annähernd quantitativ gleiche Wirksamkeit der einzelnen Halogene vermögen wir derzeit nicht zu geben. Es liegen aber schon andersartige Beobachtungen vor, die mit der Einfachheit obiger Zahlen in Beziehung zu setzen sein werden.

<sup>1)</sup> *J. pr.* [2] **114**, 287 (1926), und zwar S. 294; *M. Betti*, „Costituzione chimica e potere rotatorio“, *G.* **53**, 417 (1923) hat direkt für die Halogenbenzoesäuren angenommen, dass der Einfluss des Halogens in der Reihe Chlor, Brom, Jod zunimmt.

<sup>2)</sup> Näheres siehe im experimentellen Teil Seite 35 ff.

<sup>3)</sup> Über den Einfluss der Temperatur auf die Messgenauigkeit vergl. ebenfalls den experimentellen Teil Seite 38 ff.

<sup>4)</sup> Mittelwert aus zwei Versuchsreihen bei 17° und 20°.

<sup>5)</sup> Mittelwert aus zwei Versuchsreihen bei 16° und 21°.

So haben *I. B. Shoemith* und *R. H. Slater*<sup>1)</sup> halogen-substituierte Benzylbromide mit Alkali verseift und mit Jodwasserstoffsäure reduziert. Die Reaktionskonstanten stimmen für meta-Fluor-, meta-Chlor- und meta-Brom-benzylbromid ganz nahe überein, auch in der ortho-Reihe sind die Unterschiede nur geringfügig. Von den para-Verbindungen ist aber das Fluorprodukt wesentlich leichter verseifbar und schwerer reduzierbar als die Chlor- und Bromverbindung. Die Ausnahmstellung des para-Fluor-atoms, die in unseren Dissoziationskonstanten angedeutet ist, scheint sich auch hier auszuwirken.

*E. Olivier*<sup>2)</sup> hat in ähnlicher Weise wie *Shoemith* und *Slater* die Verseifung chlor-, brom- und jod-substituierter Benzylchloride verglichen. Er findet, dass die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms der Seitenkette von der Stellung des Halogens im Kern weit mehr als von seiner Natur abhängt. Die quantitative Übereinstimmung der ortho-Verbindungen erscheint ihm unvereinbar mit der rein mechanischen Auslegung der „sterischen Hinderung“<sup>3)</sup>.

Die Ester der Halogen-benzoesäuren wären hervorragend geeignet, um an Hand der Verseifungsgeschwindigkeiten Näheres über das Wesen der „sterischen Hinderung“ zu erfahren. Sie würden auch eine scharfe Prüfung der Theorie von *G. Berger*<sup>4)</sup> ermöglichen, nach der die Verseifungsgeschwindigkeit<sup>5)</sup> der Ester in einfacher Weise mit den Dissoziationskonstanten von Säure und Alkohol zusammenhängt.

## Experimenteller Teil.

### 1. Präparatives.

Die ortho-Fluor-benzoesäure wurde nach der Vorschrift von *E. Paterno* und *V. Oliveri*<sup>6)</sup> dargestellt. Die als Ausgangsmaterial benutzte Anthranilsäure war bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Die Diazo-amido-verbindung soll mehrmals aus absolutem Alkohol mit absolutem Äther umgefällt werden. Die Zersetzung wurde mit ca. 40-proz. Fluss-säure vorgenommen. Zur Filtration erwies sich eine paraffinierte Trichternutsche, deren Boden mit einer Nadel mehrmals durchstoßen war, sehr geeignet. Die schneeweisse ortho-Fluorbenzoesäure wurde sechsmal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach der dritten Umkrystallisation konstanter Smp. 125,5<sup>0</sup> 7). Ausbeute 50% der Theorie.

1) Soc. **129**, 214 (1926).

2) R. **45**, 296 (1926).

3) Vergl. unsere erste Arbeit Seite 10.

4) R. **43**, 163 (1924).

5) Namentlich das Verhältnis von Wasserstoffionen katalysierter und unkatalysierter Reaktion. Die alkalische Verseifung der Halogen-benzoesäure-ester, die schon von *A. M. Kellas*, Z. physikal. Ch. **24**, 221 (1897) gemessen wurde, wäre für diesen Zweck nicht verwertbar. Ferner *A. Strabal*, Z. El. Ch. **33**, 322 (1927).

6) G. **12**, 85 (1882).

7) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

Die meta-Fluor-benzoesäure konnte nach den Angaben von *E. Paternò* und *V. Oliveri* nicht in genügender Menge erhalten werden. Wir stellten deshalb das Diazo-piperidid der meta-Amino-benzoesäure her<sup>1)</sup>. Dabei ist darauf zu achten, dass die Lösung nach Zugabe des Piperidins möglichst neutral reagiert, denn das Diazo-piperidid löst sich sowohl in überschüssigem Piperidin als auch in Säure. Das auf Ton getrocknete Piperidid wird mit 70-proz. Fluss-säure zersetzt und wie oben aufgearbeitet. Zur Reinigung wurde fünfmal aus Wasser umkrystallisiert, dann bei etwa 100° und 12 mm sublimiert und abermals umkrystallisiert. Smp. 123°.

Die para-Fluor-benzoesäure wurde ebenfalls nach den Angaben von *E. Paternò* und *V. Oliveri* dargestellt. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, die Diazo-amido-Verbindung durch Zugabe von Iso-amyl-nitrit zur alkoholischen Lösung der para-Amido-benzoesäure darzustellen. Die auf Ton getrocknete Diazo-amido-Verbindung wurde ebenfalls mit 70-proz. Fluss-säure zersetzt. Zur Reinigung wurde viermal aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert, dann bei 150° unter 12 mm sublimiert und abermals umkrystallisiert. Smp. 186°.

Die Ausbeuten an meta- und para-Fluor-benzoesäure wurden nicht bestimmt, doch dürften sie eher besser sein, als bei der ortho-Verbindung.

Die drei Chlor-benzoesäuren erhielten wir von Dr. *Th. Schuchardt*, Görlitz. Die übrigen Halogen-benzoesäuren stammen von *Kahlbaum*. Alle wurden zur Reinigung mindestens dreimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

o-Chlor-benzoesäure	Smp. 139°	o-Brom-benzoesäure	Smp. 148°
m-Chlor-benzoesäure	„ 154°	m-Brom-benzoesäure	„ 156°
p-Chlor-benzoesäure	„ 236°	p-Brom-benzoesäure	„ 251°
		o-Jod-benzoesäure	Smp. 162°
		m-Jod-benzoesäure	„ 186°
		p-Jod-benzoesäure	„ 266°

Wir bestimmten die Löslichkeiten der p-Brom- und p-Jod-benzoesäure in 50-proz. Methylalkohol auf dieselbe Weise wie dies in unserer nächsten Arbeit auf Seite 47 für die Terephthalsäure beschrieben werden wird.

p-Brom-benzoesäure: 100 cm<sup>3</sup> verbrauchen bei 17° ± 0,5° 2,68 cm<sup>3</sup> 0.1-n. NaOH inkl. Leerversuch. 1 Liter 50-proz. Methylalkohol enthält demnach 268 × 10<sup>-5</sup> Mole para-Brom-benzoesäure.

p-Jod-benzoesäure: 100 cm<sup>3</sup> verbrauchen bei 17° ± 0,5° 1,250 cm<sup>3</sup> 0.1-n. NaOH inkl. Leerversuch. 1 Liter 50-proz. Methylalkohol enthält demnach 125 × 10<sup>-5</sup> Mole p-Jod-benzoesäure.

<sup>1)</sup> Vergl. *O. Wallach* und *F. Häusler*, A. 243, 219 (1888).

2. Das Prinzip der auf eine konstante Neutralsalz- und Alkoholkonzentration reduzierten Dissoziationskonstanten.

Wie in unserer ersten Arbeit berechnen wir die Aktivitätskoeffizienten, indem wir für Wasser

$$-\log f^- = \frac{20}{81} \sqrt[3]{[\text{KCl}]}$$

und für 50-proz. Methylalkohol

$$-\log f^- = \frac{26}{61} \sqrt[3]{[\text{KCl}]^2}$$

setzen.

Um von den Unsicherheiten der Aktivitätskoeffizienten unabhängig zu werden, wurden in dieser und in allen folgenden Abhandlungen die Dissoziationskonstanten auf einen Gehalt von 0,12 Mol KCl pro Liter reduziert. Diese Kaliumchlorid-Konzentration ist in allen Fällen gross gegen die Konzentration der Puffersäuren. Dadurch wird bewirkt, dass der unter der Wurzel stehende Ausdruck bei allen Verdünnungen konstant bleibt und der Aktivitätskoeffizient vollkommen unabhängig von der Konzentration der Puffersäure und ihres Salzes wird<sup>2)</sup>. Besonders durch die Arbeiten von *L. Michaelis* und *R. Krüger*<sup>3)</sup> wissen wir, dass die Aktivitätskoeffizienten ausser von der Konzentration und der Wertigkeit der Ionen der Puffersäure auch von ihrer Natur bzw. der des zugefügten Neutralsalzes in charakteristischer Weise abhängen. Man müsste also eigentlich für jedes untersuchte Puffergemisch eine eigene Aktivitätskonstante berechnen.

Fügt man aber überschüssiges Neutralsalz zu, so wird die Änderung der Aktivitätskonstanten bei Variation der Puffersäure nur eine verhältnismässig kleine Rolle spielen. Wenn also auch der zur Rechnung benützte Aktivitätskoeffizient dem Absolutwert nach nicht richtig sein sollte, so wird die Vergleichbarkeit der Messungen erhöht.

Die Gleichung, nach der wir sämtliche ersten Dissoziationskonstanten der Säuren berechnen, lautet:

$$(1) \quad a_{\text{H}} = \frac{K_1}{f^-} \times \frac{[\text{Konzentration d. Puffersäure}] - [\text{H}]^+}{[\text{Konz. des Na-Salzes d. Puffersäure}] + [\text{H}]^+}$$

wo  $K_1$  die gesuchte Konstante bedeutet,  $f^-$  den Aktivitätskoeffizienten, der ebenfalls konstant ist und  $a_{\text{H}}$  die potentiometrisch gemessene Wasserstoffionenaktivität.  $[\text{H}]^+$  ist die Wasserstoffionenkonzentration, die wir in allen Fällen gleich der Wasserstoffionenaktivität setzen. Der reziproke Wert des rechts stehenden Bruches der Gleichung (1) ist in den Tabellen mit  $a$  bezeichnet.

<sup>1)</sup> *N. Bjerrum*, Z. El. Ch. **24**, 321 (1918); Z. physikal. Ch. **104**, 406 (1923).

<sup>2)</sup> Die folgenden Überlegungen finden sich in *L. Michaelis* „Die Wasserstoffionkonzentration“ Berlin 1922, Seite 108ff. Ferner *L. Michaelis* und *M. Mizutani*, Z. physikal. Ch. **116**, 135 (1925); *M. Mizutani*, Z. physikal. Ch. **116**, 350 und **118**, 318, 327 (1926).

<sup>3)</sup> *Bioch. Z.* **119**, 307 (1921).

Für die Gültigkeit der Gleichung ist es wesentlich, dass eine vollständige Dissoziation des Salzes der Puffersäure stattfindet, bezw. dass die Puffersäure mit dem zugefügten überschüssigen Kaliumchlorid kein undissoziiertes Salz bildet. Auch wenn man über die Grösse der Konstanten, die ein möglicherweise bestehendes Gleichgewicht:

$[\text{Na}^+]$  oder  $[\text{K}^+] + [\text{Anion d. Puffersäure}] \rightleftharpoons [\text{undissoziiertes Salz d. Puffersäure}]$  beherrscht, keine wie immer gearteten Aussagen macht, hat *L. Michaelis*<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei Gegenwart einer konstanten grossen Konzentration eines einwertigen Neutralsalzes, vergleichbare Werte für  $K_1$  herauskommen. Es soll hierauf nicht näher eingegangen werden, wir möchten aber auf die zitierte Arbeit von *L. Michaelis* in diesem Zusammenhang ausdrücklich verweisen.

Von den in allen sechs Arbeiten untersuchten Säuren ist die ortho-Fluor-benzoessäure in Wasser die stärkste. Wir haben in diesem einen Falle in Gleichung (1)  $[\text{H}]^+$  nicht gleich  $a_{\text{H}}$  gesetzt, sondern

$$(2) \quad a_{\text{H}} = [\text{H}]^+ \cdot f^-.$$

In Tabelle 1 dieser Arbeit ist der Wert  $a'$  auf diese Weise berechnet worden.

Genau dasselbe, was für die Berechnung von  $K_1$  einer Säure nach Gleichung (1) gesagt wurde, gilt für die Berechnung der  $K_1$ -Werte der Amine (vergl. Seite 5). Auch hier reduzieren wir alle Konstanten auf Seite 83 auf 0,12 Mol KCl pro Liter, so dass  $f^+$  eine konstante Grösse wird. Ebenso wie Gleichung (1) gilt dann

$$(3) \quad a_{\text{H}} = \frac{f^+}{K_1} \times \frac{[\text{Chlorhydrat des Amins}] - [\text{H}]^+}{[\text{Freies Amin}] + [\text{H}]^+}$$

Wie bei den Säuren bezeichnen wir auch hier den reziproken Wert des rechtstehenden Bruches mit  $a$  und setzen überall  $a_{\text{H}} = [\text{H}]^+$ .

Schliesslich lässt sich das Prinzip „der auf einen konstanten Neutralsalzgehalt und eine bestimmte Alkoholkonzentration reduzierten Dissoziationskonstanten“ auch auf alle zweiten Dissoziationskonstanten von Säuren und Aminen anwenden. Wie wir auf Seite 21 gesagt haben, gilt nach *E. Larsson* für  $K_2$  der Säuren die Gleichung:

$$(4) \quad K_2 = a_{\text{H}} \cdot \frac{f^-}{f^{++}} \cdot \left[ \frac{(c + [\text{H}]^+) + (2c + b + [\text{H}]^+) \cdot \frac{a_{\text{H}} \cdot f^-}{K_1}}{(b - [\text{H}]^+)} \right]$$

Für die zweiten Dissoziationskonstanten der Amine gilt nach *R. Kuhn* und *F. Zumstein*<sup>2)</sup>

$$(5) \quad K_2 = a_{\text{H}} \cdot \frac{f^+}{f^{++}} \cdot \left[ \frac{b + [\text{H}]^+}{\frac{K_1 \cdot f^+}{a_{\text{H}}} \cdot (2c + b - [\text{H}]^+) + (c - [\text{H}]^+)} \right]$$

<sup>1)</sup> „Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration“ l. c., und zwar § 42 S. 125; ferner *Bioch. Z.* **106**, 83 (1920).

<sup>2)</sup> *B.* **59**, 488 (1926).



Wie bei Gleichung (1) und (3), so ist auch bei Gleichung (4) und (5)  $f^+$  bzw.  $f^-$  und ebenso der Quotient

$$\frac{f^+}{f^{++}} \text{ bzw. } \frac{f^-}{f^{--}}$$

für alle Verdünnungen konstant.

In dieser und in allen folgenden Abhandlungen ist für Wasser:

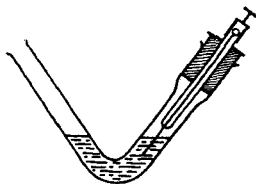
$$-\log f^{\pm} = 0,12 \text{ und } -\log f^{\pm\pm} = 0,48$$

und für 50%  $\text{CH}_3\text{OH}$ :

$$-\log f^{\pm} = 0,21 \text{ und } -\log f^{\pm\pm} = 0,84.$$

### 3. Die Chinhydron-Elektroden.

Die Messapparatur und die zu den Messungen verwendeten Reagenzien sind bereits in unserer ersten Arbeit beschrieben. In vorliegender Abhandlung wurden sämtliche Messungen mit der *E. Büilmann*'schen Chinhydron-Elektrode ausgeführt. Wir haben als besonders handliche Form, die auch die Messung kleinerer Flüssigkeitsmengen gestattet, ein Modell analog der *Michaelis*'schen U-Elektrode verwendet.



Der Platindraht ist in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzen und dieses durch einen Gummischlauch mit der Elektrode verbunden. Hat man sehr wenig Lösung, so wird der Platindraht tiefer eingetaucht. Verwendet man mit Kaliumchlorid-Lösung getränkte Wollfäden zur Ableitung, so vollzieht sich die Diffusion der spezifisch schwereren Kaliumchlorid-Lösung bis zum tiefsten Punkt des U-Rohres zwar ziemlich rasch, aber selbst nach längerer Zeit wird kein Kaliumchlorid bis zu dem Punkte diffundieren, an dem der Platindraht in die zu messende Lösung eintaucht. Das ist besonders für die methylalkoholischen Lösungen angenehm.

In allem, was die Behandlung der Elektroden betrifft, hielten wir uns an die von *E. Büilmann* gegebenen Vorschriften<sup>1)</sup>.

### 4. Die Messgenauigkeit.

Sämtliche Wäge- oder Titrationsfehler sind klein gegen die Fehler, die sich bei der Einstellung der Potentiale ergeben. Die Ablesungs-

<sup>1)</sup> Vergl. vor allem *E. Büilmann* und *H. Lund*, Ann. chim. [9] **16**, 312 (1921) und *E. Büilmann*, Bl. [4] **41**, 213 (1927). In dieser letzten Arbeit findet sich auch eine Literatur-Zusammenstellung der für diesen Gegenstand wichtigen Arbeiten.

genauigkeit der E. M. K. ist etwa  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  M. V., während die Reproduzierbarkeit der Potentiale etwa  $\pm 1$  M. V. beträgt<sup>1)</sup>.

Während der Dauer einer Messung waren die maximalen Temperaturschwankungen  $\pm 0,2^\circ$ , im allgemeinen aber nur  $0,05^\circ$ . Über den Einfluss der Temperatur auf die Vergleichbarkeit der Messungen ist folgendes zu sagen. Nehmen wir erstens an, die zu untersuchende Lösung befinde sich genau auf der Temperatur, die abgelesen wird, und wir wollen die Dissoziationskonstanten bei verschiedener Temperatur vergleichen. Dann ergibt sich nach der Reaktions-Isochore aus den Neutralisationswärmern der organischen Säuren und Basen, dass der Unterschied in den Konstanten bei Temperaturdifferenzen von ca.  $7^\circ$  nur etwa  $0,03$  im  $p_H$  ausmachen würde. Die Temperaturen, bei denen wir Messungen vergleichen<sup>2)</sup>, differieren im allgemeinen höchstens um  $3-4^\circ$ .

Zweitens müssen wir aber annehmen, dass wir die E. M. K. bei einer Temperatur  $t_1$  ablesen, während in Wirklichkeit die zu messende Lösung die Temperatur  $t_2$  hat. Wie *E. Büllmann*<sup>3)</sup> hervorgehoben hat, ist der Fehler, der durch ein bestimmtes  $t_1-t_2$  bewirkt wird, abhängig von der Potentialdifferenz der zu messenden Elektrode gegen die Ableitungs-Elektrode. Bei Benutzung der gesättigten Kaliumchlorid-Ableitungs-Elektrode sind die Verhältnisse für alle von uns untersuchten Körper und besonders für ortho-, meta- und para-Halogen-Benzoesäuren so, dass selbst für ein  $t_1-t_2=1^\circ$  im  $p_H$  nur ein Fehler von  $0,01$  bis  $0,02$  hervorgerufen wird. Im allgemeinen dürfte bei unseren Messungen  $t_1-t_2$  nicht grösser als  $0,3^\circ$  sein. Da eine Änderung der E. M. K. von  $1$  M. V. schon eine Änderung von  $0,02$  im  $p_H$  bewirkt, und zwar fast unabhängig von der Temperatur im Intervall von  $13^\circ$  bis  $23^\circ$ , haben wir von der Benützung eines Thermostaten in dieser und in den folgenden Arbeiten abgesehen.

### 5. Die Messungen.

**Tabelle 1.**

Dissoziationskonstante der o-Fluor-benzoesäure in Wasser,  $t = 17^\circ$ .

$-\log K = 2,9$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,0006606	254	3,48	0,79	2,69
2	0,0006606	255	3,46	0,84	2,62
3	0,001651	264	3,31	0,40	2,91
4	0,001651	264	3,31	0,40	2,91
5	0,000784	255,5	3,47	0,63	2,84
6	0,000784	254	3,50	0,58	2,92
7	0,000392	245	3,65	0,99	2,67
8	0,000392	245	3,65	0,99	2,67

<sup>1)</sup> Von einer Korrektur für den Partialdruck des Methylalkohols wurde abgesehen.

<sup>2)</sup> Vergl. *J. M. Kolthoff* und *F. Teckelenburg* *R.* **46**, 33 (1927).

<sup>3)</sup> *Bl.* **1.** c., und zwar S. 225.

**Tabelle 2.**

Dissoziationskonstante der m-Fluor-benzoesäure in Wasser,  $t = 16^\circ$ .  
 $-\log K = 3,85$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,002050	234	3,844	0,091	3,753
2	0,002050	234	3,844	0,091	3,753
3	0,001025	231	3,897	0,144	3,753
4	0,001025	231,5	3,888	0,146	3,742
5	0,000513	227,5	3,958	0,254	3,704
6	0,000513	227	3,966	0,242	3,724
7	0,0002563	219,5	4,097	0,382	3,715
8	0,0002563	220	4,089	0,389	3,700

**Tabelle 3.**

Dissoziationskonstante der p-Fluor-benzoesäure in Wasser,  $t = 15^\circ$ .  
 $-\log K = 4,04$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,002907	223	4,019	0,038	3,981
2	0,002907	223	4,019	0,038	3,981
3	0,001454	221	4,054	0,070	3,984
4	0,001454	221	4,054	0,070	3,984
5	0,000727	219,5	4,090	0,235	3,855
6	0,000727	220	4,072	0,235	3,837
7	0,0003635	217	4,124	0,244	3,880
8	0,0003635	217	4,124	0,244	3,880

Die folgenden Messungen wurden wie in unserer ersten Arbeit in einer Mischung von gleichen Volumteilen Wasser und Methylalkohol ausgeführt.

**Tabelle 4.**

Dissoziationskonstante der ortho-Fluor-benzoesäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 17^\circ$ .  
 $-\log K = 4,18$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,005714	238	3,970	0,017	3,953
2	0,005714	238	3,970	0,017	3,953
3	0,002857	237	3,986	0,032	3,954
4	0,002857	237	3,986	0,032	3,954
5	0,001428	235	4,021	0,058	3,963
6	0,001428	234,5	4,038	0,058	3,980
7	0,000714	231	4,091	0,099	3,992
8	0,000714	231	4,091	0,099	3,992

**Tabelle 5.**

Dissoziationskonstante der meta-Fluor-benzoessäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 17^\circ$ .  
 $-\log K = 4,85$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,003590	198,5	4,654	0,006	4,648
2	0,003590	198,5	4,654	0,006	4,648
3	0,001795	199,5	4,637	0,011	4,626
4	0,001795	199	4,645	0,011	4,634
5	0,0008975	198,5	4,654	0,022	4,632
6	0,0008975	198	4,662	0,022	4,632
7	0,0008975	198,5	4,654	0,022	4,632
8	0,0004487	196,5	4,706	0,039	4,667
9	0,0004487	196,5	4,706	0,039	4,667

**Tabelle 6.**

Dissoziationskonstante der para-Fluor-benzoessäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 16^\circ$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
$-\log K = 5,12$ .					
1	0,003357	183	4,942	0,002	4,940
2	0,003357	183	4,942	0,002	4,940
3	0,0016785	183	4,942	0,005	4,937
4	0,0016785	183,5	4,934	0,005	4,929
5	0,00083925	183,5	4,934	0,013	4,921
6	0,0008392	184,5	4,916	0,013	4,903
7	0,0004196	183,5	4,934	0,023	4,911
8	0,0004196	183	4,942	0,023	4,919
9	0,0004196	185	4,907	0,027	4,880
10	0,0004196	185,5	4,899	0,027	4,872
11	0,0004196	183	4,942	0,023	4,919
$-\log K = 5,04. \quad t = 21^\circ$ .					
1	0,005121	184	4,839	0,003	4,836
2	0,005121	183	4,856	0,003	4,853
3	0,002561	182	4,873	0,005	4,868
4	0,002561	184	4,839	0,005	4,834
5	0,001280	183	4,856	0,010	4,846
7	0,001280	181	4,890	0,010	4,880
7	0,000640	186	4,804	0,022	4,782
8	0,000640	185	4,822	0,020	4,800
9	0,000640	186	4,804	0,022	4,782

**Tabelle 7.**

Dissoziationskonstante der ortho-Chlor-benzoesäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

— log  $K = 4,15$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,004664	239	3,938	0,021	3,917
2	0,004664	236	3,990	0,020	3,970
3	0,004664	238	3,955	0,020	3,935
4	0,004664	237	3,974	0,020	3,954
5	0,002332	237	3,974	0,039	3,935
6	0,002332	236,5	3,981	0,039	3,942
7	0,001166	234	4,024	0,072	3,952
8	0,001166	234	4,024	0,072	3,952
9	0,000583	235	4,007	0,148	3,859
10	0,000583	234	4,024	0,143	3,879

**Tabelle 8.**

Dissoziationskonstante der meta-Chlor-benzoesäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

— log  $K = 4,84$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,006428	198	4,648	0,002	4,646
2	0,006428	199	4,631	0,002	4,629
3	0,003214	199	4,631	0,006	4,625
4	0,003214	199	4,631	0,006	4,625
5	0,001607	198	4,648	0,012	4,636
6	0,001607	199	4,631	0,012	4,629
7	0,0008035	198	4,648	0,025	4,623
8	0,0008035	198	4,648	0,025	4,623

**Tabelle 9.**

Dissoziationskonstante der para-Chlor-benzoesäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

— log  $K = 5,00$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,006192	188	4,822	0,002	4,820
2	0,006192	188,5	4,813	0,002	4,811
3	0,003046	190	4,787	0,006	4,781
4	0,003046	190	4,787	0,006	4,781
5	0,001523	189	4,804	0,009	4,795
6	0,001523	190	4,787	0,009	4,778
7	0,0007615	189	4,804	0,018	4,786
8	0,0007615	188,5	4,813	0,017	4,796

**Tabelle 10.**

Dissoziationskonstante der ortho-Brom-benzoesäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K = 4,15$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,004438	241	3,903	0,025	3,878
2	0,004438	239,5	3,929	0,024	3,905
3	0,002219	238	3,955	0,041	3,914
4	0,002219	237	3,974	0,041	3,933
5	0,001110	235	4,004	0,078	3,926
6	0,001110	234	4,024	0,078	3,946
7	0,0005547	230	4,094	0,127	3,967
8	0,0005547	230	4,094	0,127	3,967

**Tabelle 11.**

Dissoziationskonstante der meta-Brom-benzoesäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K = 4,87$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,002413	197,5	4,657	0,009	4,648
2	0,002413	198	4,648	0,009	4,639
3	0,001207	197	4,666	0,015	4,651
4	0,001207	197	4,666	0,015	4,651
5	0,0006033	197	4,666	0,031	4,635
6	0,0006033	196	4,683	0,031	4,652
7	0,0003016	193	4,735	0,053	4,682
8	0,0003016	193	4,735	0,053	4,682

**Tabelle 12.**

Dissoziationskonstante der para-Brom-benzoesäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K = 5,03$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,001425	189	4,804	0,009	4,795
2	0,001425	190	4,787	0,009	4,778
3	0,0007125	188	4,822	0,019	4,803
4	0,0007125	187	4,839	0,019	4,820
5	0,0003563	186	4,856	0,033	4,823
6	0,0003563	186	4,856	0,033	4,823
7	0,0001781	182	4,926	0,058	4,868
8	0,0001781	182	4,926	0,058	4,868

**Tabelle 13.**

Dissoziationskonstante der ortho-Jod-benzoesäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 17^{\circ}$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
<b><math>-\log K = 4,16.</math></b>					
1	0,004389	237	3,986	0,021	3,965
2	0,004389	238	3,969	0,021	3,948
3	0,002195	237	3,986	0,041	3,945
4	0,002195	237	3,986	0,031	3,945
5	0,001097	235,5	4,012	0,077	3,935
6	0,001097	235,5	4,012	0,077	3,935
7	0,0005486	230,5	4,099	0,127	3,972
8	0,0005486	231	4,091	0,130	3,961
<b><math>-\log K = 4,20. \quad t = 20^{\circ}.</math></b>					
1	0,003328	234	3,997	0,027	3,970
2	0,003328	234	3,997	0,027	3,970
3	0,001664	232	4,032	0,049	3,983
4	0,001664	232	4,032	0,049	3,983
5	0,0008320	229	4,084	0,086	3,998
6	0,0008320	228	4,101	0,083	4,018

**Tabelle 14.**

Dissoziationskonstante der meta-Jod-benzoesäure in 50-proz.  
Methylalkohol,  $t = 17^{\circ}$ .

**$-\log K = 4,85.$**

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,004510	199	4,647	0,004	4,643
2	0,004510	199,5	4,639	0,004	4,653
3	0,002255	199,5	4,639	0,009	4,630
4	0,002255	200	4,630	0,009	4,621
5	0,001128	199	4,647	0,018	4,629
6	0,001128	199	4,647	0,018	4,629
7	0,0005637	195	4,708	0,030	4,678
8	0,0005637	197	4,682	0,032	4,650

Tabelle 15.

Dissoziationskonstante der para-Jod-benzoesäure in 50-proz.

Methylalkohol,  $t = 20^{\circ}$ . $-\log K = 5,00$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K'$
1	0,0009137	188,5	4,781	0,015	4,766
2	0,0009137	187,5	4,798	0,015	4,783
3	0,0004569	186	4,824	0,029	4,795
4	0,0004569	187	4,806	0,029	4,777
5	0,0002284	183	4,875	0,050	4,825
6	0,0002284	183	4,875	0,050	4,825
7	0,0001142	183	4,875	0,101	4,774
8	0,0001142	183	4,875	0,101	4,774

Zürich, Labor. f. allgem. und analyt. Chemie der  
Eidg. Tech. Hochschule.

## Über die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(6. X. 27.)

In der Reihe der Phenylen-diamine hat sich ergeben<sup>1)</sup>, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Aminogruppen, auf die sich aus dem Verhältnis der ersten zur zweiten Dissoziationskonstante schliessen lässt, erwartungsgemäss für die ortho-Verbindung am stärksten ist. Im para-Phenylen-diamin beeinflussen sich aber die Aminogruppen trotz grösserer räumlicher Entfernung stärker als in der meta-Verbindung. Die Sonderstellung des meta-Phenylen-diamins erscheint bemerkenswert im Hinblick auf die Erfahrungen der präparativen Chemie. Im Lichte der Theorie von N. Bjerrum<sup>2)</sup> bedeutet das Ergebnis, dass in der ortho- und para-Verbindung der Ionisierungsvorgang von stärkeren Elektronenverschiebungen in der Molekel begleitet wird als in der meta-Verbindung.

Die Reihenfolge der Wechselwirkungen ist, wie wir hervorheben möchten, unabhängig von der Auswertung der Dissoziationskonstanten, etwa der Berechnung des scheinbaren Abstandes der Amino-Gruppen in Ä.-E. Denn das Resultat ist in den gemessenen E.M.K.-Werten unmittelbar enthalten. Wesentlich ist nur, dass beide ionogenen

<sup>1)</sup> R. Kuhn und F. Zumstein B. 59, 488 (1926).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. 106, 219 (1923).



Gruppen völlig gleichwertig sind, d. h. dass in der Gesamtmolekel keine vor der andern irgendwie ausgezeichnet ist.

In der vorliegenden Abhandlung wird geprüft, ob auch bei den Benzol-dicarbonensäuren die Wechselwirkung zwischen den Substituenten in meta-Stellung ein Minimum aufweist.

Die ersten Dissoziationskonstanten der ortho- und meta-Phthalsäure sind in wässriger Lösung bereits von *Wi. Ostwald*<sup>1)</sup>, *G. F. White* und *H. C. Jones*<sup>2)</sup>, *E. E. Chandler*<sup>3)</sup>, *A. Rivett* und *N. V. Sidgwick*<sup>4)</sup> und *E. Salm*<sup>5)</sup> gemessen worden, während Angaben über die zweiten Dissoziationskonstanten von *J. E. Trevor*<sup>6)</sup>, *A. A. Noyes*<sup>7)</sup>, *E. E. Chandler*<sup>3)</sup>, *A. K. Datta* und *N. Dahr*<sup>8)</sup>, *W. A. Smith*<sup>9)</sup> und *E. Larsson*<sup>10)</sup> stammen.

Für die Terephthalsäure liegen unseres Wissens bis heute keine Messungen vor. Der für die erste Dissoziationskonstante in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* verzeichnete Wert wurde von *Wi. Ostwald* aus der Dissoziationskonstante der Oxy-terephthalsäure berechnet<sup>11)</sup>. Herr Hofrat *R. Wegscheider*, dem wir für sein Interesse ergeben danken, hatte die Freundlichkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, dass der von ihm<sup>12)</sup> berechnete Wert  $K_1$  gleich  $3,1 \times 10^{-4}$ , der der Asymmetrie der substituierten Terephthalsäure Rechnung trägt, der Wahrheit näher kommen dürfte.

Unsere Bemühungen, die erste Dissoziationskonstante der Terephthalsäure in Wasser elektrometrisch zu messen, schlugen, so wie die Leitfähigkeitsversuche von *Wi. Ostwald* infolge der ausserordentlich geringen Löslichkeit fehl. Nur für die zweite Dissoziationskonstante liess sich mit Gemischen des primären und sekundären Natriumsalzes ein Näherungswert ermitteln.

Die Schwierigkeiten wurden überwunden durch Anwendung von 50-proz. Methylalkohol als Lösungsmittel und Benützung sehr sorgfältig präparierter Chinhydronelektroden. Das Normalpotential für Chinhydronelektrode in 50-proz. Methylalkohol wurde gesondert ermittelt<sup>13)</sup>. Zum Zwecke des Vergleichs haben wir unter denselben Bedingungen auch die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der ortho- und

1) Z. physikal. Ch. **3**, 369 (1889).

2) Am. **44**, 197 (1910).

3) Am. Soc. **30**, 694 (1908).

4) Soc. **97**, 1677 (1910).

5) Z. physikal. Ch. **63**, 83 (1908).

6) Z. physikal. Ch. **10**, 321 (1892).

7) Z. physikal. Ch. **11**, 495 (1883).

8) Soc. **107**, 824 (1915).

9) Z. physikal. Ch. **25**, 193 (1898).

10) Z. anorg. Ch. **140**, 292 (1924).

11) Z. physikal. Ch. **3**, l. c., und zwar S. 377.

12) M. **23**, 287 (1902), und zwar S. 310, Fussnote 4.

13) Vergl. unsere erste Arbeit S. 14.

meta-Phthalsäure bestimmt. Die negativen Logarithmen der Dissoziationskonstanten sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren in 50-proz. Methylalkohol.

	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$K_1 : K_2$
Phthalsäure . . .	3,76 (18°)	6,76 (18°)	1000
Isophthalsäure .	4,45 (18°)	5,95 (18°)	31
Terephthalsäure .	4,38 (16°)	6,08 (16°)	50

Die erste Dissoziationskonstante der Terephthalsäure ist also in Übereinstimmung mit den Berechnungen *R. Wegscheider's* grösser als die der Isophthalsäure, während sie nach *Wi. Ostwald* kleiner sein sollte<sup>1)</sup>. Die meta-Verbindung ist in erster Stufe schwächer, in zweiter Stufe stärker als die Isomeren. Daraus ist die besonders schwache Wechselwirkung zwischen ihren Carboxylen erkenntlich und die Sonderstellung der meta-Verbindung in gleicher Art veranschaulicht wie in der Reihe der Diamino-benzole.

In beiden Fällen beeinflussen sich die an den Enden eines Systems konjugierter Doppelbindungen sitzenden Para-Substituenten stärker als die räumlich näheren Gruppen in 1,3-Stellung.

### Experimenteller Teil.

Die ortho-Phthalsäure wurde wiederholt aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Smp. 193°. Die käufliche m-Phthalsäure wurde zuerst mit heissem Permanganat digeriert, dann dreimal aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert, dann im Hochvakuum bei ca. 200° sublimiert und schliesslich nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Die so gereinigte Säure schmilzt bei 333° bis 334°<sup>2)</sup>.

Die Terephthalsäure war durch Verseifung ihres wiederholt umkrystallisierten Dimethylesters dargestellt worden. Die alkalische Lösung wurde acht Stunden mit Tierkohle gekocht, filtriert und das heisse Filtrat mit heisser verdünnter Salzsäure in kleine Portionen ausgefällt. Nachdem diese Operation dreimal wiederholt wurde, wurde im Hochvakuum (Druck kleiner als 1 mm) bei ca. 350° zweimal sublimiert. Zur Erwärmung der Retorte diente ein Graphitbad. Da die Terephthalsäure keinen Schmelzpunkt hat, wurde zur Beurteilung der Reinheit die Löslichkeit der Säure in 50-volumproz. Methylalkohol herangezogen.

<sup>1)</sup> Unsere Zahlen gelten für 50-proz. Methylalkohol, während die Rechnung *Wegscheider's* für wässrige Lösung gilt. Es wäre denkbar, dass die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten sich beim Übergang von Wasser zu 50-proz. Alkohol umkehrt. Es sind aber nur wenig Fälle dieser Art bekannt.

<sup>2)</sup> Vergl. zu den Angaben über den Smp. der Isophthalsäure ausser *Beilstein*, 4. Aufl., X, S. 833, auch *F. Stohmann*, *C. Kleber* und *H. Langbein* *J. pr.* [2] **40**, 128 (1889), und zwar S. 138.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, dass die feingepulverte Säure mit dem 50-proz. Alkohol 20 Stunden geschüttelt wurde. Die Temperatur blieb in dem zu den Versuchen verwendeten Raum innerhalb  $\pm 0,5^{\circ}$  konstant. Nach Beendigung des Schüttelns wurde filtriert und  $100 \text{ cm}^3$  mit ca. 0,1-n. Lauge aus einer in Hundertstel  $\text{cm}^3$  geteilten Bürette und Phenolphthalein in der Kälte titriert. Mit jeder Löslichkeitsbestimmung wurde ein vollkommen gleichartig geleiteter Leerversuch ausgeführt.

Nicht sublimierte Säure:  $100 \text{ cm}^3$  der Lösung verbrauchen inkl. Leerversuch  $0,72 \text{ cm}^3$  0,1-n. NaOH;  $t = 16^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ .

Einmal sublimierte Säure:  $100 \text{ cm}^3$  der Lösung verbrauchen inkl. Leerversuch  $0,570 \text{ cm}^3$  0,1-n. NaOH;  $t = 17^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ .

Zweimal sublimierte Säure:  $100 \text{ cm}^3$  der Lösung verbrauchen inkl. Leerversuch  $0,559 \text{ cm}^3$  0,1-n. NaOH;  $t = 16^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ .

Daraus berechnet sich, dass bei  $16^{\circ} \pm 1^{\circ}$   $559 \times 10^{-6}$  Mol Terephthalsäure pro Liter 50-volumproz. Methylalkohol gelöst sind.

Was die zu den Messungen verwendeten Reagentien, die Messapparatur, die Messgenauigkeit und die Berechnung der Dissoziationskonstanten betrifft, verweisen wir auf die experimentellen Teile unserer ersten und zweiten Abhandlung.

Wie aus den Tabellen 1—3 ersichtlich ist, handelt es sich bei der Messung der Terephthalsäure um ausserordentlich pufferarme Lösungen. Hier zeigt sich nun ein grosser Vorteil der *Büilmann'schen* Chinhydron-elektroden über die Wasserstoffelektroden. Während es mit letzteren, wie zahlreiche Versuche zeigten, unmöglich ist, in solchen Lösungen reproduzierbare Potentialwerte zu erhalten, gelingt dies bei der Chinhydron-elektrode. Was die Behandlung dieser Elektroden betrifft, möchten wir auch hier auf die *Büilmann'schen* Arbeiten verweisen<sup>1)</sup>.

Als besonders wichtig hat es sich erwiesen, die Elektroden nicht mit Gas auszuglühen, sondern eine Alkoholflamme zu benützen. Auch war es vorteilhaft, möglichst neue Platinelektroden zu verwenden und sie vor der Messung nicht mit konzentrierten Säuren in Berührung zu bringen. Trotzdem fielen bei der Messung der Terephthalsäure aus einer Reihe von Messungen immer ein oder zwei Elektroden um 10, manchmal sogar mehr Millivolt heraus und nahmen auch nach längerem Stehen keine konstanten Potentialwerte an. Während bei konzentrierteren Lösungen die Einstellung der Potentiale bekanntlich fast momentan erfolgt, musste man bei den verwendeten verdünnten Lösungen meist 20 Minuten warten. Sämtliche Messungen der Tabellen stammen von solchen Elektroden, die sich nach dieser Zeit konstant einstellten. Bruchteile eines Millivolts liessen sich bei den Messungen der Terephthalsäure nicht ablesen. Die ganzen Millivolt konnten aber gut gemessen werden.

<sup>1)</sup> l. c., S. 37, Fussnote 1.

**Tabelle 1.**

2. Dissoziationskonstante der Terephthalsäure in Wasser,  $t = 16^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 4,8$ .

Nr.	[RCOOH]	[RCOONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,000270	0,000590	175	4,872	0,371	4,501
2	0,000270	0,000590	175	4,872	0,371	4,501
3	0,000135	0,000295	175	4,872	0,408	4,464
4	0,000135	0,000295	177	4,837	0,408	4,429
5	0,0000675	0,0001575	173	4,907	0,468	4,439
6	0,0000675	0,0001475	173	4,907	0,468	4,439

In dieser und in allen Tabellen, auch der folgenden Abhandlungen, bedeutet  $R$  den, in Gleichung (4) auf Seite 36, in der eckigen Klammer stehenden Ausdruck.

Für die Dissoziationskonstanten der Phthalsäure in Wasser ergibt sich unter Benützung des Wertes von *Wegscheider* für  $K_1$  der Terephthalsäure die folgende Tabelle:

Die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren in Wasser.

	$K_1$	$K_2$	$K_1 : K_2$
Phthalsäure . . .	$1,3 \times 10^{-3}$ (25°)	$3,9 \times 10^{-6}$ (18°)	320
Isophthalsäure .	$2,9 \times 10^{-4}$ (25°)	$2,5 \times 10^{-5}$ (18°)	12
Terephthalsäure .	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$ (16°)	20

Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die para-Verbindung  $K_1$  nur errechnet ist und  $K_2$  nur eine Näherung darstellt. Ausserdem leidet die Vergleichbarkeit der Zahlen an der Verschiedenheit der Messmethodik und Berechnungsweise. Dennoch ergibt sich, wenn man die  $K_1 : K_2$ -Werte betrachtet, dasselbe Bild wie bei den Messungen in 50-proz. Methylalkohol.

**Tabelle 2.**

1. Dissoziationskonstante der Terephthalsäure in 50-proz. Methylalkohol<sup>1)</sup>,  $t = 16^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 4,38$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$\log a$	$-\log K_1'$
1	0,0001532	215	4,383	0,241	4,142
2	0,0001532	215	4,383	0,241	4,142
3	0,0001532	213	4,418	0,221	4,197
4	0,0001532	213	4,418	0,221	4,197
5	0,0000983	208	4,506	0,285	4,221
6	0,0000983	209	4,489	0,297	4,192
7	0,0000766	207	4,523	0,358	4,165
8	0,0000766	207	4,523	0,358	4,165
9	0,0000388	198	4,681	0,520	4,161
10	0,0000388	198	4,681	0,520	4,161

<sup>1)</sup> Sämtliche Messungen wurden auch hier in gleichen Volumteilen Wasser und Methylalkohol ausgeführt.

**Tabelle 3.**

2. Dissoziationskonstante der Terephthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 16^{\circ}$ .  
 $-\log K_2 = 6,08$ .

Nr.	[RCOOH]	[RCOONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,000580	0,00173	126	5,937	0,480	5,457
2	0,000580	0,00173	125	5,955	0,480	5,475
3	0,000290	0,000865	126	5,937	0,481	5,456
4	0,000290	0,000865	126	5,937	0,481	5,456
5	0,000145	0,000433	126	5,937	0,485	5,452
6	0,000145	0,000433	126	5,937	0,485	5,452
7	0,0000725	0,000216	126	5,937	0,490	5,447
8	0,0000725	0,000216	125	5,955	0,590	5,465

**Tabelle 4.**

1. Dissoziationskonstante der Isophthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^{\circ}$ .  
 $-\log K_1 = 4,45$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,01092	221	4,250	0,000	4,250
2	0,01092	222,5	4,224	0,000	4,224
3	0,00540	220	4,267	0,008	4,259
4	0,00546	220,5	4,258	0,008	4,250
5	0,00273	221	4,250	0,016	4,234
6	0,00273	220	4,267	0,016	4,251
7	0,001365	219,5	4,276	0,033	4,243
8	0,001365	220	4,267	0,033	4,234

**Tabelle 5.**

2. Dissoziationskonstante der Isophthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^{\circ}$ .  
 $-\log K_2 = 5,95$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,006072	156	5,376	0,033	5,343
2	0,006072	167	5,359	0,033	5,326
3	0,003036	158	5,342	0,033	5,309
4	0,003036	158	5,342	0,033	5,309
5	0,001518	157	5,359	0,034	5,325
6	0,001518	156	5,376	0,034	5,342
7	0,000759	155,5	5,385	0,035	5,350
8	0,000759	157	5,359	0,036	5,323

**Tabelle 6.**

1. Dissoziationskonstante der ortho-Phthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 3,76$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,01021	260	3,574	0,023	3,551
2	0,01021	261	3,557	0,023	3,534
3	0,005105	260	3,574	0,045	3,529
4	0,005105	260	3,574	0,045	3,529
5	0,002553	256	3,643	0,078	3,565
6	0,002553	255,5	3,652	0,078	3,574
7	0,001276	251,5	3,721	0,130	3,591
8	0,001276	252,5	3,701	0,137	3,564

**Tabelle 7.**

2. Dissoziationskonstante der ortho-Phthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 6,76$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log P$	$-\log K_2'$
1	0,002529	111,5	6,148	—	6,148
2	0,002529	112	6,139	—	6,139
3	0,001265	112,5	6,131	—	6,131
4	0,001265	111	6,156	—	6,156
5	0,0006323	112	6,139	0,001	6,138
6	0,0006323	111	6,156	0,001	6,155
7	0,0003161	115	6,087	0,008	6,079
8	0,0003161	114	6,105	0,007	6,098

Zürich, Labor. f. allgem. u. anal. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

## Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren I. Die Dissoziationskonstanten der Cyclohexan-dicarbonensäuren

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(6. X. 27.)

### A. Fragestellungen.

1. In der voranstehenden Abhandlung haben wir die Unstetigkeit der  $K_1:K_2$ -Werte für ortho-, meta- und para-Phthalsäure zurückgeführt auf die Konjugationsverhältnisse im Benzol. Ist diese Erklärung richtig, so sollte durch Unterbrechung der Konjugation, etwa durch Hydrierung, die Ausnahmstellung der meta-Verbindung verschwinden und das Verhältnis  $K_1:K_2$  in der Reihenfolge o-, m-, p stetig abnehmen.

2. Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der Hexahydro-phthalsäuren schien noch in anderer Hinsicht wichtig. Die Entscheidung zwischen cis- und trans-Konfiguration ist für die o- und m-Säuren durch Zerlegung der trans-Verbindung in optische Antipoden erbracht worden<sup>1)</sup> 2). Für die p-Hexahydro-phthalsäuren versagt dieses Kriterium, da in diesem Fall sowohl cis- wie trans-Säure mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen sind. Man ist daher auf den Vergleich andersartiger physikalischer Konstanten angewiesen.

Eine nähere Erklärung verlangt die Unspaltbarkeit der cis-ortho-, cis-meta- und beider para-Säuren. Nach *H. Sachse's* räumlichen Cyclohexan-Modellen sind nämlich auch diese Verbindungen in optisch aktiver Form denkbar. Dies hat wohl schon *J. Böeseken* erkannt, der allerdings ohne Erfolg versuchte, die cis-Hexahydro-isophthalsäure zu spalten<sup>2)</sup>. Unseres Erachtens wäre es jedoch aussichtsreicher, die Versuche von *A. Werner* und *H. E. Conrad*<sup>1)</sup> an der cis-ortho-Säure wieder aufzunehmen. Denn hier ist die von der  $\beta$ -Form des Cyclohexans<sup>3)</sup> abgeleitete cis-Hexahydro-o-phthalsäure asymmetrisch und nur die  $\alpha$ -Säure „racemisierbar“. Bei der cis-Hexahydro-isophthalsäure sind dagegen die  $\beta$ -Formen mit ihrem Spiegelbild identisch und nur die  $\alpha$ -Molekeln „racemisierbar“. Das Wort „racemisierbar“ soll in diesem Zusammenhang bedeuten, dass nur gewisse Konfigurationen der  $\alpha$ -Säuren mit ihrem Spiegelbild nicht deckbar sind, während andere eine Symmetrieebene aufweisen. Die asymmetrischen Molekeln können aber, da die  $\alpha$ -Form des Cyclohexans, wie schon *H. Sachse* hervorgehoben hat, beweglich ist, leicht in die symmetrischen Formen übergehen und sich so „racemisieren“.

Die Symmetrie-eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hexahydro-phthalsäuren sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

**Tabelle I.**  
Symmetrie-eigenschaften der Hexahydro-phthalsäuren.

		$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form
Ortho	cis . . . .	racemisierbar	spaltbar
	trans . . . .	spaltbar	spaltbar
Meta	cis . . . .	racemisierbar	unspaltbar
	trans . . . .	spaltbar	spaltbar
Para	cis . . . .	racemisierbar	unspaltbar
	trans . . . .	racemisierbar	unspaltbar

<sup>1)</sup> *A. Werner* und *H. E. Conrad*, B. **32**, 3046 (1899).

<sup>2)</sup> *J. Böeseken* und *A. Peek*, R. **44**, 841 (1925).

<sup>3)</sup> Mit *H. G. Dera*, R. **41**, 312 (1922) bezeichnen wir als  $\alpha$ -Form des Cyclohexans die bewegliche von der Form einer Wiege. Die  $\beta$ -Form entspricht dem starren sesselförmigen Modell.

Man erkennt, dass nur die bereits in aktiver Form erhaltenen Säuren, nämlich die o-trans- und die m-trans-Verbindung sowohl in  $\alpha$ - wie in  $\beta$ -Form unter allen Umständen asymmetrisch gebaut sind. Ob Übergänge der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Säuren stattfinden, entzieht sich unserer Kenntnis<sup>1)</sup>.

Wir kehren zur Konfigurationsbetrachtung der Hexahydro-terephthalsäuren zurück. Da, wie erwähnt, die Zuordnung von cis- und trans-Formel durch Spaltungsversuche nicht möglich ist, hat man neben Schmelzpunkts- und Löslichkeitsunterschieden<sup>2)</sup> auch die Dissoziationskonstanten<sup>3)</sup> mit denen bekannter cis-trans-Verbindungen verglichen. Dabei hat sich ein doppelter Widerspruch ergeben. Wenn man mit *A. von Baeyer* annimmt, dass die leichter lösliche und tiefer schmelzende Säure der Maleinsäure entspricht, so wäre zu erwarten, dass sie in erster Stufe eine stärkere Säure ist und auch einen höheren  $K_1:K_2$ -Wert aufweist als das fumaroide Isomere. Nach *W. A. Smith*<sup>3)</sup> ist aber die leichter lösliche Hexahydro-terephthalsäure die schwächere und ihre Carboxyle beeinflussen sich weniger.

3. Bei den meta-Säuren stehen die von *J. Böeseken* und *A. Peek*<sup>4)</sup> gemessenen ersten Dissoziationskonstanten mit den aus den Spaltungsversuchen abgeleiteten cis-trans-Formeln in Übereinstimmung. Die maleinoide Säure schmilzt aber auffallenderweise höher als die trans-Form.

4. *A. v. Baeyer*<sup>5)</sup> hält die von *Wi. Ostwald* gemessenen  $K_1$ -Werte der cis- und trans-Hexahydro-o-phthalsäure für schwer verständlich, wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht:

Fumarsäure . . .	$9,4 \times 10^{-4}$	trans-Hexahydro-o-phthalsäure	$6,2 \times 10^{-5}$
Maleinsäure . . .	$1,4 \times 10^{-2}$	cis-Hexahydro-o-phthalsäure	$4,4 \times 10^{-5}$

Man hat, gestützt auf Spaltbarkeit, Löslichkeit und Schmelzpunkte, an der *v. Baeyer*'schen Zuordnung der cis- und trans-Formeln festgehalten, ohne den Widerspruch mit den Dissoziationskonstanten zu lösen.

5. Cis- und trans-Hexahydro-o-phthalsäure sind beide nach *A. v. Baeyer* zur Bildung innerer Anhydride befähigt<sup>6)</sup>. Die Modelle von *H. Sachse* enthalten die Möglichkeit, dass die Carboxyle in beiden Säuren gleich weit entfernt sind. Vergl. Fig. 2, Fig. 5, Fig. 3 und Fig. 7. Wir stellten uns die Aufgabe, dies an Hand der Dissoziationskonstanten zu prüfen. Am  $\beta$ -Modell des Cyclohexans ist nur eine o-cis-Stellung möglich, Fig. 3. Die Entfernung der Carboxylgruppen darin stimmt

<sup>1)</sup> Für eine Berechnung wäre die Kenntnis der Verbrennungswärmen und Aktivierungsenergien zugehöriger  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen nötig. Die grössten Aktivierungswärmen für  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Übergänge sind bei den o-Hexahydro-phthalsäuren zu erwarten, so dass die angeregte Fortführung der Versuche von *A. Werner* und *H. E. Conrad* auch aus diesem Grunde nicht aussichtslos erscheint. Vergl. dazu: *O. Aschan*, Chemie d. alicycl. Verb., Braunschweig 1905, S. 328, ferner *E. Mohr*, J. pr. [2] **98**, 315 (1918).

<sup>2)</sup> *A. v. Baeyer*, A. **245**, 103 (1888).

<sup>3)</sup> *W. A. Smith*, Z. physikal. Ch. **25**, 193 (1998).

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> A. **269**, 163 (1892).

<sup>6)</sup> A. **258**, 145 (1890).



überein mit der maximalen Entfernung, welche cis-ständige Carboxyle an der beweglichen  $\alpha$ -Form einnehmen können, Fig. 2. Die zweite cis-ortho-Stellung des  $\alpha$ -Modells Fig. 1 entspricht der maximalen Annäherung der Substituenten. Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass die beiden C-Atome, welche die beiden Substituenten tragen, mit diesen in eine Ebene fallen. Diese Konfiguration ist nach *J. Böseken*<sup>1)</sup> und nach *H. G. Derx*<sup>2)</sup> für das cis-Cyclohexandiol-1,2 auf Grund der Borsäure-Methode nicht stabil, sondern sie wird nur vorübergehend (Bildung der Acetonverbindung) auftreten können. Für Carboxylgruppen ist, namentlich in ionisiertem Zustande wegen elektrostatischer Abstoßung, diese Anordnung noch unwahrscheinlicher. Für die Entfernung der cis-ständigen Carboxyle bleibt demnach nur noch die Möglichkeit der Fig. 2 und Fig. 3 übrig. Für den räumlichen Abstand der trans-Carboxyle ist dagegen noch die Wahl zwischen Fig. 5 oder Fig. 7 und Fig. 4, 8 oder 6 zu treffen.

### B. Messungsergebnisse.

Alle ersten und zweiten Dissoziationskonstanten haben wir sowohl in Wasser wie in 50-proz. Methylalkohol bestimmt, um den Einfluss der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, namentlich auf die  $K_2$ -Werte, erkennen zu können. Die Schmelzpunkte und Löslichkeiten der Säuren finden sich in der nachfolgenden Abhandlung tabellarisch zusammengestellt.

**Tabelle II.**

Die Dissoziationskonstanten der Hexahydro-phthalsäuren in Wasser.

		$-\log K_1$	$-\log K_2$	$K_1 : K_2$
ortho	cis . . . .	4,34 (19°)	6,76 (19°)	267
	trans . . . .	4,18 (18°)	5,93 (19°)	56
meta	cis . . . .	4,10 (16°)	5,46 (16°)	23
	trans . . . .	4,31 (19°)	5,73 (19°)	26
para	cis . . . .	4,44 (20°)	5,79 (19°)	22
	trans . . . .	4,18 (16°)	5,42 (19°)	17

**Tabelle III.**

Die Dissoziationskonstanten der Hexahydro-phthalsäuren in 50-proz. Methylalkohol.

		$-\log K_1$	$-\log K_2$	$K_1 : K_2$
ortho	cis . . . .	5,26 (18°)	8,20 (18°)	885
	trans . . . .	5,38 (18°)	7,31 (18°)	85
meta	cis . . . .	5,25 (17°)	6,83 (17°)	38
	trans . . . .	5,48 (19°)	7,40 (19°)	83
para	cis . . . .	5,59 (19°)	7,15 (19°)	36
	trans . . . .	5,32 (18°)	6,81 (18°)	30

<sup>1)</sup> Vergl. R. **40**, 553 (1921).

<sup>2)</sup> l. c.

Die ersten Dissoziationskonstanten der ortho-Säuren in Wasser stimmen mit den Leitfähigkeitsmessungen von *Wi. Ostwald*<sup>1)</sup> befriedigend überein, der für die cis-Säure

$$-\log K_1 = 4,36$$

und für die trans-Säure

$$-\log K_1 = 4,21$$

fand. Neben einer möglichen Temperaturverschiedenheit ist dabei zu berücksichtigen, dass unsere Messungen unter Zusatz von Kaliumchlorid ausgeführt und also auf einen bestimmten Neutralsalzgehalt reduziert sind. Unseren Werten haftet als Absolutwerten eine gewisse Unsicherheit an, die der Unkenntnis der genauen Aktivitätskoeffizienten entspringt. Sie haben dafür den Vorzug einer wesentlich strengeren Vergleichbarkeit untereinander.

In der Iso-Reihe stimmen unsere Zahlen mit denen von *J. Böeseken* und *A. Peck*<sup>2)</sup> (Leitfähigkeit bei 25°)

$$\text{cis-Säure } -\log K_1 = 4,27, \quad \text{trans-Säure } -\log K_1 = 4,46$$

weniger gut überein, doch ist der Unterschied zwischen den Isomeren nahezu gleich.

Bei den Hexahydro-terephthalsäuren, die von *W. A. Smith*<sup>3)</sup> gemessen wurden, lässt die Übereinstimmung der  $K_1$ -Werte ebenfalls zu wünschen übrig. Es liegt aber auch hier der Unterschied zwischen cis- und trans-Säure im Sinne der von *Smith* angegebenen Zahlen:

$$\text{cis-Säure } -\log K_1 = 4,52, \quad \text{trans-Säure } -\log K_1 = 4,35$$

Wenn man nur die ersten Dissoziationskonstanten unserer Tabellen betrachtet, so ergibt sich kein einfaches Bild. Das ist nicht verwunderlich nach der Mannigfaltigkeit der Effekte (vergl. unsere Abhandlung auf Seite 3), die die Grösse der  $K_1$ -Werte bedingen. Weitere Besonderheiten werden durch den räumlichen Bau der Hexahydro-phthalsäuren hervorgerufen.

Man hätte erwarten können, dass in erster Stufe die Acidität in der Reihenfolge o, m, p abnimmt, wie es in der Reihe Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure der Fall ist. Das trifft aber ganz und gar nicht zu. Unter den trans-Cyclohexan-dicarbonensäuren hat die *m*-Verbindung sowohl in Wasser wie in 50-proz. Methylalkohol den kleinsten  $K_1$ -Wert. Bei den cis-Säuren kommt umgekehrt der Hexahydro-isophthalsäure der grösste  $K_1$ -Wert zu. Sehr auffallend ist, dass die  $K_1$ -Werte der trans- und cis-ortho-Säuren sich beim Übergang von Wasser zu 50-proz. Methylalkohol umkehren. In alkoholischer Lösung tritt also die Anomalie, die *A. v. Baeyer*<sup>4)</sup> empfunden hat, nicht mehr zutage. Hier ist wie bei Fumar- und Maleinsäure die cis-Verbindung in erster Stufe stärker sauer.

Für Konfigurationsbetrachtungen lässt sich aus dem unmittelbaren Vergleich der ersten Dissoziationskonstanten allein, wie zu erwarten war, nicht viel gewinnen. Dafür ist die Hoffnung, zu der die Arbeiten von *Wi. Ostwald*<sup>5)</sup> und *N. Bjerrum*<sup>6)</sup> berechtigten, aus den  $K_1:K_2$ -Quotienten auf die Entfernung der ionogenen Gruppen schliessen zu können, in Erfüllung gegangen.

### C. Antworten.

1. Die Wechselwirkung zwischen den Carboxylen, deren Intensität wir durch den Zahlenwert von  $K_1:K_2$  messen, nimmt bei den hydrierten Phthalsäuren in der Reihenfolge ortho, meta, para ständig ab. Das

<sup>1)</sup> *A. v. Baeyer*, A. **269**, 163 (1892).

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> l. c. Leitfähigkeit bei 25°.

<sup>4)</sup> l. c. A. **269**, 163 (1892).

<sup>5)</sup> Z. physikal. Ch. **9**, 558 (1892).

<sup>6)</sup> Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923).

ausgesprochene Minimum der Wechselwirkungen im meta-Phenylen-diamin<sup>1)</sup> und in der Isophthalsäure<sup>2)</sup> ist nicht mehr zu erkennen. Sehr gering ist allerdings der Unterschied zwischen der cis-meta- und der cis-para-Säure, deren Quotienten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Dies kommt dadurch zustande, dass in der cis-Hexahydro-isophthalsäure die Carboxyle infolge eines Abschirmungseffektes, auf den wir noch eingehend zurückkommen, unabhängiger voneinander erscheinen, als es ihrer tatsächlichen räumlichen Entfernung entspricht.

2. Die zweiten Dissoziationskonstanten der hydrierten Terephthalsäuren von *W. A. Smith*<sup>3)</sup> (Rohrzuckerinversion bei 100<sup>0</sup>) finden wir nicht bestätigt. In Wasser und in 50-proz. Methylalkohol ist die cis-Säure in zweiter Stufe schwächer als die trans-Verbindung, wie es dem Unterschied zwischen Malein- und Fumarsäure entspricht. Dies kommt auch in den Quotienten zum Ausdruck, so dass die Dissoziationskonstanten, Löslichkeiten und Schmelzpunkte zur selben Entscheidung hinsichtlich der Zuordnung zur cis- oder trans-Formel führen.

	Smp.	Löslichkeit <sup>4)</sup>	$K_1 : K_2$ (Wasser)
cis-Hexahydro-terephthalsäure	163 <sup>0</sup>	leichter löslich	22
trans-Hexahydro-terephthalsäure	über 300 <sup>0</sup>	schwerer löslich	17

3. Die hydrierten Isophthalsäuren sind das erste Beispiel dafür, dass sich cis-ständige Carboxylgruppen schwächer beeinflussen können als trans-ständige. Besonders gross ist der Unterschied in 50-proz. Methylalkohol:

$$\text{cis-Säure } K_1 : K_2 = 38, \quad \text{trans-Säure } K_1 : K_2 = 83$$

während in Wasser die Quotienten nahezu gleich sind.

$$\text{cis-Säure } K_1 : K_2 = 23, \quad \text{trans-Säure } K_1 : K_2 = 26$$

Die Wasser- und Methylalkohol-Werte differieren stärker, als es nach der Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zu erwarten war, die 81 bzw. 61 betragen. Der Effekt wird bedingt durch eine unerwartet grosse Schwächung der  $K_2$ -Werte im Methylalkohol. Dieselbe Erscheinung finden wir auch bei der ortho-Phthalsäure, bei beiden Hexahydro-ortho- und bei beiden Hexahydro-terephthalsäuren. Es hat den Anschein, als ob in die betrachteten Wechselwirkungen die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels mit einer höheren als der ersten Potenz einginge.

Die Modelle von *H. Sachse* gestatten, wie uns scheint, die  $K_1 : K_2$ -Werte der cis- und trans-Hexahydro-isophthalsäure verständlich zu machen. Die Figuren 10 und 13 lassen erkennen, dass bei den cis-Hexahydro-isophthalsäuren die Carboxyle nicht nur tatsächlich etwas weiter entfernt sind als in den trans-Säuren Fig. 14, 15 und 16, sondern dass

<sup>1)</sup> B. **59**, 488 (1926).

<sup>2)</sup> Vergl. die vorhergehende Arbeit.

<sup>3)</sup> l. c. Z. physikal. Ch. **25**, 193 (1898).

<sup>4)</sup> *A. v. Baeyer*, l. c. A. **245**, 173 (1888).

sie überdies durch eine Methylengruppe des Cyclohexanringes voneinander abgeschirmt werden. Man hat daraus zu schliessen, dass die Gleichgewichtslage der cis-Säure durch maximale Entfernung der Carboxyle ausgezeichnet ist, so dass für sie von den fünf möglichen Konfigurationen Fig. 9 bis 13 nur noch die wesensgleichen Formeln Fig. 10 und Fig. 13 in Betracht kommen.

Die auffallenden Dissoziationsverhältnisse in der Iso-Reihe lassen es wünschenswert erscheinen, auch die Verbrennungswärmen zu bestimmen. Es ist nämlich zu vermuten, dass abweichend von der Regel die cis-Hexahydro-isophthalsäure energieärmer ist als die trans-Säure. Die Verbrennungswärmen der cis- und trans-Hexahydro-terephthalsäure wurden von *F. Stohmann* und *C. Kleber*<sup>1)</sup> bestimmt. Jedoch sind die gefundenen Unterschiede hier so klein, dass sie kaum ausserhalb der Versuchsfehler liegen dürften.

4. Für die Konfiguration der hydrierten ortho-Phthalsäuren sind wie in der Regel nicht die  $K_1$ -Werte, sondern die Verhältnisse  $K_1:K_2$  massgebend. Wir finden für die

$$\text{cis-Säure } K_1:K_2 = 885 \text{ und für die trans-Säure } K_1:K_2 = 85$$

in 50-proz. Methylalkohol und in Wasser

$$\text{cis-Säure } K_1:K_2 = 267, \quad \text{trans-Säure } K_1:K_2 = 56,$$

was mit den andern vorliegenden physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen in Einklang steht.

Vom  $\alpha$ -Cyclohexan leiten sich drei (Fig. 4, 5 u. 6), vom  $\beta$ -Cyclohexan zwei trans-ortho-Dicarbonsäuren ab (Fig. 7 u. 8). Davon können wir je eine Konfiguration, nämlich die der Fig. 7 und Fig. 5 ausschliessen, da in ihnen die ionogenen Gruppen gleichen Abstand wie in den cis-Formeln Fig. 2 und Fig. 3 besitzen, was mit den grossen Unterschieden der Quotienten unvereinbar ist. Von den beiden noch möglichen  $\alpha$ -Formeln Fig. 4 und 6, (zwischen denen wir nicht mit voller Sicherheit zu entscheiden vermögen), halten wir die Anordnung der Fig. 4 für wesentlich wahrscheinlicher, da die Carboxyle in ihr weiter entfernt erscheinen.

5. Die Anhydridbildung der trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure, mit der *A. von Baeyer*<sup>2)</sup> im Jahre 1890 zum ersten Male die trans-Verknüpfung eines sechsgliedrigen mit einem fünfgliedrigen Ring verwirklicht hat, ist durchaus unverständlich auf Grund der Konfiguration Fig. 4 und 8 bezw. Fig. 6, zu der wir durch die Dissoziationskonstanten in Wasser und in Methylalkohol und durch das Adsorptionsverhalten<sup>3)</sup> übereinstimmend geführt werden. Das trans-Anhydrid

<sup>1)</sup> J. pr. [2] **43**, 437 (1891).

<sup>2)</sup> l. c. A. **258**, 145 (1890).

<sup>3)</sup> Siehe die folgende Abhandlung.

kann sich nur von einer trans-Säure ableiten, deren Carboxyle denselben Abstand haben wie die der zugehörigen cis-Säure<sup>1)</sup>. Fig. 5 und 7.

Die Anhydridbildung lässt sich also mit unseren Ergebnissen nur vereinbaren, wenn man annimmt, dass die Molekel der trans-Säure nicht starr ist und bei der Bildung des Anhydrids sich von der Konfiguration Fig. 4 oder 8 in die Anordnung der Fig. 5 bzw. Fig. 7 umlagert. Man kann annehmen, dass zwischen beiden Formen ein Gleichgewichtszustand besteht. Die Lage des Gleichgewichts wäre unter den Bedingungen unserer Messungen sehr zu Gunsten der Anordnung Fig. 4 und 8 bzw. 6, doch würde bei Anhydridbildung diese Form aus dem Gleichgewicht ständig entfernt werden.

*Im vorliegenden Fall lässt sich mit voller Sicherheit erweisen, dass es nicht statthaft ist, aus der Fähigkeit zur Ringbildung Schlüsse auf die Konfiguration zu ziehen<sup>2)</sup>. Zugleich tritt die von H. Sachse geforderte Beweglichkeit des Cyclohexanringes anschaulich zutage.*

Von den hydrierten Isophthalsäuren bildet nur die cis-Säure ein Anhydrid<sup>3)</sup>. Die Konfigurationen Fig. 10 und 13, die allein mit den Dissoziationsverhältnissen in Einklang stehen, sind für die Anhydridbildung so ungünstig als nur möglich. Man muss auch hier annehmen, dass der Cyclohexanring beweglich ist und dass sich das Anhydrid von Fig. 9 oder 12 ableitet. Auch hier sagt die Anhydridbildung über die Konfiguration der Säure nichts aus. Sie vermag nur zufällig zwischen cis- und trans-Form zu entscheiden. Denn die Beweglichkeit des Sechsrings bedingt, dass die Carboxyle der cis-Säure, obwohl sie in der Gleichgewichtslage etwas weiter entfernt sind als in der trans-Säure, sich dennoch stärker nähern können.

Zusammenfassend lässt sich die Konfiguration der Hexahydrophthalsäuren erklären aus der Beweglichkeit des Cyclohexanrestes und aus dem Bestreben der Carboxylgruppen, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. Beides haben wir nicht als Annahme in unsere Betrachtungen eingeführt, sondern es ergibt sich zwangsläufig aus den Beobachtungen, die eine weitere Stütze im Adsorptionsverhalten finden.

Es ist zu schliessen, dass in den hydrierten Phthalsäuren der Sechsring von seiner Beweglichkeit nicht grenzenlos Gebrauch macht<sup>4)</sup>, dass vielmehr die Carboxylgruppen in ihren maximal entfernten Lagen Schwingungen ausführen, deren Energie nur selten zum Übergang in eine energiereichere Konfiguration ausreicht.

<sup>1)</sup> Diese Konfiguration bezeichnet *J. Bredt* als meso-trans-Stellung, A. **437**, 1 (1924).

<sup>2)</sup> *R. Kuhn* und *F. Ebel*, B. **58**, 919 (1925) und B. **58**, 2088 (1925).

<sup>3)</sup> *A. von Baeyer*, A. **276**, 255 (1893).

<sup>4)</sup> Für das unsubstituierte Cyclohexan könnte dies zutreffen.

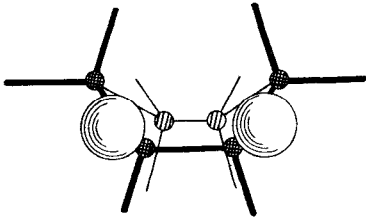


Fig. 1. cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\alpha$ -Form.

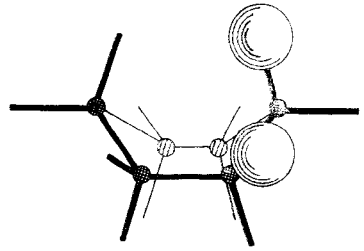


Fig. 2. cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\alpha$ -Form.

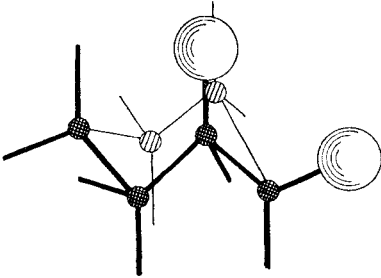


Fig. 3. cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\beta$ -Form.

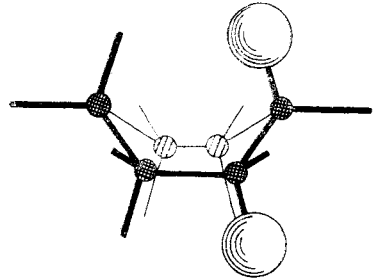


Fig. 4. trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\alpha$ -Form.

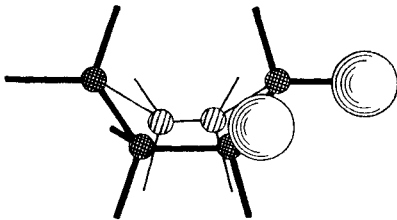


Fig. 5. trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\alpha$ -Form.

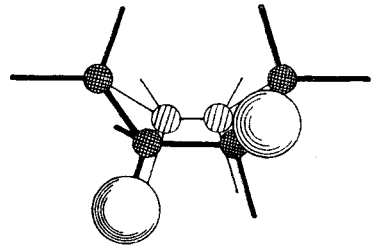


Fig. 6. trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\alpha$ -Form.

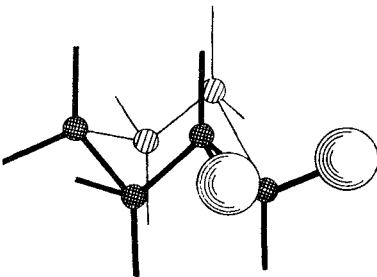


Fig. 7. trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\beta$ -Form.

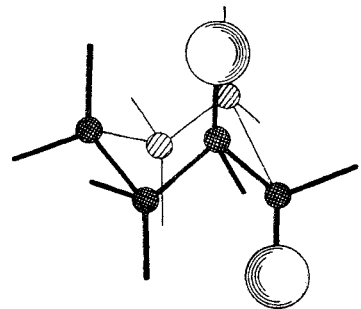


Fig. 8. trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $\beta$ -Form.

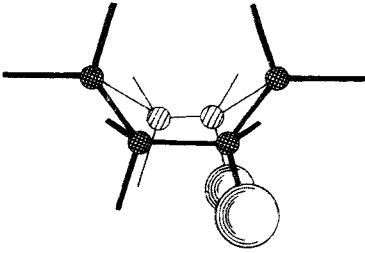


Fig. 9. cis-Hexahydro-isophthalsäure,  $\alpha$ -Form.

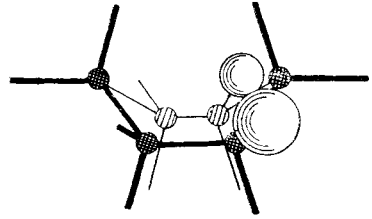


Fig. 10. cis-Hexahydro-isophthalsäure,  $\alpha$ -Form.

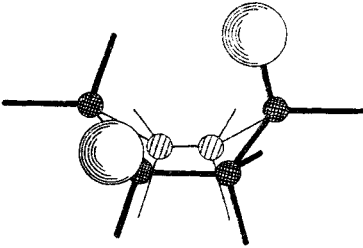


Fig. 11. cis-Hexahydro-isophthalsäure,  $\alpha$ -Form.

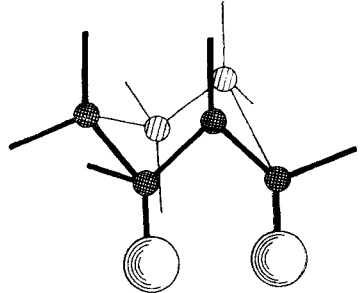


Fig. 12. cis-Hexahydro-isophthalsäure  $\beta$ -Form.

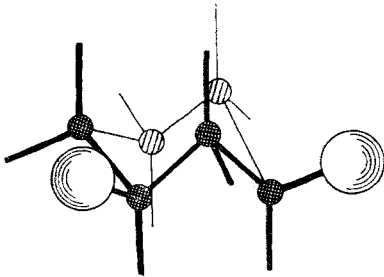


Fig. 13. cis-Hexahydro-isophthalsäure,  $\beta$ -Form.

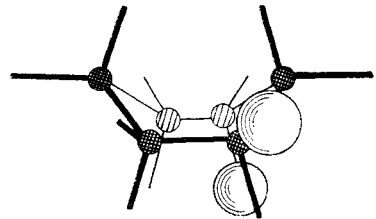


Fig. 14. trans-Hexahydro-isophthalsäure,  $\alpha$ -Form.

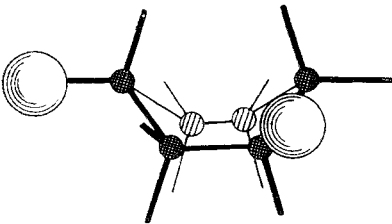


Fig. 15. trans-Hexahydro-isophthalsäure,  $\alpha$ -Form.

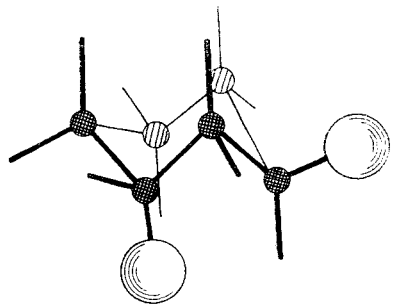


Fig. 16. trans-Hexahydro-isophthalsäure,  $\beta$ -Form.

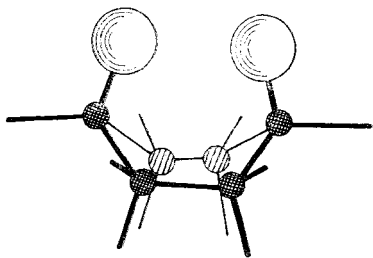


Fig. 17. cis-Hexahydro-terephthalsäure,  $\alpha$ -Form.

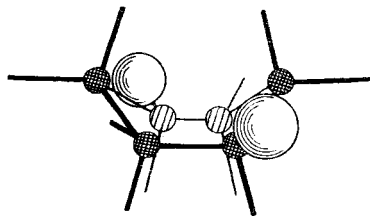


Fig. 18. cis-Hexahydro-terephthalsäure,  $\alpha$ -Form.

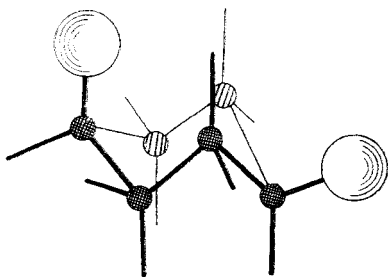


Fig. 19. cis-Hexahydro-terephthalsäure,  $\beta$ -Form.

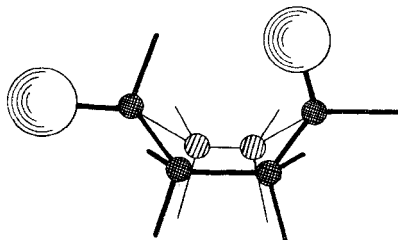


Fig. 20. trans-Hexahydro-terephthalsäure,  $\alpha$ -Form.

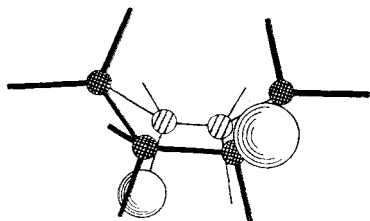


Fig. 21. trans-Hexahydro-terephthalsäure,  $\alpha$ -Form.

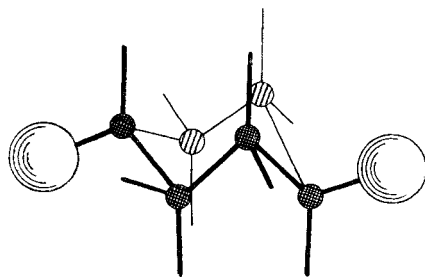


Fig. 22. trans-Hexahydro-terephthalsäure,  $\beta$ -Form.

### Experimenteller Teil.

Die trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure, die cis-Hexahydro-isophthalsäure und die trans-Hexahydro-terephthalsäure sind Originalpräparate *A. v. Baeyer's*, die wir der Güte von Herrn Geheimrat *R. Willstätter* verdanken, dem wir dafür unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Die trans-Hexahydro-ortho- und -terephthalsäure wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die Temperaturen, bei denen Erweichung, bzw. Zersetzung eintrat, fanden wir entsprechend den Angaben *A. von Baeyer's*. Die cis-Hexahydro-isophthalsäure wurde dreimal aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert. (Zur Filtration verwendet man



am besten einen Glas-Gooch-Tiegel.) Der Schmelzpunkt war von Anfang an 162°. Die cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure wurde über das Anhydrid der trans-ortho-Säure (Smp. 140°) nach *A. von Baeyer*<sup>1)</sup> hergestellt. Der Smp. wurde der Angabe *A. v. Baeyer*'s entsprechend bei ca. 190° gefunden. Die Säure wurde viermal aus Wasser umkrystallisiert.

Zur Darstellung der cis-Hexahydro-terephthalsäure versuchten wir die Terephthalsäure katalytisch zu hydrieren. Nachdem Versuche mit Palladium-Tierkohle in Eisessig und mit Platinoxid<sup>2)</sup> in alkalischer Lösung und wässriger Suspension negativ verlaufen waren, gelang es uns, mit diesem Katalysator eine Wasserstoffaufnahme in Eisessig-Suspension zu erzielen. 1 g über den Dimethylester gereinigte Terephthalsäure wurde in einem Schüttelkolben in 120 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und etwa alle 3 Stunden 0,1 g Platinoxid zugefügt. Bei 16° wurden in 30 Stunden 1200 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen. Dann wurde abfiltriert und das Filtrat am Wasserbad bis zur Trockene eingedampft und mit Chloroform nach *A. v. Baeyer* getrennt. Wir konnten 0,2 g trans- und 0,1 g cis-Hexahydro-terephthalsäure in reinem Zustand isolieren. Es hat keinen Zweck, den Wasserstoffverbrauch zu messen, da scheinbar Reduktion der Carboxylgruppen der Terephthalsäure erfolgt, womit die obigen und die unter zahlreichen andern Versuchsbedingungen erhaltenen schlechten Ausbeuten zusammenhängen dürften. Verwunderlich ist es, dass bei 100° mit Platinoxid in Eisessig unter sonst gleichen Bedingungen keine Spur Wasserstoff aufgenommen wird.

Um grössere Mengen der cis-Hexahydro-terephthalsäure zu erhalten, stellten wir uns aus der trans-Hexahydro-terephthalsäure die beiden stereoisomeren Dibrom-hexahydro-phthalsäuren her und reduzierten dieselben nach *A. v. Baeyer*<sup>3)</sup> mit Zinkstaub in Eisessig. Nach der Trennung mit Chloroform wurde dreimal aus Wasser umkrystallisiert. Smp. 163°. Ausbeute 0,8 g aus 2,5 g Trans-Säure.

Zur Darstellung der trans-Hexahydro-isophthalsäure suspendieren wir je 2,5 g sorgfältig gereinigte Isophthalsäure in je 120 cm<sup>3</sup> Eisessig in einer Schüttelbirne. (Es ist wesentlich, dass das Wasserstoffzuleitungsrohr derselben in die Lösung eintaucht.) Nun wird 80 Stunden geschüttelt, indem man alle zwei Stunden 0,05 g Platinoxid zufügt. Bei 13—15° und ca. 720 mm Druck wurden insgesamt etwa 3 l Wasserstoff aufgenommen, gegenüber 2,3 l theoretischen Wasserstoffverbrauchs für Hexahydro-Säure. Trotzdem war noch immer unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden. Also auch hier findet scheinbar Reduktion der Carboxylgruppen statt.

Die vereinigten essigsäuren Filtrate wurden abgedampft und die Trennung der Cis- von der Trans-Säure über das Calciumsalz nach

<sup>1)</sup> *l. c. A.* **258**, 217 (1890).

<sup>3)</sup> *A.* **245**, 173 und 175 (1888).

<sup>2)</sup> *R. Adams* und *L. Shriner*, *Am. Soc.* **45**, 2171 (1923).

W. Goodwin und W. H. Perkin<sup>1)</sup> durchgeführt. Ausbeute 0,3 g trans-Hexahydro-isophthalsäure vom Smp. 146° und 4 g Calciumsalz der cis-Hexahydro-isophthalsäure. Zur Darstellung grösserer Mengen Transsäure lagern wir die cis-Hexahydro-phthalsäure bzw. deren Calciumsalz mit Salzsäure unter Druck um<sup>2)</sup>. Zur Messung wurde die trans-Hexahydro-isophthalsäure dreimal aus wenig Wasser umkrystallisiert. Konstanter Smp. 147°.

Sämtliche Messungen wurden mit Chinhydron ausgeführt. Die Bestimmung des Normalpotentiales für 50-proz. Methylalkohol haben wir in unserer ersten Abhandlung auf Seite 14 beschrieben. Zum Verständnis der folgenden Tabellen möchten wir auf die experimentellen Teile unserer ersten und zweiten Abhandlung auf Seite 12ff. und Seite 33ff. verweisen. Wie auf Seite 35 gesagt, sind sämtliche Messungen auf 0,12 Mol KCl/Liter reduziert.

**Tabelle 1.**

1. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-o-phthalsäure in Wasser,  $t = 18^{\circ}$ .  
 $-\log K_1 = 4,18$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,004672	218,5	4,089	0,015	4,074
2	0,004672	218,5	4,089	0,015	4,074
3	0,002336	219,5	4,075	0,032	4,043
4	0,002336	217,5	4,106	0,029	4,077
5	0,001168	217,5	4,106	0,058	4,048
6	0,001168	217,5	4,106	0,058	4,048
7	0,000584	214,5	4,153	0,104	4,049
8	0,000584	214,5	4,153	0,104	4,049

**Tabelle 2.**

2. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-o-phthalsäure in Wasser,  $t = 19^{\circ}$ .  
 $-\log K_2 = 5,93$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R^3)$	$-\log K_2'$
1	0,005523	130	5,598	—	5,598
2	0,005523	130,5	5,589	—	5,589
3	0,002762	132	5,564	—	5,564
4	0,002762	130	5,598	—	5,598
5	0,001381	132	5,564	0,002	5,562
6	0,001381	132,5	5,555	0,004	5,551
7	0,0006905	134	5,529	0,011	5,518
8	0,0006905	134	5,529	0,011	5,518
9	0,002762	130,5	5,589	—	5,589

<sup>1)</sup> Soc. **87**, 841 (1905), vergl. auch J. Böeseken und A. Peek, l. c.

<sup>2)</sup> Soc. **87**, 849 l. c., vergl. auch A. v. Baeyer, A. **276**, 262 (1893).

<sup>3)</sup> Siehe die vorhergehende Arbeit S. 48.

**Tabelle 3.**

1. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-o-phthalsäure in Wasser,  $t = 19^{\circ}$ .  
 $-\log K_1 = 4,34$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,005305	211	4,199	0,010	4,189
2	0,005305	211	4,199	0,010	4,189
3	0,003183	208,5	4,242	0,016	4,226
4	0,003183	208,5	4,242	0,016	4,226
5	0,002652	209	4,233	0,019	4,214
6	0,002652	210	4,216	0,019	4,197
7	0,002124	208	4,251	0,022	4,229
8	0,002124	209	4,233	0,024	4,209
9	0,001326	208	4,251	0,037	4,214
10	0,001326	208,5	4,242	0,037	4,205
11	0,001061	206	4,285	0,042	4,251
12	0,001061	205,5	4,293	0,042	4,251
13	0,000663	207	4,268	0,071	4,197
14	0,000663	207,5	4,259	0,072	4,187

**Tabelle 4.**

2. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-o-phthalsäure in Wasser,  $t = 18^{\circ}$ .  
 $-\log K_2 = 6,76$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,004776	83	6,431	—	6,431
2	0,004776	84	6,414	—	6,414
3	0,002388	84,5	6,406	—	6,406
4	0,002388	84,5	6,406	—	6,406
5	0,001911	84	6,414	—	6,414
6	0,001911	83	6,431	—	6,431
7	0,001194	84,5	6,606	—	6,406
8	0,001194	84,5	6,406	—	6,408
9	0,000597	88	6,345	—	6,345
10	0,000597	88	6,345	—	6,345

**Tabelle 5.**

1. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-isophthalsäure in Wasser,  $t = 19^{\circ}$ .  
 $-\log K_1 = 4,31$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,004916	211	4,199	0,011	4,188
2	0,004916	211	4,199	0,011	4,188
3	0,002949	209	4,233	0,017	4,216
4	0,002949	209,5	4,225	0,017	4,208
5	0,002458	210	4,216	0,012	4,204
6	0,002458	210	4,216	0,012	4,204
7	0,001229	209	4,233	0,042	4,191
8	0,001229	210,5	4,208	0,044	4,164
9	0,0009832	209	4,233	0,051	4,182
10	0,0009832	208	4,251	0,049	4,202
11	0,0006145	208,5	4,242	0,081	4,161
12	0,0006145	207,5	4,259	0,078	4,181

**Tabelle 6.**

2. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-isophthalsäure in Wasser,  $t = 19^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 5,73$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2$
1	0,003603	142	5,390	0,014	5,376
2	0,003603	142,5	5,382	0,014	5,368
3	0,002162	142,0	5,390	0,014	5,376
4	0,002162	143	5,390	0,014	5,376
5	0,001802	142,5	5,382	0,015	5,367
6	0,001802	142	5,373	0,015	5,358
7	0,000901	142	5,390	0,016	5,374
8	0,000901	142	5,390	0,016	5,374

**Tabelle 7.**

1. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-isophthalsäure in Wasser,  $t = 16^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 4,10$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,004794	224,5	4,008	0,018	3,990
2	0,004794	224,5	4,008	0,018	3,990
3	0,002397	223,5	4,025	0,035	3,990
4	0,002397	223	4,034	0,035	3,990
5	0,001198	223	4,034	0,070	3,964
6	0,001198	223	4,034	0,070	3,964
7	0,000599	221	4,069	0,124	3,945
8	0,000599	220,8	4,082	0,121	3,961

**Tabelle 8.**

2. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-isophthalsäure in Wasser,  $t = 16^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 5,46$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,005500	160	5,133	0,015	5,118
2	0,005500	159,5	5,142	0,014	5,128
3	0,002755	160,5	5,125	0,017	5,108
4	0,002755	160	5,133	0,016	5,117
5	0,001377	162	5,099	0,021	5,078
6	0,001377	161,5	5,108	0,021	5,087
7	0,0006885	161,2	5,113	0,025	5,088
8	0,0006885	162	5,099	0,025	5,074

**Tabelle 9.**

1. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-terephthalsäure  
in Wasser,  $t = 16^{\circ}$ .

$$-\log K_1 = 4,18.$$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,002423	218	4,121	0,028	4,093
2	0,002423	218	4,121	0,028	4,093
3	0,001212	217,7	4,127	0,064	4,063
4	0,001212	217,5	4,130	0,063	4,067
5	0,000606	216	4,156	0,100	4,056
6	0,000606	216	4,156	0,100	4,056
7	0,000303	214,5	4,183	0,192	3,991
8	0,000303	213,5	4,200	0,183	4,017
9	0,0003544	213	4,165	0,170	3,995
10	0,0007089	215	4,130	0,091	4,039
11	0,0007089	215,5	4,122	0,093	4,029

Nr. 9–11 sind bei  $19^{\circ}$  gemessen worden. Der Mittelwert von  $-\log K_1$  ist ohne die Messungen Nr. 7 und 9 gebildet worden.

**Tabelle 10.**

2. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-terephthalsäure  
in Wasser,  $t = 19^{\circ}$ .

$$-\log K_2 = 5,42.$$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,006554	161	5,062	0,021	5,041
2	0,006554	161	5,062	0,021	5,041
3	0,003277	159	5,096	0,021	5,075
4	0,003277	160	5,079	0,021	5,058
5	0,001638	160,5	5,071	0,024	5,047
6	0,001638	161	5,062	0,024	5,038
7	0,000819	158	5,114	0,026	5,088
8	0,000819	161	5,062	0,028	5,034

**Tabelle 11.**

1. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-terephthalsäure in Wasser,  $t = 20^{\circ}$ .

$$-\log K_1 = 4,44.$$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,007868	204	4,305	0,005	4,300
2	0,007868	203	4,329	0,005	4,324
3	0,004721	202	4,338	0,009	4,329
4	0,004721	202,5	4,330	0,009	4,321
5	0,003934	203	4,329	0,011	4,318
6	0,003934	202	4,338	0,011	4,327
7	0,001967	203	4,329	0,021	4,308
8	0,001967	202	4,338	0,020	4,318
9	0,0009835	201	4,355	0,039	4,316

**Tabelle 12.**

2. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-terephthalsäure in Wasser,  $t = 19^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 5,79$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,005264	139	5,442	0,016	5,426
2	0,005264	139	5,442	0,016	5,426
3	0,002632	138	5,459	0,016	5,443
4	0,002632	139	5,442	0,016	5,426
5	0,001316	138	5,459	0,018	5,441
6	0,001316	138	5,459	0,018	5,441
7	0,000658	138	5,459	0,020	5,430
8	0,000658	139	5,442	0,020	5,422

Die folgenden Messungen wurden in gleichen Volumteilen Wasser-Methylalkohol ausgeführt.

**Tabelle 13.**

1. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 5,38$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,005226	167,5	5,177	0,001	5,176
2	0,005226	167	5,186	0,001	5,185
3	0,002613	168,3	5,160	0,002	5,158
4	0,002613	169	5,151	0,002	5,149
5	0,001306	167	5,186	0,004	5,182
6	0,001306	167	5,186	0,004	5,182
7	0,000653	167	5,186	0,009	5,177
8	0,000653	168,5	5,160	0,009	5,151

**Tabelle 14.**

2. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .  
 $-\log K_2 = 7,31$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K_2'$
1	0,005213	78,5	6,720
2	0,005213	79	6,711
3	0,002606	80	6,694
4	0,002606	79,5	6,702
5	0,001303	80,5	6,685
6	0,001303	81,5	6,668
7	0,000652	83,2	6,638
8	0,000652	83,2	6,638

**Tabelle 15.**

1. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

$-\log K_1 = 5,26$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,002964	174	5,064	0,003	5,061
2	0,002964	173	5,082	0,003	5,079
3	0,001482	174,5	5,056	0,005	5,051
4	0,001482	175	5,047	0,005	5,042
5	0,000741	174	5,064	0,009	5,055
6	0,000741	173,5	5,073	0,009	5,064
7	0,0003705	175,5	5,039	0,021	5,018
8	0,0003705	175	5,047	0,021	5,026

**Tabelle 16.**

2. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

$-\log K_2 = 8,20$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K_2'$
1	0,003446	30	7,560
2	0,003446	29	7,577
3	0,003446	27	7,612
4	0,001723	30	7,560
5	0,001723	30	7,560
6	0,0008615	30	7,560
7	0,0008615	30	7,560
8	0,0004307	28	7,595
9	0,0004307	28	7,595
10	0,0004307	27,5	7,614

**Tabelle 17.**

1. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-isophthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 19^\circ$ .

$-\log K_1 = 5,48$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,002969	161	5,272	—	5,272
2	0,002969	161,5	5,264	—	5,264
3	0,001485	161,5	5,264	—	5,264
4	0,001485	161	5,272	—	5,272
5	0,0007423	160,5	5,281	0,001	5,280
6	0,0007423	160,5	5,281	0,001	5,280
7	0,000594	159	5,307	0,005	5,302
8	0,000594	160	5,289	0,005	5,284

**Tabelle 18.**

2. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-isophthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 19^{\circ}$ .  
—  $\log K_2 = 7,40$ .

Nr.	[RCOOH]	[RCOONa]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,004800	0,0009180	115	6,067	0,718	6,785
2	0,004800	0,0009180	115,5	6,058	0,718	6,776
3	0,002880	0,0005508	115,5	6,058	0,717	6,775
4	0,002880	0,0005508	115,5	6,058	0,717	6,775
5	0,002400	0,0004590	116	6,050	0,717	6,767
6	0,002400	0,0004590	115,5	6,058	0,717	6,775
7	0,001200	0,0002295	115,5	6,058	0,717	6,665
8	0,001200	0,0002295	116	6,050	0,717	6,767

**Tabelle 19.**

1. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-isophthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 17^{\circ}$ .  
—  $\log K_1 = 5,25$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,005183	176,5	5,039	0,001	5,038
2	0,005183	176	5,047	0,001	5,046
3	0,002592	175,5	5,056	0,003	5,053
4	0,002592	176	5,047	0,003	5,044
5	0,001296	176	5,047	0,007	5,040
6	0,001296	176	5,047	0,007	5,040
7	0,000648	176	5,047	0,012	5,035
8	0,000648	175	5,064	0,012	5,052

**Tabelle 20.**

2. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-isophthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 17^{\circ}$ .  
—  $\log K_2 = 6,83$ .

Nr.	$[\text{RCOOH}] = [\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_H = -\log K_2'$
1	0,004951	110	6,195
2	0,004951	109	6,212
3	0,002476	110	6,195
4	0,002476	109	6,212
5	0,001238	110,5	6,186
6	0,001238	110,5	6,186
7	0,000619	111	6,178
8	0,000619	111	6,178



**Tabelle 21.**

1. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-terephthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

$$-\log K_1 = 5,32.$$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,005991	171,5	5,108	—	5,108
2	0,005991	172,5	5,090	—	5,090
3	0,002996	171,5	5,108	0,002	5,106
4	0,002996	171,5	5,108	0,002	5,106
5	0,001498	171,5	5,108	0,005	5,103
6	0,001498	170,5	5,125	0,005	5,120
7	0,000749	170	5,134	0,009	5,125
8	0,000749	168,5	5,160	0,009	5,151

**Tabelle 22.**

2. Dissoziationskonstante der trans-Hexahydro-terephthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 18^\circ$ .

$$-\log K_2 = 6,81.$$

Nr.	$[\text{RCOOH}] = [\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K_2'$
1	0,005840	109	6,191
2	0,005840	109	6,191
3	0,002920	109	6,191
4	0,002920	109	6,191
5	0,001460	109,5	6,182
6	0,001460	110	6,174
7	0,000730	109,5	6,182
8	0,000730	110	6,174

**Tabelle 23.**

1. Dissoziationskonstante der cis-Hexahydro-terephthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 19^\circ$ .

$$-\log K_1 = 5,59.$$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,004317	154,8	5,380	0,001	5,379
2	0,004317	154	5,387	0,001	5,386
3	0,002158	154,3	5,388	0,002	5,386
4	0,002158	154,3	5,388	0,002	5,386
5	0,001079	155,5	5,368	0,003	5,365
6	0,001079	154	5,387	0,003	5,384
7	0,0005395	155	5,376	0,007	5,369
8	0,0005395	155	5,376	0,007	5,369

**Tabelle 24.**

2. Dissoziationskonstante der eis-Hexahydro-terephthalsäure  
in 50-proz. Methylalkohol,  $t = 19^{\circ}$ .

—  $\log K_2 = 7,15$ .

Nr.	[RCOOH] = [RCOONa]	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K_2'$
1	0,004178	88	6,533
2	0,004178	88	6,533
3	0,002089	89	6,516
4	0,002089	89,5	6,507
5	0,001671	88	6,533
6	0,001671	88	6,533
7	0,001045	89,5	6,507
8	0,001045	89,5	6,507

Zürich, Labor. für allgem. und analyt. Chemie der  
Eidg. Techn. Hochschule.

## Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonsäuren II. Das Adsorptionsverhalten der Hexahydro-phthalsäuren

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(6. X. 27.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Adsorbierbarkeit der 6 isomeren Hexahydro-phthalsäuren in wässriger Lösung an Tierkohle zu vergleichen, da die Aussicht bestand, auch auf diesem Wege Näheres über ihren geometrischen Bau zu erfahren. Das Ergebnis gewinnt an Bedeutung im Zusammenhang mit den Dissoziationskonstanten der hydrierten Phthalsäuren, über die wir eben berichtet haben.

Da nur noch kleine Mengen der genannten Säuren verfügbar waren, standen wir vor der Wahl, in monatelanger Arbeit neues Material darzustellen und zu reinigen, oder aber die Adsorptions-Isothermen mit nur wenigen mg Substanz aufzunehmen. Unter Benützung der Mikro-Carboxylbestimmung nach *F. Pregl*<sup>1)</sup> führte der zweite Weg bald zum Ziel. Es gelingt mit 15—20 mg Hexahydro-phthalsäure 5 Punkte einer Isotherme zu bestimmen, wobei jeder Punkt den Mittelwert aus 3 Titrationsen darstellt. Bei einiger Übung ist für jeden Punkt eine Titration ausreichend, so dass 5 bis 7 mg Hexahydro-phthalsäure für alle Bestimmungen genügen. Im allgemeinen dürften Substanz-

<sup>1)</sup> Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 175.  
Adsorption der Cyclohexan-dicarbonsäuren an Tierkohle aus wässriger Lösung.

mengen, die 3—4 mg Carboxyl enthalten, zur vollständigen Festlegung der Isotherme und damit zur Berechnung von Adsorptionswert und Adsorptionsexponent ausreichen. Der mittlere Fehler der Titrationsen beträgt  $\pm 0,002 \text{ cm}^3 \frac{n}{45} \text{ NaOH}$ , was bei den kleinsten Substanzmengen, die wir benützten, und einer Adsorption von 15—25% einen Fehler von  $\pm 1\%$  für die in Lösung verbliebene Säure bedingt. Eine grössere Genauigkeit lässt sich durch Erhöhung der Substanzmengen leicht erzielen.

Zunächst bestimmten wir bei konstantem Verhältnis Säure : Tierkohle : Wasser die prozentische Adsorption. Auf je  $5 \text{ cm}^3$  Wasser wurden je 4,170 mg Säure und 5,300 mg Tierkohle angewandt.

**Tabelle I.**

Adsorption der Cyclohexan-dicarbonensäuren an Tierkohle aus wässriger Lösung.

	Smp.	Löslichkeit	$K_1$	% Säure adsorbiert	
Ortho	cis . . . .	190°	grösser <sup>1)</sup>	$4,6 \cdot 10^{-5}$	29
	trans . . .	215°	kleiner	$6,6 \cdot 10^{-5}$	24
Meta	cis . . . .	162°	grösser <sup>2)</sup>	$8,0 \cdot 10^{-5}$	24
	trans . . .	147°	kleiner	$4,9 \cdot 10^{-5}$	27
Para	cis . . . .	163°	grösser <sup>3)</sup>	$3,6 \cdot 10^{-5}$	24
	trans . . .	über 300°	kleiner	$6,6 \cdot 10^{-5}$	33

Weiterhin haben wir für die o-Verbindung durch Ermittlung der Isothermen das angeführte Ergebnis bestätigt und erweitert.

Die Löslichkeitsunterschiede der Isomeren sind in der p-Reihe am grössten. Hier und in der m-Reihe scheint die Löslichkeit<sup>4)</sup> alle andern Faktoren zu überwiegen. Unter diesen verdienen — von den konfigurativen Einflüssen sehen wir zunächst ab — vor allem die Säure-Dissoziationskonstanten  $K_1$  Beachtung<sup>5)</sup>. Denn die H<sup>+</sup>-Ionen, als die bei weitem stärkst adsorbierbaren Ionen, könnten eine erhöhte Adsorption der stärkeren Säure bewirken. Entweder dadurch, dass sie durch positive Aufladung der Grenzschichte die Anionen nach sich ziehen, oder dadurch, dass eine Austausch-adsorption mit Kationen der Kohle begünstigt wird. Diese Betrachtung über den Sinn, in dem das Adsorptionsverhalten isomerer Säuren durch ungleiche Dissoziationsverhältnisse beeinflusst werden kann, steht in keiner unmittelbaren

<sup>1)</sup> *A. v. Baeyer, A. 258, 169 (1890).*

<sup>2)</sup> *J. Böeseken und A. Peek, R. 44, 841 (1925), und zwar S. 850.*

<sup>3)</sup> *A. v. Baeyer, A. 245, 173 (1888).*

<sup>4)</sup> Es ist bekannt, dass von 2 Substanzen, wenn sich keine gegenläufigen anderen Einflüsse bemerkbar machen, die schwerer lösliche besser adsorbiert wird.

<sup>5)</sup> Die  $K_1$ -Werte der Hexahydro-phthalsäuren sind allerdings so gering, dass praktisch nur undissoziierte Molekeln vorliegen.

Beziehung zur Frage, ob allgemein stärkere Säuren besser adsorbierbar sind als schwächere oder nicht. Denn die Vergleichbarkeit wird im allgemeinen durch konstitutive Verschiedenheiten unmöglich gemacht.

Im Falle der para-Hexahydro-phthalsäuren wirken sowohl die Löslichkeits- als die Aciditätsunterschiede dahin, dass die cis-Verbindung schwächer adsorbiert wird als die trans-Säure. Demgemäss finden wir hier den grössten Unterschied im Adsorptionsverhalten.

In der Meta-Reihe sollte die trans-Verbindung wegen der geringeren Löslichkeit, die cis-Verbindung wegen der grösseren Dissoziationskonstanten bevorzugt adsorbiert werden. Der Versuch spricht für das Überwiegen des ersten Einflusses, aber der Unterschied der prozentischen Adsorption ist kleiner als bei den Para-Säuren, wo beide Einflüsse in gleichem Sinne wirken.

Für die ortho-Hexahydro-phthalsäuren war sowohl auf Grund der Löslichkeiten als auch auf Grund der Dissoziationsverhältnisse stärkere Adsorbierbarkeit der trans-Säure zu erwarten. Trotzdem wird die cis-Säure wesentlich besser adsorbiert. Wir führen dies darauf zurück, dass im Sinne von *I. Langmuir*<sup>1)</sup> bei der Adsorption die Carboxylgruppen das Bestreben haben, sich nach der Seite des Wassers zu richten. Dann vermag sich die cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure mit ihrem alicyclischen Rest ausgezeichnet der Oberfläche des Adsorbens anzuschmiegen, während bei der trans-Säure die eine Carboxylgruppe dies erschwert.

Von der beweglichen  $\alpha$ -Form<sup>2)</sup> des Cyclohexans leiten sich drei verschiedene trans-Hexahydro-ortho-phthalsäuren ab. Fig. 4, 5 und 6 der vorhergehenden Abhandlung. Nur die Konfigurationen 4 und 6 erklären die beobachtete Adsorptionsbehinderung. Nach Figur 5 wären dagegen keine konfigurativen Einflüsse vorhanden, welche erklären könnten, warum die trans-Säure schwieriger adsorbierbar ist als die cis-Verbindung. In der Molekel Fig. 5 hätten die Carboxyle der Ortho-Säure in cis- und in trans-Stellung gleichen Abstand. Eben diese Möglichkeit haben wir bereits durch Messung der Dissoziationskonstanten ausgeschlossen.

Der starren  $\beta$ -Form<sup>2)</sup> des Cyclohexans sind nur zwei trans-Hexahydro-ortho-phthalsäuren zugeordnet. Fig. 7 und 8. Fig. 8 steht mit dem Adsorptionsverhalten in Einklang, während Fig. 7 aus denselben Gründen wie Fig. 5 sowohl den Dissoziationskonstanten als auch den Adsorptionsversuchen widerspricht. Für alle cis-Hexahydro-ortho-phthalsäuren (Fig. 1, 2 und 3) ergibt sich übereinstimmend eine der Adsorption günstigere Konfiguration. Wir kommen also auf zwei ganz unabhängigen Wegen, nämlich durch Potential- und durch Adsorptionsmessungen zum nämlichen Bild vom geometrischen Bau der Hexahydro-ortho-phthalsäuren. Da sich die Dissoziationskonstanten

<sup>1)</sup> Am. Soc. **39**, 1848 (1917).

<sup>2)</sup> Siehe Fussnote 3 S. 51.

auf die Ionen, die Adsorptionsversuche im wesentlichen auf die undissoziierten Säuren beziehen, ist zu schliessen, dass der Ionisierungsvorgang in wässriger Lösung im vorliegenden Fall mit keiner bedeutenden Änderung der Konfiguration verknüpft ist<sup>1)</sup>.

Das Adsorptionsverhalten der Hexahydro-ortho-phthalsäuren erinnert an das der Hydrobenzoine, über das *P. H. Hermans*<sup>2)</sup> berichtet hat. Auch dort wird das leichter lösliche Isomere, die racem. Verbindung, besser adsorbiert. Wie bei uns der Cyclohexanrest, so trachten dort die Phenylgruppen sich der Kohlenoberfläche anzuschmiegen. Den dl-Molekeln gelingt dies leicht, der meso-Verbindung steht aber eine OH-Gruppe hindernd im Wege. Die Hydroxyle der Hydrobenzoine streben nach *P. H. Hermans* sich dem Wasser zuzukehren, so wie wir es für die Carboxylgruppen mit *I. Langmuir*<sup>3)</sup> und mit *W. D. Harkins* und *G. L. Clark*<sup>4)</sup> annehmen.

### Experimenteller Teil.

1. Das Wasser. Dreimal destilliertes Wasser wurde aus einem schon monatelang zu diesem Zweck benützten Destillationsapparat, bestehend aus zwei Jenaerkolben und einem Kühler aus Jenaer Glas, der mit Schliff an den Destillationskolben angeschlossen war, über Kaliumpermanganat und Bariumhydroxyd destilliert. Das Destillat konnte aus einem Heber mit Glashahnverschluss (alles Jenaer Glas) direkt abgelassen werden. Spezifische Leitfähigkeit bei 25° kleiner als  $3 \times 10^{-6} \frac{1}{\Omega}$ .

2. Die  $\frac{n}{45}$  Lauge. Zunächst wurde aus carbonatfreier Natronlauge nach *S. P. L. Sørensen*<sup>5)</sup> eine etwa 0,1-n. Lauge eingestellt, die durch entsprechendes Auffüllen mit kohlendioxidfreiem Wasser verdünnt wurde. Aufbewahrt wurde die Lauge in einem lange ausgedämpften Jenaer *Erlenmeyer*kolben mit ebenso vorbehandeltem Heber aus Jenaer Glas, der die Lauge direkt zur Mikro-Bürette zu führen gestattete.

3. Die Titrationen. Die Titrationen wurden mit Phenolphthalein in der Kälte ausgeführt. Das Gesamtvolumen der verwendeten Bürette betrug 1 cm<sup>3</sup>. Sie war in Hundertstel cm<sup>3</sup> geteilt, etwa 30 cm lang und mit Schellbach-Ablesung versehen. Das Ende war wie üblich durch Gummi und Quetschhahn mit einer Kapillare verbunden, deren Weite so bemessen sein muss, dass bei vorsichtigem Öffnen des Hahnes Tropfen von 0,001 cm<sup>3</sup> herausgelassen werden können. Zunächst wird

<sup>1)</sup> Vergl. auch *E. J. Miller* und *S. L. Bandemer*, *Am. Soc.* **49**, 1686 (1927).

<sup>2)</sup> *Z. physikal. Ch.* **113**, 385 (1924).

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

<sup>4)</sup> *Am. Soc.* **39**, 541 (1917). Zur Theorie der orientierten Adsorption siehe auch *H. R. Kruyt* und *C. F. van Duin*, *R.* **40**, 249 (1921); *F. E. Bartell* und *E. J. Miller*, *J. physikal. Ch.* **28**, 992 (1924).

<sup>5)</sup> *l. c.* Seite 13, Fussnote 3.

die Lauge aus dem Heber der Vorratsflasche durch Gummiverbindung möglichst rasch bis zum Rand der Bürette eingefüllt und diese sofort mit einem Natronkalk-rohr verschlossen. Dann überzeugt man sich, ob keine Luftbläschen im unteren Teil der Bürette zwischen Kapillare und Quetschhahn sitzen und lässt die Lauge bis zur Nullmarke ab. Nun wartet man mit der Uhr 3 Minuten und beginnt die Titration. Zwei Minuten nachdem die Lauge die Nullmarke der Bürette erreicht hat, wird die zu titrierende Lösung, meist 1 cm<sup>3</sup>, in einen 5 cm<sup>3</sup> Jenaer Erlenmeyer pipettiert. Wir verwenden dabei zu einer Kapillare ausgezogene Messpipetten. Dann fügt man einen Tropfen einer 25-proz. Lösung von Phenolphthalein in Alkohol zu und aus einer Pipette soviel Wasser, dass das Gesamtvolumen 2 cm<sup>3</sup> beträgt. Nun beginnt man die Titration, indem die Kapillare nicht eingetaucht wird. Die Spitze derselben ist etwa 1 cm oberhalb der Flüssigkeits-Oberfläche und es ist sorgfältig darauf zu achten, dass kein Tropfen die Wand des Kolbens berührt. Erst wenn man merkt, dass sich die Titration dem Ende nähert, wird der Tropfen von der Grösse von 0,001—0,002 cm<sup>3</sup>, der an der Spitze der Kapillare hängt, jedesmal durch Heben des Kolbens vorsichtig entfernt. Man titriert auf leichte Rosa-färbung, die 15 Sekunden bestehen bleibt. Die Titrationen wurden alle in einer Dunkelkammer bei künstlichem Licht ausgeführt. Die Gesamtdauer der Titration soll möglichst gleich sein; im allgemeinen betrug sie 70 bis 90 Sekunden. Mehr als 0,7 cm<sup>3</sup> Lauge sind nie verbraucht worden. Nach einiger Übung kommt man leicht zu einer Reproduzierbarkeit der Titration von  $\pm 0,002$  cm<sup>3</sup>.

4. Die Tierkohle. *E. Merck'scher* Carbo medicinalis puriss. wurde eine Woche mit reinstem absoluten Alkohol im *Soxhlet*-Apparat behandelt<sup>1)</sup>, dann auf einer Nutsche gründlich gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd im Vakuum konstant getrocknet. Die so behandelte Kohle enthält 10% Feuchtigkeit und 5,9% Asche. Sie lässt sich leicht mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,002$  mg abwägen. Als etwa 5 mg dieser Kohle mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser zwei Stunden geschüttelt, abzentrifugiert und 1 cm<sup>3</sup> herauspipettiert wurde, gaben 0,002 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{45}$  Lauge bereits deutliche Rotfärbung mit Phenolphthalein.

5. Was die Reinigung und Darstellung der Hexahydro-phthalsäuren und der Benzoessäure betrifft, verweisen wir auf unsere vorangehende Arbeit auf Seite 60ff. und auf Seite 14.

6. Die Adsorptionen. Die Tierkohle wurde in 6—7 cm<sup>3</sup> fassenden Röhrchen aus Jenaer Glas eingewogen, darauf die titrierte Lösung und das zur Verdünnung nötige Wasser, wie oben erwähnt, zupipettiert und rasch mit einem guten Gummistöpsel verschlossen. Hierauf wurde zwei Stunden geschüttelt und abzentrifugiert, etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde bei

<sup>1)</sup> *P. H. Hermans* l. c.

6000 Touren pro Minute. Die Tierkohle hatte sich dann gut abgesetzt, nur die Oberfläche war meist von einem dünnen schwarzen Häutchen bedeckt. Zur Pipettierung wurde dieses, nachdem die Pipette mit dem Finger verschlossen war, vorsichtig durchstossen. Die Lösung lässt sich so vollkommen klar abheben. Es wurde ein Kontrollversuch ausgeführt, in dem statt des Gummistopfens ein mit Glasschliff versehenes Röhrchen verwendet wurde. Es ergab sich keine Differenz.

**Tabelle 1.**

Die Adsorptions-isotherme der Benzoesäure für 20°.  
Gesamtvolumen bei allen Punkten 5,00 cm<sup>3</sup>.

mg Tierkohle	vor der Adsorption <sup>1)</sup> mg Benzoesäure pro 5,00 cm <sup>3</sup>	nach der Adsorption <sup>1)</sup> mg Benzoesäure pro 5,00 cm <sup>3</sup>	also adsorbiert mg Benzoesäure
12,0	13,54	8,05	5,49
12,1	12,18	6,78	5,40
12,6	10,83	5,42	5,41
12,2	8,11	3,43	4,68
12,5	5,40	1,47	3,93
12,4	2,71	0,00	
log $\frac{\text{mg Benzoesäure adsorbiert}}{\text{mg Tierkohle}}$		log $\frac{\text{mg Benzoesäure nicht adsorbiert}}{5 \text{ cm}^3 \text{ Lösung}}$	
- 0,340		0,906	
- 0,350		0,832	
- 0,368		0,735	
- 0,414		0,535	
- 0,500		0,170	

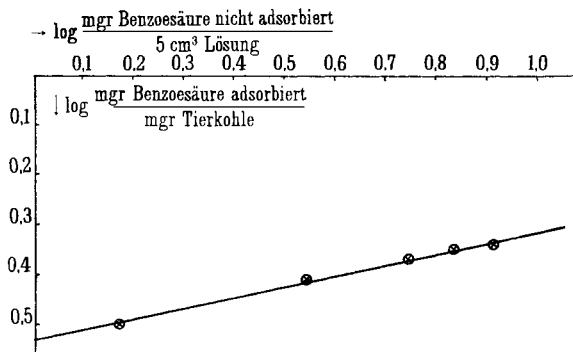


Fig. 1. Die Isotherme der Benzoesäure für 20°.

<sup>1)</sup> Jede Zahl dieser Rubrik stellt den Mittelwert aus 2–3 Titrationen dar.

**Tabelle 2.**

Adsorption der cis- und trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure.

$t = 21^{\circ}$ Trans mg Tierkohle 5,270		$t = 22^{\circ}$ Cis mg Tierkohle 5,290
0,445	Vor der Adsorption	0,550
0,446	1 cm <sup>3</sup> verbraucht	0,554
	cm <sup>3</sup> n/45 NaOH	0,548
0,445	Mittelwert	0,550
4,876	cm <sup>3</sup> dieser Lösung zugefügt	3,961
0,096	+ cm <sup>3</sup> Wasser	1,031
0,834	mg Säure pro 1 cm <sup>3</sup>	0,830
0,329	Nach der Adsorption	0,310
0,328	1 cm <sup>3</sup> verbraucht	0,309
0,329	cm <sup>3</sup> n/45 NaOH	0,307
0,329	Mittelwert	0,309
0,629	mg Säure pro 1 cm <sup>3</sup>	0,591
0,205	Also adsorbiert mg	0,239
24	% Säure adsorbiert	29

**Tabelle 3.**

Adsorption der cis- und trans-Hexahydro-isophthalsäure.

$t = 21^{\circ}$ Trans mg Tierkohle 5,575		$t = 22^{\circ}$ Cis mg Tierkohle 5,365
0,489	Vor der Adsorption	0,446
0,488	1 cm <sup>3</sup> verbraucht	0,450
0,492	cm <sup>3</sup> n/45 NaOH	0,445
0,490	Mittelwert	0,447
4,685	cm <sup>3</sup> dieser Lösung zugefügt	4,942
0,575	+ cm <sup>3</sup> Wasser	0,119
0,830	mg Säure pro 1 cm <sup>3</sup>	0,830
0,315	nach der Adsorption	0,330
0,315	1 cm <sup>3</sup> verbraucht	0,327
0,314	cm <sup>3</sup> n/45 NaOH	0,334
0,315	Mittelwert	0,330
0,602	mg Säure pro 1 cm <sup>3</sup>	0,631
0,228	also adsorbiert	0,199
27	% Säure adsorbiert	24



**Tabelle 4.**

Adsorption der cis- und trans-Hexahydro-terephthalsäure.

$t = 19^{\circ}$ Trans mg Tierkohle 5,270		$t = 22^{\circ}$ Cis mg Tierkohle 5,203
0,435	Vor der Adsorption	0,631
0,432	1 cm <sup>3</sup> verbraucht	0,633
	cm <sup>3</sup> n/45 NaOH	0,627
0,434	Mittelwert	0,630
4,972	cm <sup>3</sup> dieser Lösung zugefügt	3,400
—	+ cm <sup>3</sup> Wasser	1,509
0,830	mg Säure pro 1 cm <sup>3</sup>	0,830
0,292	nach der Adsorption	0,331
0,291	1 cm <sup>3</sup> verbraucht	0,329
0,291	cm <sup>3</sup> n/45 NaOH	0,333
0,291	Mittelwert	0,330
0,556	mg Säure pro 1 cm <sup>3</sup>	0,631
0,274	also adsorbiert	0,199
33	% Säure adsorbiert	24

**Tabelle 5.**

Isotherme der trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $t = 21^{\circ}$ .

mg Tierkohle . . . . .	6,052	6,065	5,569	6,265	5,959
Vor der Adsorption . . .	—	—	—	—	—
1 cm <sup>3</sup> verbraucht . . . {	0,446	0,446	0,446	0,446	0,446
cm <sup>3</sup> n/45 NaOH . . . . {	0,445	0,445	0,445	0,445	0,445
Mittelwert . . . . .	0,445	0,445	0,445	0,445	0,445
cm <sup>3</sup> dieser Lösung zugefügt	4,000	3,000	2,500	5,000	4,500
cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	1,000	2,000	2,500	—	0,500
Nach der Adsorption. . . {	0,234	0,164	0,131	—	0,273
1 cm <sup>3</sup> verbraucht . . . {	0,240	0,165	0,138	—	0,282
cm <sup>3</sup> n/45 NaOH . . . . {	0,233	0,164	0,140	0,309	0,280
			0,139		0,277
Mittelwert . . . . .	0,235	0,164	0,137	0,309	0,278
log $\frac{\text{mg Säure adsorbiert}}{\text{mg Tierkohle}}$		log $\frac{\text{mg Säure nicht adsorbiert}}{\text{cm}^3 \text{ Lösung}}$			
—0,718		0,351			
—0,789		0,195			
—0,833		0,117			
—0,683		0,470			
—0,707		0,425			

**Tabelle 6.**

Isotherme der cis-Hexahydro-ortho-phthalsäure,  $t = 21^{\circ}$ .

mg Tierkohle . . . . .	4,996	6,045	5,446	4,571	5,290
Vor der Adsorption . . . . .	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550
1 cm <sup>3</sup> verbraucht . . . . .	0,554	0,554	0,554	0,554	0,554
cm <sup>3</sup> n/45 NaOH . . . . .	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548
Mittelwert . . . . .	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550
cm <sup>3</sup> dieser Lösung zugefügt	3,500	3,000	2,300	3,940	3,962
cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	1,500	2,000	2,700	0,930	1,031
Nach der Adsorption . . . . .	0,251	0,213	0,161	0,332	0,310
1 cm <sup>3</sup> verbraucht . . . . .	0,257	0,213	0,159	0,334	0,309
cm <sup>3</sup> n/45 NaOH . . . . .	0,252	0,209	0,158	0,332	0,307
Mittelwert . . . . .	0,253	0,211	0,159	0,333	0,309
log $\frac{\text{mg Säure adsorbiert}}{\text{mg Tierkohle}}$		log $\frac{\text{mg Säure nicht adsorbiert}}{5 \text{ cm}^3 \text{ Lösung}}$			
- 0,677		0,384			
- 0,723		0,305			
- 0,784		0,182			
- 0,631		0,503			
- 0,647		0,471			

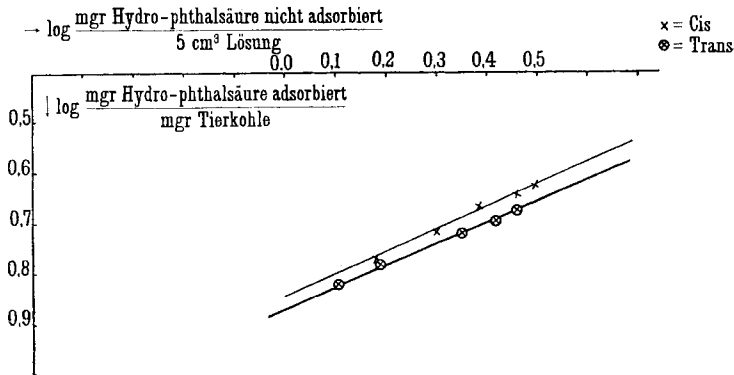


Fig. 2.

Die Isotherme der cis- und trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure für  $21^{\circ}$ .

Aus Figur 1 berechnet sich nach der Adsorptions-Isotherme von *H. Freundlich*<sup>1)</sup>

$$\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}$$

<sup>1)</sup> Kapillarchemie, Leipzig 1922, S. 151.

für den Adsorptionswert der Benzoesäure an unserer Tierkohle

$\alpha = 0,289$ , für den Adsorptions-Exponenten  $1/n = 0,22$ .

Aus Figur 2 ergibt sich, dass die Adsorptions-exponenten für cis- und trans-Hexahydro-ortho-phthalsäure nahezu identisch sind, nämlich  $1/n = 0,42$ . Für  $\alpha_{\text{trans}}$  finden wir 0,132, für  $\alpha_{\text{cis}}$  0,142.

Zürich, Labor. für allgem. und analyt. Chemie der Eidg.  
Techn. Hochschule.

## Die Konjugationsverhältnisse im Naphthalin

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(6. X. 27.)

Nachdem der Vergleich von Dissoziationskonstanten einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen den Aminogruppen in den Phenylen-diaminen<sup>1)</sup> und den Carboxylen der Phthalsäuren<sup>2)</sup> gestattet hat, schien es aussichtsreich, mit derselben Methodik an die Frage nach den Konjugationsverhältnissen im Naphthalin heranzugehen. Die Zahl der Di-substitutionsprodukte, in denen beide Substituenten von vornherein gleichwertig sind<sup>3)</sup>, beträgt in der Naphthalinreihe sechs, gegenüber drei derartigen Abkömmlingen des Benzols. Da die meisten Naphthalin-dicarbonsäuren ausserordentlich schwer löslich sind, haben wir uns für die Naphthylen-diamine entschieden, von denen in 50-proz. Methylalkohol sowohl die freien Basen, als die Chlorhydrate genügend löslich sind.

Das Ergebnis der Versuche ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.  $K_1$  und  $K_2$  geben die H-Ionen-aktivitäten für äquimolare Gemische von freier Base und Monochlorhydrat bzw. von Mono- und Dichlorhydrat an. Vergleiche dazu Seite 5. Die Basizität der zweiten Aminogruppen im 1,4-, 1,8- und 2,3-Naphthylen-diamin ist so gering, dass wir sie potentiometrisch nicht mehr messen konnten.

<sup>1)</sup> R. Kuhn und F. Zumstein, B. **59**, 488 (1926).

<sup>2)</sup> R. Kuhn und A. Wassermann, S. 44.

<sup>3)</sup> Als Kriterium der Gleichwertigkeit in dem hier erforderlichen Sinne dient folgendes: durch Entfernung des einen der beiden Substituenten muss sich dasselbe Mono-substitutionsprodukt ergeben, wie bei Entfernung des anderen. Für unsere Zwecke brauchbar ist demgemäss z. B. ein 2,7-Derivat, das in jedem Falle ein  $\beta$ -Mono-substitutionsprodukt liefert. Aus demselben Grunde ist auch eine 2,6- und 1,5-Verbindung, nicht aber eine 1,6 oder 2,5-Verbindung verwendbar.

Die Dissoziationskonstanten der Naphthylen-diamine in 50-proz. Methylalkohol.

	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$-\log \frac{K_1 + K_2}{K_2}$
1,4-Naphthyldiamin . .	5,54 (21°)	—	> 4
1,5-Naphthyldiamin . .	4,07 (20°)	1,74 (19°)	2,33
1,8-Naphthyldiamin . .	4,29 (17°)	—	> 2,5
2,3-Naphthyldiamin . .	3,54 (21°)	—	—
2,6-Naphthyldiamin . .	4,93 (20°)	2,27 (21°)	2,66
2,7-Naphthyldiamin . .	4,55 (18°)	2,18 (17°)	2,37

Die Dissoziationskonstanten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins haben *R. C. Farmer* und *F. J. Warth*<sup>1)</sup> bei 25° für die wässrige Lösung durch Ausschütteln mit Benzol bestimmt.

$$\alpha\text{-Naphthylamin } -\log K = 3,88,$$

$$\beta\text{-Naphthylamin } -\log K = 4,19.$$

Für 50-proz. Methylalkohol liegen keine Messungen vor, doch werden die  $-\log K$ -Werte darin höchstens gleich gross, vermutlich aber kleiner sein. Daraus ergibt sich für die 1,4-, 1,5- und 1,8-Naphthylen-diamine, dass die zweiten Aminogruppen die Basizität des  $\alpha$ -Naphthylamins verstärken. Dasselbe folgt für die 2,6- und 2,7-Diamine, die in erster Stufe wesentlich stärker basisch sind als das  $\beta$ -Naphthylamin. Beim 2,3-Diamino-naphthalin ist der Effekt unsicher. Denkbar ist, dass hier die zweite Aminogruppe infolge ihrer Orthostellung bewirkt, dass die 2,3-Verbindung eine schwächere Base als das  $\beta$ -Naphthylamin wird. Wir erinnern dabei an das *o*-Phenylen-diamin, das in erster Stufe im Gegensatz zu seinen Isomeren schwächer basisch ist als Anilin, und andere ortho-Substitutionsprodukte des Anilins die in unserer ersten Arbeit auf Seite 11 angeführt sind.

In quantitativer Hinsicht ergibt sich folgendes Bild. Weitaus die stärkste unter allen untersuchten Basen ist das 1,4-Diamino-naphthalin, welches 18mal stärker als die 1,8-Verbindung und sogar 30mal stärker als die 1,5-Verbindung ist. Unter den Abkömmlingen des  $\beta$ -Naphthylamins ist die stärkste Base die 2,6-Verbindung, auf die mit erheblichem Abstand 2,7- und 2,3-Naphthylen-diamin folgen.

Die erörterten  $K_1$ -Werte spiegeln die Wirkung der undissoziierten Aminogruppe auf die ionisierende wider<sup>2)</sup>. Der Quotient  $K_2 : K_1$  stellt in der schon früher erörterten Weise ein Mass für die Wechselwirkung zwischen den beiden Gruppen dar. Die allergrösste Wechselwirkung finden wir für die 1,4-Stellung ( $K_2 : K_1 > 10,000$ ). Für das 2,3-Diamino-

<sup>1)</sup> Soc. **85**, 1726 (1904).

<sup>2)</sup> Gleichartige Aussagen werden sich auch für Di-substitutionsprodukte mit ungleichwertiger Stellung der Substituenten machen lassen. Nur liegen die Verhältnisse hier wesentlich komplizierter.

naphthalin und für die peri-Verbindung ist  $K_2 : K_1 > 100$ . Um wieviel die angeführten Mindestwerte überschritten werden, lässt sich kaum der Grössenordnung nach schätzen.

Wenn man die peri-Verbindung mit *V. Meyer, K. v. Auwers* und anderen Forschern den ortho-Verbindungen an die Seite stellt, so sieht man, dass bei den Naphthylen-diaminen in beiden Fällen (2,3- und 1,8-) die zweite Dissoziationskonstante unmessbar gering wird, dass aber hinsichtlich der ersten Dissoziationskonstanten eine auffallende Gegensätzlichkeit besteht. Die 1,8-Verbindung ist etwa 50mal stärker basisch als das 2,3-Diamin, obwohl sich das letztere vom stärkeren  $\beta$ -Naphthylamin ableitet.

Die übrigen Diamine, in denen sich die Substituenten auf beide Kerne verteilen, zeichnen sich durch Messbarkeit, auch der zweiten Dissoziationskonstanten aus. Innerhalb der Versuchsfehler stimmen die Quotienten der 1,5- und 2,7-Verbindung überein, während die Wechselwirkung zwischen 2- und 6-Stellung doppelt so gross ist.

Die Sonderstellung der m-Verbindung unter den Phenylen-diaminen und unter den Phthalsäuren ist formelmässig, wie uns scheint, am besten durch *J. Thiele's*<sup>1)</sup> Auffassung von Benzol verständlich. Die para-Substituenten, die an den Enden eines Systems von konjugierten Doppelbindungen sitzen, beeinflussen sich stärker als die zwar räumlich näheren meta-Substituenten. Die zentrische Formel des Benzols wird diesen Verhältnissen ohne Heranziehung wesensfremder Hilfsannahmen in keiner Weise gerecht. Dasselbe gilt für die *v. Steiger'sche*<sup>2)</sup> Auffassung mit „aromatischem Kohlenstoff“.

Die Diagonalformel von *Dewar-A. Claus* vermag zwar die Beobachtungen an den Phenylen-diaminen, Phthalsäuren, und den einkernigen Diamino-naphthalinen zu erklären, sie lässt aber bei den zweikernigen Diamino-naphthalinen, wenn man sie darauf zu übertragen versucht, im Stich. Wir finden nämlich hier den grössten Quotienten  $K_1 : K_2$  bei der 2,6-Verbindung. Es scheint dies dieselbe Ursache zu haben wie die starke Koppelung der 1,4-Substituenten. Chemisch kommt die von uns aufgefundene Analogie zwischen 1,4- und 2,6-Stellung im Verhalten der entsprechenden Dioxy-Verbindungen zum Ausdruck, die beide durch Oxydation in ein Chinon überführbar sind. Wir sehen keine Möglichkeit, unsere Befunde aus der zentrischen Formel des Naphthalins von *E. Bamberger*<sup>3)</sup> oder aus der asymmetrischen

<sup>1)</sup> A. 306, 87 (1899), und zwar S. 125 ff.

<sup>2)</sup> A. L. v. Steiger, B. 53, 666, 1766 (1920); B. 55, 1968 (1922); vergl. dazu K. v. Auwers, B. 54, 3188 (1921); B. 56, 69 (1923).

<sup>3)</sup> A. 257, 1 (1889/90); J. pr. [2] 42, 188 (1890); B. 46, 1899 (1913).

Formulierung abzuleiten, die *C. D. Harries*<sup>1)</sup> und *R. Willstätter*<sup>2)</sup> befürwortet haben<sup>3)</sup>).

Die räumliche Naphthalinformel von *F. Kaufler*<sup>4)</sup> verlangt eine starke Wechselwirkung zwischen 2- und 7-Stellung. Die vom 2,7-Naphthylen-diamin beschriebenen cyclischen Derivate, auf die sich *F. Kaufler* stützt, existieren zwar nicht<sup>5)</sup>. Die Raumformel des Naphthalins wäre aber damit noch nicht widerlegt. Erst aus den Dissoziationskonstanten der zweikernigen Diamino-naphthaline ist unmittelbar ersichtlich, dass der 2,7-Verbindung die geforderte Vorzugsstellung keineswegs zukommt. Das ergibt sich in besonders anschaulicher Weise durch den Vergleich mit dem 1,5-Diamin, für das wir denselben Quotienten  $K_2 : K_1$  finden.

### Experimenteller Teil.

Der Direktion der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* haben wir für die freundliche Überlassung der Naphthylen-diamine auch an dieser Stelle bestens zu danken.

2,3-Diamino-naphthalin wurde viermal aus Wasser umkrystallisiert. Konstanter Smp.<sup>6)</sup> 195—196°.

1,8-Diamino-naphthalin. Die alkoholische Lösung wird einige Stunden mit Tierkohle unter Rückfluss gekocht, das Filtrat mit soviel heissem Wasser versetzt, dass in der Hitze eben noch Lösung eintritt, rasch gekühlt und die sich abscheidenden Nadeln noch dreimal aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Konstanter Smp. 65,5°.

1,5-Diamino-naphthalin wurde viermal aus viel Wasser umkrystallisiert. Konstanter Smp. 190°.

2,7-Diamino-naphthalin wurde ebenso gereinigt. Konstanter Smp. 158°.

2,6-Diamino-naphthalin wurde aus 2,6-Dioxy-naphthalin nach *M. Lange*<sup>7)</sup> dargestellt und viermal aus sehr viel Wasser umkrystallisiert. Konstanter Smp. 217°.

1,4-Naphthylen-diamin-monochlorhydrat-dihydrat wurde viermal aus einem Gemisch Wasser: konz. Salzsäure = 1 : 1 umkrystallisiert. Winzige, spitze, schneeweiße Nadelchen, die sich oberhalb 350° allmählich zersetzen.

HCl-Bestimmung: 1) Einwage 0,2381 g; zugefügt 25,00 cm<sup>3</sup> 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>; verbraucht: 14,55 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NH<sub>4</sub>CNS.

2) Einwage 0,0796 g; zugefügt 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>; verbraucht: 6,57 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NH<sub>4</sub>CNS.

<sup>1)</sup> A. **343**, 311, 336 (1905).

<sup>2)</sup> *R. Willstätter* und *E. Waser*, B. **44**, 3423, 3430 (1911); Vergl. aber auch *R. Willstätter* und *D. Hatt*, B. **45**, 1471, 1478 (1912); *R. Willstätter* und *V. L. King*, B. **46**, 527 (1913); *R. Willstätter* und *F. Seitz*, B. **56**, 1388, 1405 ff. (1923).

<sup>3)</sup> Vergl. *K. v. Auwers* und *A. Frühling*, A. **422**, 192 (1922).

<sup>4)</sup> A. **351**, 151 (1907).

<sup>5)</sup> *R. Kuhn*, *P. Jacob* und *M. Furter*, A. **455**, 254 (1927).

<sup>6)</sup> Alle Smp. unkorrigiert.

<sup>7)</sup> Ch. Z. **12**, 856 (1888).

Als Lösungsmittel für die oben beschriebenen Silbertitrationen diene 50-proz. Methylalkohol.

N-Bestimmung: Einwage 3,597 mg; bei  $t = 24^{\circ}$  und 720 mm  $0,402 \text{ cm}^3$  Stickstoff (korrigiert).

Ber. HCl 15,82                      N = 12,15%  
 Gef. „ 16,00; 15,73                „ = 12,17%

Sämtliche Messungen wurden in einem Gemisch gleicher Volumenteile Wasser und Methylalkohol ausgeführt. Was die Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration in diesem Lösungsmittel betrifft, verweisen wir auf Seite 14. Wie in den vorhergehenden Abhandlungen möchten wir auch hier zum Verständnis der folgenden Tabellen auf die experimentellen Teile unserer ersten und zweiten Abhandlung auf Seite 12 und Seite 33 verweisen. Alles was dort über die Messgenauigkeit, die zu den Messungen verwendeten Reagentien, und die Berechnung der Konstanten gesagt wurde, gilt auch hier. Sämtliche Messungen wurden wie dort auf 0,12 Mol Kaliumchlorid pro Liter reduziert.

Zur Berechnung der Konstanten vergleiche Gleichung (3) Seite 36 und Gleichung (5) Seite 36. Letztere Gleichung wurde jedoch in abgekürzter Form verwendet, so dass nach *R. Kuhn* und *F. Zumstein*<sup>1)</sup> gilt:

$$-\log K_2 = -\log a_{\text{H}} - \log \frac{b + [\text{H}]^+}{c - [\text{H}]^+} - \log \frac{f^+}{f^{++}}$$

Da wir auf einen konstanten Neutralsalzgehalt reduzieren, so ist wie auf Seite 36 auch hier der Quotient  $-\log \frac{f^+}{f^{++}} = 0,63$  eine konstante Grösse. Sämtliche Messungen wurden mit Wasserstoffelektroden ausgeführt.

**Tabelle 1.**

1. Dissoziationskonstante des 1,4-Diamino-naphthalins,  $t = 21^{\circ}$ .

- log  $K_1 = 5,54$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	-log $a_{\text{H}}$	+ log $a$	-log $K_1$
1	0,005607	0,003864	597	5,99	0,16	5,83
2	0,005607	0,003864	596	5,97	„	5,81
3	0,005607	0,003864	595	5,95	„	5,79
4	0,004486	0,003091	596	5,97	„	5,81
5	0,004486	0,003091	597	5,99	„	5,83
6	0,002804	0,001932	595	5,95	„	5,79
7	0,002804	0,001932	592	5,90	„	5,74
8	0,001402	0,000966	592	5,90	„	5,74
9	0,001402	0,000966	593	5,92	„	5,76

<sup>1)</sup> B. 59, 488 (1926), und zwar S. 490, Gleichung 10. In Übereinstimmung mit den Säure-Dissoziations-Konstanten, wird der Ausdruck

$$\frac{b + [\text{H}^+]}{c - [\text{H}^+]}$$

in den folgenden Tabellen mit R bezeichnet.

**Tabelle 2.**

1. Dissoziationskonstante des 2,3-Diamino-naphthalins,  $t = 21^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 3,54$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,00673	0,00597	469	3,79	0,07	3,72
2	0,00673	0,00597	469,5	3,80	0,07	3,73
3	0,00538	0,00478	471,5	3,83	0,08	3,75
4	0,00538	0,00478	473	3,86	0,08	3,78
5	0,003365	0,002985	470	3,81	0,09	3,72
6	0,003365	0,002985	470	3,81	0,09	3,72
7	0,00168	0,00149	474	3,88	0,13	3,75
8	0,001683	0,001493	475,5	3,90	0,12	3,78

**Tabelle 3.**

1. Dissoziationskonstante des 1,8-Diamino-naphthalins,  $t = 17^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 4,29$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,00802	0,00712	513	4,56	0,05	4,51
2	0,00802	0,00712	512	4,54	„	4,49
3	0,00642	0,00569	513	4,56	„	4,51
4	0,00642	0,00569	514	4,57	„	4,52
5	0,00401	0,00356	513	4,56	„	4,51
6	0,00401	0,00356	514	4,57	„	4,52
7	0,00401	0,00356	512	4,54	„	4,49
8	0,00200	0,00178	511,5	4,53	„	4,48
9	0,00200	0,00178	512	4,54	„	4,49
10	0,00200	0,00178	511	4,52	„	4,47

**Tabelle 4.**

1. Dissoziationskonstante des 1,5-Diamino-naphthalins,  $t = 20^\circ$ .  
 $-\log K_1 = 4,07$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,00690	0,00612	501,5	4,35	0,06	4,29
2	0,00690	0,00612	501	4,34	0,06	4,28
3	0,00552	0,00489	502	4,36	0,07	4,29
4	0,00552	0,00489	499,5	4,31	0,07	4,24
5	0,00345	0,00306	501	4,34	0,07	4,27
6	0,00345	0,00306	500	4,32	0,07	4,25
7	0,00173	0,00153	502	4,36	0,09	4,27
8	0,00173	0,00153	505,5	4,41	0,09	4,32



**Tabelle 5.**

2. Dissoziationskonstante des 1,5-Diamino-naphthalins,  $t = 19^{\circ}$ .

$-\log K_2 = 1,74.$

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,01132	0,00786	407	2,71	0,35	2,36
2	0,01132	0,00786	408	2,73	0,34	2,39
3	0,009056	0,00629	407	2,71	0,40	2,31
4	0,009056	0,00629	408	2,73	0,39	2,34
5	0,00566	0,00393	415	2,85	0,45	2,40
6	0,00566	0,00393	411	2,78	0,50	2,28
7	0,00283	0,00196	425	3,02	0,57	2,45
8	0,00283	0,00196	425	3,02	0,57	2,45
9	0,00283	0,00196	425	3,02	0,57	2,45
10	0,00283	0,00196	420	2,94	0,69	2,25

**Tabelle 6.**

1. Dissoziationskonstante des 2,6-Diamino-naphthalins,  $t = 20^{\circ}$ .

$-\log K_1 = 4,93.$

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,002273	0,002009	552	5,22	0,06	5,16
2	0,002273	0,002009	551	5,20	„	5,14
3	0,001818	0,001607	551	5,20	„	5,14
4	0,001818	0,001607	551	5,20	„	5,14
5	0,001818	0,001607	549	5,16	„	5,10
6	0,001136	0,001005	549	5,16	„	5,10
7	0,001136	0,001005	551	5,20	„	5,14
8	0,001136	0,001005	552	5,22	„	5,16
9	0,000895	0,000793	549	5,16	„	5,10

**Tabelle 7.**

2. Dissoziationskonstante des 2,6-Diamino-naphthalins,  $t = 21^{\circ}$ .

$-\log K_2 = 2,27.$

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,00496	0,00346	432,5	3,17	0,31	2,86
2	0,00496	0,00346	434,5	3,20	0,30	2,90
3	0,00347	0,00242	438	3,26	0,33	2,93
4	0,00347	0,00242	438	3,26	0,33	2,93
5	0,00248	0,00173	440	3,29	0,39	2,90
6	0,00248	0,00173	440	3,29	0,39	2,90
7	0,00124	0,000865	449	3,44	0,50	2,94
8	0,00124	0,000865	447	3,41	0,54	2,87

**Tabelle 8.**

1. Dissoziationskonstante des 2,7-Diamino-naphthalins,  $t = 18^\circ$ .

—  $\log K_1 = 4,55$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,004224	0,003746	527	4,80	0,06	4,74
2	0,004224	0,003746	527	4,80	0,06	4,74
3	0,002112	0,001873	529	4,84	0,06	4,78
4	0,002112	0,001873	530	4,85	0,06	4,79
5	0,001056	0,000937	528	4,82	0,06	4,76
6	0,001056	0,000937	526	4,78	0,07	4,71

**Tabelle 9.**

2. Dissoziationskonstante des 2,7-Diamino-naphthalins,  $t = 17^\circ$ .

—  $\log K_2 = 2,18$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,005812	0,004030	429	3,10	0,31	2,79
2	0,005812	0,004030	429	3,10	0,31	2,79
3	0,005812	0,004039	429	3,10	0,31	2,79
4	0,005812	0,004030	430	3,11	0,31	2,80
5	0,002906	0,002015	438	3,25	0,38	2,87
6	0,002906	0,002015	437,5	3,24	0,38	2,86
7	0,001453	0,001007	446	3,39	0,49	2,90
8	0,001453	0,001007	445	3,37	0,51	2,86

Die erste und zweite Dissoziationskonstante des 2,7-Diamino-naphthalins haben wir zum Vergleich auch mit Chinhydron gemessen. Dieses reagiert mit dem Amin ebenso wie es auf Seite 27 für die Chloraniline und das Anilin beschrieben wurde. Was dort über die Ablesung und Reproduzierbarkeit der Potentiale gesagt wurde, gilt auch hier.

**Tabelle 10.**

1. Dissoziationskonstante des 2,7-Diamino-naphthalins,  $t = 17^\circ$ .

—  $\log K_1 = 4,63$ .

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	Mittelwert $-\log a_H$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,004150	0,003680	182	4,93	0,06	4,87
2	0,004150	0,003680	183			
3	0,004150	0,003680	183			
4	0,004150	0,003680	183,5			
5	0,002075	0,001840	185	4,90	0,07	4,83
6	0,002075	0,001840	185			
7	0,002075	0,001840	185,5			
8	0,002075	0,001840	185			

**Tabelle 10** (Fortsetzung).

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	Mittelwert -log a <sub>H</sub>	+ log a	-log K <sub>1</sub> '
9	0,001038	0,000920	183	4,93	0,08	4,85
10	0,000519	0,000460	187			
11	0,000519	0,000460	183			
12	0,000519	0,000460	188	4,90	0,08	4,82
13	0,000519	0,000460	185			
14	0,000519	0,000460	185			
15	0,000208	0,000184	183			
16	0,000208	0,000184	182	4,95	0,10	4,85
17	0,000208	0,000184	182			

**Tabelle 11.**

2. Dissoziationskonstante des 2,7-Diamino-naphthalins,  $t = 17^{\circ}$ .  
-log K<sub>2</sub> = 2,33.

Nr.	[RNH <sub>2</sub> ]	[RNH <sub>3</sub> Cl]	E. M. K.	-log a <sub>H</sub>	+ log R	-log K <sub>2</sub> '
1	0,005812	0,004030	282	3,21	0,28	2,93
2	0,005812	0,004030	280	3,24	0,27	2,97
3	0,005812	0,004030	283	3,19	0,28	2,91
4	0,005812	0,004030	278	3,28	0,26	3,02
5	0,005812	0,004030	280	3,24	0,27	2,97

Zürich, Labor. für allgem. und analyt. Chemie der Eidg.  
Techn. Hochschule.

### Über konjugierte Doppelbindungen I. Synthese von Diphenyl-poly-enen<sup>1)</sup>

von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.

(14. X. 27.)

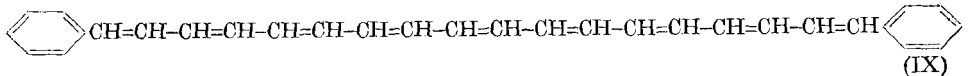
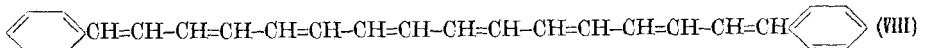
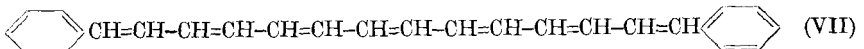
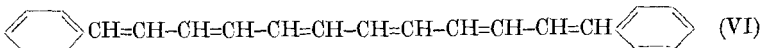
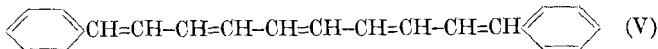
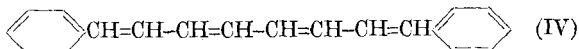
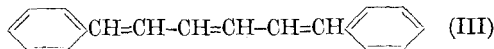
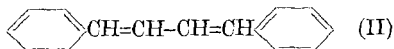
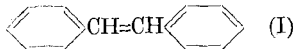
Es ist eine alte reizvolle Aufgabe der organischen Chemie, die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs zu benützen zum künstlichen Aufbau von Verbindungen, in deren Molekel sich eine bestimmte Baugruppe ununterbrochen wiederholt. Für die regelmässige lineare Verknüpfung von -CH<sub>2</sub>-gruppen hat die Natur in den Paraffinkohlenwasserstoffen dem Chemiker ein Vorbild geschaffen. Er hat dieses

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Versammlung südwest-deutscher Chemiedozenten in München am 22. April 1927.

Vorbild überflügelt und im Hexakontan<sup>1)</sup> 60 Methylengruppen aneinander gereiht. Auch für die cyclische Verknüpfungsmöglichkeit von  $-\text{CH}_2-$ gruppen, die in der Synthese des Cyclo-triakontans<sup>2)</sup> gipfelt, hat die Natur im 17-gliedrigen Zibeton und im Muscon dem Chemiker den Weg gewiesen.

Ohne unmittelbare Anregung aus der Erforschung von Naturprodukten sind die Poly-acetylen-dicarbonsäuren geschaffen worden, in denen die  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ gruppe bis zu viermal wiederkehrt<sup>3)</sup>. Durch lineare Verknüpfung von Benzolkernen ist man bis zur sechsfachen Wiederholung der Baugruppe  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  im Sexiphenyl<sup>4)</sup> gelangt.

In dieser und den folgenden Abhandlungen berichten wir über Verbindungen, die eine grössere Zahl von Methingruppen in direkter Verknüpfung enthalten und so Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  darstellen. Die Polymerisations-freudigkeit derartiger Gebilde schien der Synthese enge Grenzen aufzuzwingen. Es ist aber durch Besetzung der endständigen Valenzen mit Phenylresten gelungen, das Polymerisationsbestreben ganz zurückzudrängen und die Synthese der nachstehenden homologen Diphenylpoly-ene bis zum Diphenyl-hexadeca-octaen mit 16 Methingruppen zu verwirklichen.



<sup>1)</sup> C. Hell und C. Hägele, B. **22**, 502 (1899).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, Vortrag auf der 108. Jahresversammlung der Schweiz. Naturf. Ges., Basel, 3. September 1927.

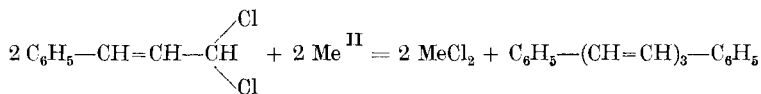
<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, B. **18**, 2269 (1885).

<sup>4)</sup> R. Pummerer und K. Bittner, B. **57**, 84 (1924).

Die Anfangsglieder der Reihe, Stilben (I) und Diphenyl-butadien (II), sind schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Das Diphenyl-hexatrien (III) ist von *C. W. Knell*<sup>1)</sup> im Laboratorium *J. Thiele*'s entdeckt worden. Er erhielt den gelben Kohlenwasserstoff durch Erhitzen von phenyl-isocrotonsaurem Natrium mit Essigsäure-anhydrid und Zimtaldehyd. Aber das Ziel seiner Untersuchung, die *Thiele*'sche Theorie am Additionsverhalten des Triens zu prüfen, wurde nicht erreicht, da als Ergebnis von 15—20 Kondensationen mit je 30 g phenyl-isocrotonsaurem Natrium nur etwa 0,5 g reiner Kohlenwasserstoff erhalten wurde. Später hat *Ida Smedley*<sup>2)</sup> das Verfahren *Knell*'s verbessert und die Molekular-refraktion des Diphenyl-hexatriens in Chloroformlösung bestimmt. Das Diphenyl-octa-tetraen hat erstmals *L. Batt*<sup>3)</sup> beschrieben, der auf Anregung von *R. Fittig* die Kondensation von Zimtaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid untersuchte. Die höheren Diphenyl-poly-ene waren unbekannt.

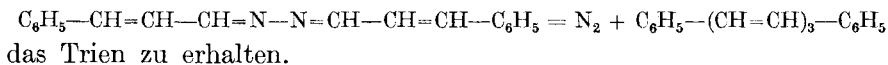
### 1,6-Diphenyl-hexa-trien (III).

Um das 1,6-Diphenyl-hexatrien in grösserer Menge zu gewinnen, haben wir uns bemüht, die Phenyl-isocrotonsäure durch den leichter zugänglichen Zimtaldehyd zu ersetzen, um beide Hälften des Triens aus diesem aufzubauen. Einen Versuch in dieser Richtung hat schon *I. Smedley*<sup>2)</sup> unternommen, die durch Halogenabspaltung aus Cinnamalchlorid den Kohlenwasserstoff zu erhalten hoffte.



Sie erhielt aber das gewünschte Trien nicht. Unsere Versuche, die Reaktion dennoch zu erzwingen, haben ergeben, dass bei Anwendung von Zinkstaub, nicht aber von Naturkupfer C, in alkoholischer Lösung die Halogenabspaltung in obigem Sinne verläuft. Die Ausbeuten an Diphenyl-hexatrien sind aber äusserst gering.

Ganz ergebnislos blieben unsere Bemühungen, die ergiebige Stilbensynthese von *Th. Curtius*<sup>4)</sup>, die in der Stickstoffabspaltung aus Benzalazin besteht, auf das Cinnamalazin zu übertragen, um nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Über Diphenyl-hexatrien- $\gamma$ -carbonsäure und ihre Derivate, Diss. Univ. München 1902.

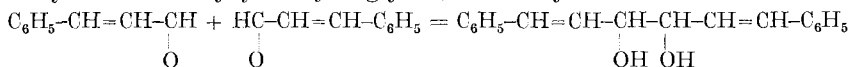
<sup>2)</sup> Soc. **93**, 372, (1908).

<sup>3)</sup> Über die Einwirkung von Zimtaldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid. Diss. Univ. Strassburg 1901; *R. Fittig* und *L. Batt*, A. **331**, 152 (1904), und zwar 160 ff.

<sup>4)</sup> *Th. Curtius* und *R. Jay*, J. pr. [2] **39**, 27 (1889).

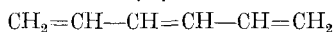
Nach dem Vorbilde der Stilben-synthese von *C. Hell*<sup>1)</sup>, der Benzylmagnesiumchlorid mit Benzaldehyd umsetzte, sollte aus Cinnamylmagnesiumbromid und Zimtaldehyd und durch Wasserabspaltung aus dem entstehenden Carbinol Diphenyl-hexatrien entstehen können. Aber die *Grignard*'sche Verbindung reagiert, wie wir fanden, nicht mit der Aldehydgruppe, sondern mit dem der Phenyl-gruppe benachbarten Kohlenstoffatom und bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol) in einer Ausbeute von etwa 10% der Theorie erhalten. Diese sonderbare Reaktion wird verständlich durch Erfahrungen, die über die Umsetzung des Cinnamyl-magnesiumbromids mit einer zweiten gleichartigen Molekel vorliegen. Schon bei der Darstellung der *Grignard*-Verbindung des Cinnamyl-bromids findet eine Vereinigung zweier Molekeln in Nachbarstellung zu einem der Phenylreste statt<sup>2)</sup> und man gelangt zum 1,4-Diphenyl-1-äthyl-buten-3. Das Auftreten von Terphenyl bei der von uns durchgeführten Umsetzung steht wohl auch in Beziehung zur grossen Bildungstendenz dieses Kohlenwasserstoffes und erinnert an die beachtenswerte Synthese des Oxy-terphenyls, die *F. Fichter*<sup>3)</sup> entdeckt hat.

Die beste Methode zur linearen Verknüpfung von zwei Zimtaldehyd-molekeln, die wir kennen, besteht in der Reduktion von Zimtaldehyd zum Distyryl-äthylenglykol, dem Hydrocinnamoin:



Wir gewinnen diesen Körper nach Ausarbeitung der Vorschrift von *J. Thiele*<sup>4)</sup> in einer Ausbeute von 20%. Aus 2 kg Zimtaldehyd<sup>5)</sup>, die man in 4 Portionen mit verkupferten Zinkstaub reduziert, lassen sich bei geeigneter Extraktion der Zinkniederschläge mit wenig Alkohol unter Benützung der anfallenden Mutterlaugen im Laufe eines Tages 400 g reines Hydrocinnamoin gewinnen.

Die Entfernung der beiden Hydroxylgruppen aus dem Distyryl-äthylenglykol musste zum Diphenyl-hexatrien führen. Es lag nahe, sich dabei an *P. van Romburgh* und *W. van Dorssen*<sup>6)</sup> zu halten, die aus Divinyl-äthylenglykol durch Erhitzen mit 99-proz. Ameisensäure über das Mono-formiat zum 1,3,5-Hexatrien



<sup>1)</sup> B. **37**, 453 (1904); *J. Meisenheimer* und *F. Heim*, A. **355**, 269 (1907).

<sup>2)</sup> *H. Rupe* und *J. Bürgin*, B. **43**, 172 (1910); *J. v. Braun* und *Z. Köhler*, B. **51**, 79 (1918); *H. Gilman* und *St. A. Harris*, Am. Soc. **49**, 1825 (1927). Vergleiche auch unsere III. Mitteilung Helv. **11**, S. 123.

<sup>3)</sup> *F. Fichter* und *E. Grether*, B. **36**, 1407 (1903).

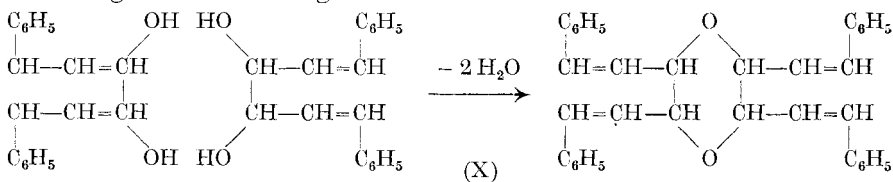
<sup>4)</sup> B. **32**, 1296 (1899); *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, B. **60**, 432 (1927).

<sup>5)</sup> Herrn Prof. Dr. *A. Kaufmann*, Direktor der „Allondon“ S. A. Genf, sind wir für die freundliche Überlassung grösserer Mengen von Zimtaldehyd, Zimtalkohol und Phenyl-propylalkohol sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>6)</sup> Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam **8**, 541 und 565 (1905); **9**, 111 (1906); **16**, 1090 (1914); Soc. **91**, 130, 722 (1906).

gelangten, dem höchsten bisher dargestellten Vertreter aus der Reihe der unsubstituierten Poly-ene.

Den Versuch, das Verfahren von *van Romburgh* und *van Dorssen* auf das Hydrocinnamoin zu übertragen, unternahm schon *Ida Smedley*, doch erhielt sie nur harzige Produkte. Das ist bei der grossen Säureempfindlichkeit des Hydrocinnamoins nicht verwunderlich. Lässt man aber unter gelinden Bedingungen (40°) Ameisensäure einwirken, so gelingt es, in guter Ausbeute ein schön krystallisierendes, farbloses Reaktionsprodukt zu erhalten. Der elementaren Zusammensetzung nach ist es weder Formylverbindung noch Reduktionsprodukt, sondern ein Anhydrokörper, entstanden durch Abspaltung von einem Mol Wasser aus einem Mol Hydrocinnamoin. Die Wasserabspaltung hätte zu einem Distyryl-äthylenoxyd oder zu einem 3-Oxy-1,6-diphenylhexatrien führen können. Die erhaltene Verbindung ist aber dimolekular und enthält nach *Zerevitinoff* keine aktiven Wasserstoffatome. Es liegt offenbar ein Tetrastyryl-diäthylen-dioxyd (X) vor, das sich nach folgender Gleichung bildet:



Während also Ameisensäure nur wasserabspaltend, aber nicht reduzierend wirkt, lassen sich die OH-gruppen des Hydrocinnamoins durch Titantrichlorid entfernen. Die Reaktion ist in Parallele zu setzen mit der Umwandlung von Carbonium- und Oxonium-verbindungen in freie Radikale, die *J. B. Conant*<sup>1)</sup> mit Vanado- und Chromchlorid erreicht hat. Wegen der geringen Ausbeuten kommt allerdings auch dieses Verfahren für die Darstellung des Diphenyl-hexatriens noch nicht in Betracht.

In befriedigender, ja theoretischer Ausbeute wurde das Trien aus Hydrocinnamoin erst erhalten, als wir die Hydroxylgruppen durch Halogen ersetzten. Das recht unbeständige Hexatrien-dibromid konnten wir nach sehr zahlreichen Versuchen durch Umsetzung des Glykols mit Phosphortribromid in Äther schön krystallisiert in einer Ausbeute von zwei Drittel der berechneten Menge gewinnen. Die beiden sehr beweglichen Bromatome lassen sich durch Metalle entfernen, wobei aber vom Trien nur 50% der Theorie erhalten werden. Der Rest verharzt. Die Nebenreaktionen, die durch die Empfindlichkeit des Dibromids bedingt werden, konnten wir verhindern, durch Überführung des Dibromids in Hexabromid und anschließende Abspaltung der 6 Brom-

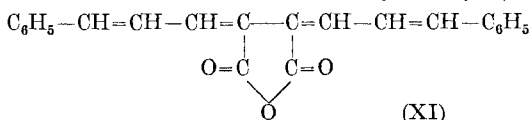
<sup>1)</sup> *J. B. Conant* und *A. W. Sloan*, *Am. Soc.* **45**, 2466 (1923); **47**, 572 (1925); *J. B. Conant*, *L. F. Small* und *B. S. Taylor*, *Am. Soc.* **47**, 1959 (1925); *K. Ziegler*, *F. A. Fries* und *F. Sälzer*, *A.* **448**, 249 (1926).

atome mit Zinkstaub, wobei sich das Trien in quantitativer Ausbeute bildet. Lässt man Phosphortribromid nicht in Äther, sondern in Chloroform auf Hydrocinnamoin einwirken, so spaltet das primär entstehende Hexatrien-dibromid aus noch unbekanntem Gründen teilweise direkt Brom ab und liefert den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Allgemein lässt sich sagen, dass bei fast allen Reaktionen, die mit dem Dibromid durchgeführt wurden, in grösserer oder geringerer Menge Diphenylhexatrien auftrat. Noch unbeständiger als das Dibromid ist das Dijodid des Triens. Es liess sich nicht isolieren, da schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Jod abgespalten wird. Aus dem Dibromid kann man mit Kaliumjodid in Aceton Diphenylhexatrien quantitativ gewinnen. Es ist aber gar nicht notwendig, für diese glatteste aller bisher angeführten Darstellungsweisen vom Diphenylhexatrien-dibromid auszugehen: mit Phosphordijodid gelingt es, das Hydrocinnamoin in einem Schritte in Diphenylhexatrien überzuführen. Die Reaktion geht in ätherischer Suspension bei Zimmertemperatur im Laufe von wenigen Minuten von statten und liefert den Kohlenwasserstoff in berechneter Ausbeute. Aus 1 kg Zimtaldehyd lassen sich so 160 g reines Diphenylhexatrien gewinnen.

Phosphordijodid vermag auch noch andere Glykole, z. B. Hydrobenzoin, in die zugehörigen Äthylenkörper (Stilben) zu verwandeln.

#### 1,8-Diphenyl-octatetraen (IV).

Die Kondensation von bernsteinsaurem Natrium mit Zimtaldehyd und Essigsäure-anhydrid wurde unter weitgehender Abänderung der von *L. Batt*<sup>1)</sup> gewählten Bedingungen in über 100 Versuchen studiert. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff schwankten auch bei Einhaltung anscheinend genau gleicher Bedingungen sehr stark und betrug 0,02—2%. Die Ursache erblicken wir in der Inhomogenität des Reaktionsgemisches, in dem das Natriumsuccinat unlöslich ist. Nach *L. Batt* sollte bei Temperaturen unter 100° die Bildung von Diphenyl-octatetraen in den Vordergrund treten, über 100° an seiner Stelle das tiefrote Diphenyl-octatetraen-dicarbonsäure-anhydrid (XI) entstehen.



Wir fanden umgekehrt, dass nur bei tiefen Temperaturen Dicarbonsäure-anhydrid entsteht, bei 130° und darüber aber nur Diphenyl-octatetraen. Bei der Kondensation von Bernsteinsäure mit Zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin<sup>2)</sup> fand starke Verharzung statt und es liess sich weder Tetraen noch das Dicarbonsäure-anhydrid isolieren.

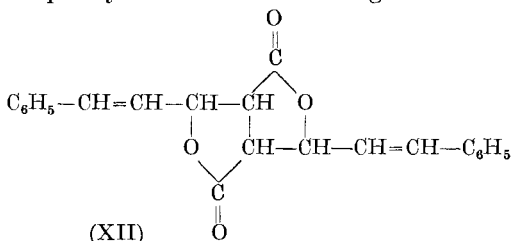
<sup>1)</sup> A. 331, 160 (1904).

<sup>2)</sup> Vergleiche die Stilben-synthese von *P. Pfeiffer* und *S. Sergiewskaja*, B. 44, 1107 (1911).



Endlich führte die Umsetzung von Bernsteinsäure mit Zimtaldehyd in Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Metalloxyden zum Ziele. Zinkoxyd, Kupferoxyd, Mangan(II)oxyd, Quecksilberoxyd, Cer(III)-oxyd, Calciumoxyd, Uran(IV)oxyd und Thoroxyd erwiesen sich als wirkungslos, aber mit Bariumoxyd und mit Wismutoxyd wurden durchschnittlich schon bessere Ausbeuten als mit dem Natriumsalz erzielt. Die angeführten Metalloxyde haben alle den Nachteil, sich im Reaktionsgemisch nicht oder nur ganz wenig aufzulösen. Setzt man aber Bleiglätte zu, so entsteht eine klare Lösung, aus der bei mehrstündigem Kochen das Diphenyl-octatetraen in einer Ausbeute von 16% der Theorie auskrystallisiert. Wendet man einen Überschuss von Zimtaldehyd an, so lässt sich die Ausbeute auf 33% der Theorie (ber. auf Bernsteinsäure) erhöhen. Wird mehr als ein Mol Bleioxyd angewandt, so steigt die Ausbeute nur noch wenig. Mit  $\frac{1}{4}$  Mol Bleioxyd wird noch die halbe Menge erhalten. Wenn man das Blei in Form von Bleisuccinat in die Reaktion einführt, so entsteht ebenfalls eine klare Lösung, es wird aber nur halb so viel Tetraen gebildet wie bei Verwendung von Bernsteinsäure und Bleioxyd. Der Unterschied zwischen den beiden Ansätzen besteht nur darin, dass bei Verwendung von Bernsteinsäure und Bleioxyd ein Mol Wasser gebildet wird, welches die entsprechende Menge Essigsäure-anhydrid in Essigsäure verwandelt. In der Tat: wird bernsteinsaures Blei in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid mit Zimtaldehyd kondensiert, so erhält man wieder die guten Ausbeuten, wie sie mit Bernsteinsäure und Bleioxyd erhalten werden. Im vorliegenden Falle ist also ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäure-anhydrid als Kondensationsmittel dem Essigsäure-anhydrid allein überlegen.

Für die Frage nach dem Bildungsmechanismus des Tetraens ist die Feststellung beachtenswert, dass sich die Bernsteinsäure nicht durch ihren Diäthyl-ester ersetzen liess, wohl aber der Zimtaldehyd durch sein Diacetat. Auf Grund der ausgedehnten Untersuchungen, die *R. Fittig*<sup>1)</sup> über die Kondensation von Aldehyden mit Methylengruppen enthaltenden Carbonsäuren und deren Salzen angestellt hat, halten wir es für möglich, dass primär eine Paraconsäure der untenstehenden Formel (XII) entsteht, aus der durch Abspaltung von 2 Molen Kohlendioxyd das 1,8-Diphenyl-octatetraen hervorgeht.



<sup>1)</sup> A. **255**, 1—142 und 257—293 (1889); A. **331**, 151 (1904).

Man kann allerdings auch aus Diphenyl-octatetraen-dicarbonssäure-anhydrid durch Erhitzen mit Bleioxyd und Essigsäure-anhydrid das Tetraen erhalten.

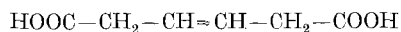
Die Sonderstellung des Bleioxyds wird verständlich durch die Beobachtung, dass schon Zimtaldehyd allein mit Bleioxyd reagiert unter Bildung einer Verbindung, die zwar isoliert, aber nicht in kristallinem Zustande gewonnen werden konnte. Sie ist, wie wir vermuten, den viel untersuchten Bleiverbindungen des Formaldehydes<sup>1)</sup> an die Seite zu stellen und scheint für die Kondensation des Zimtaldehydes ähnliche Bedeutung zu besitzen, wie jene für die Kondensation von Formaldehyd zu Biosen und Tetrosen, bei der nach *R. Willstätter*<sup>2)</sup> Bleioxyd und andere Bleiverbindungen eine bevorzugte Rolle spielen.

Das Octatetraen ist heute von allen höheren Diphenyl-poly-enen am leichtesten zugänglich. Aus 1 kg Bernsteinsäure stellen wir mit überschüssigem Zimtaldehyd 700 g Diphenyl-octatetraen dar. Wird die nicht in Reaktion getretene Bernsteinsäure, die aus den Mutterlaugen als Bleisuccinat auskristallisiert, abermals verwendet, so steigt die Ausbeute auf über 1 kg.

Die Bleioxydmethode haben wir mit gutem Erfolg auf die Kondensation von Phenylessigsäure mit Zimtaldehyd übertragen und dadurch die Ausbeuten an Diphenyl-butadien (II) gegenüber *J. Thiele*<sup>3)</sup> nahezu verdoppeln können. Die Bleioxydmethode ist es auch, die den Weg zur Synthese der höheren Diphenyl-poly-ene freigelegt hat.

### 1,10-Diphenyl-deca-pentaen.

Hat die Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure zum Octatetraen geführt, so musste die Kondensation mit Dihydromuconsäure



zum Decapentaen führen. Die erforderliche Dihydromuconsäure wurde ausgehend von Schleimsäure über die Dichlor-muconsäure nach *A. von Baeyer*<sup>4)</sup> bereitet. Wir haben das Verfahren soweit ausgestaltet, dass sich in einem Ansatz 300 g Schleimsäure verarbeiten lassen und 56 g reine Dihydromuconsäure (27% der Theorie berechnet auf Schleimsäure) erhältlich sind. Bei der Kondensation der Säure mit Zimtaldehyd und Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Bleioxyd entsteht der gewünschte Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an Decapentaen (7% der Theorie) ist, der grösseren Zersetzlichkeit der Dihydromuconsäure entsprechend, geringer als beim Diphenyl-octatetraen.

<sup>1)</sup> *Hans Franzen*, Verfahren zur Darstellung von Metallverbindungen des Formaldehydes. D.R.P. 120, 277 437; *H. Franzen* und *L. Hauck*, J. pr. [2] **91**, 261 (1915).

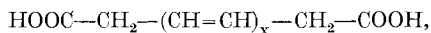
<sup>2)</sup> Dissertationen von *E. Loewe* (1923), *Schönbach* (1924) und *H. Lampe* (1926), Univ. München.

<sup>3)</sup> *J. Thiele* und *K. Schleussner*, A. **306**, 197 (1899); *E. Looft*, B. **27**, 1538 (1894).

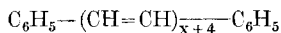
<sup>4)</sup> *H. Rupe*, A. **256**, 1 (1890); *F. Bode*, A. **132**, 95 (1864).

1,12-Diphenyl-dodeca-hexaen und die höheren Homologen.

Polyen-di-essigsäuren



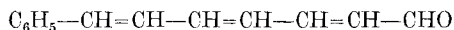
die durch Umsetzung mit Zimtaldehyd zur Synthese der Kohlenwasserstoffe



geeignet wären, kennt man nicht. Hingegen sind die Phenyl-polyenale verhältnismässig leicht zugänglich. *D. Vorländer*<sup>1)</sup> hat im Jahre 1925 über das 5-Phenyl-pentadien-al

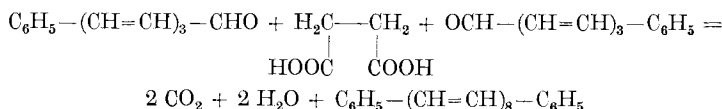


und das 7-Phenyl-heptatrien-al



berichtet, die er durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd erhielt. Beide Verbindungen sind schon früher von *G. Engelberg*<sup>2)</sup> auf demselben Wege erhalten worden. *Engelberg* hatte im Gegensatz zu *Vorländer* das orangegelbe Trienal krystallisiert (Smp. 96°) in Händen. Unser bestes Präparat schmolz bei 94°. Es ist unbekannt, ob die flüssigen Trienal-fractionen, mit denen die folgenden Synthesen durchgeführt wurden, Verunreinigungen enthalten oder ob cis-trans-Isomere bzw. Gemische solcher vorliegen. Nach *Engelberg* ist die Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen, denen wir im wesentlichen folgten, nach einigen Stunden beendet, während *Vorländer* eine Woche lang kondensierte.

Die nach der Bleioxydmethode durchgeführte Umsetzung von Bernsteinsäure mit Phenyl-pentadien-al verläuft sehr rasch und es krystallisiert schon in der Hitze 1,12-Diphenyl-dodeca-hexaen (VI) aus. Ersetzt man die Bernsteinsäure durch Dihydromuconsäure, so wird 1,14-Diphenyl-tetradeca-heptaen (VII) erhalten. Phenyl-heptatrien-al liefern nach derselben Methode 1,16-Diphenyl-hexadeca-octaen (VIII) gemäss der Gleichung:



Das erhaltene Hexadeca-octaen enthält sehr wahrscheinlich noch Homologe, die sich durch Lösungsmittel nur äusserst schwer entfernen lassen. Der reine Kohlenwasserstoff wird nur aus ganz reinem Trienal erhältlich sein. Das 1,18-Diphenyl-octadeca-nonaen (IX) aus Dihydromuconsäure und 7-Phenyl-heptatrien-al ist noch nicht erhalten worden.

1) *D. Vorländer, E. Fischer und K. Kunze, B. 58, 1284 (1925).*

2) Über Benzyliden-crotonaldehyd, Diss. Univ. Berlin 1914.

Hier erreicht die Synthese der Diphenyl-poly-ene vorläufig ihr Ende, das aber nicht durch die Eigenschaften der Poly-ene als solcher bedingt wird, sondern durch die Zersetzlichkeit der Verbindungen, die wir zu ihrer Synthese benötigen.

*Die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.*

Die Diphenyl-poly-ene sind, wie schon erwähnt wurde, sehr beständig und zeigen keine Tendenz zu polymerisieren. Die niederen Glieder einschliesslich des Octatetraens sind unzersetzt schmelzbar, bei den höheren, deren Schmelzpunkt schon über 250° liegt, findet beim Schmelzen Zersetzung statt. Bei 230° treten aber auch bei längerem Erwärmen noch keine Veränderungen ein. Das Hexatrien und das Octatetraen lassen sich in Glühröhrchen unzersetzt destillieren, bei Anwendung grösserer Mengen finden aber unter Atmosphärendruck tiefgreifende Veränderungen statt. Im Gegensatz zu dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Di-biphenylen-butadien zeigen die Diphenyl-polyene nicht die Fähigkeit zu sublimieren.

Von den höheren Poly-enen sind in sehr grosser Zahl cis-trans-isomere Formen theoretisch möglich, vom Diphenyl-hexatrien z. B. deren 6, nämlich:

cis-cis-cis	cis-trans-cis	trans-trans-cis
cis-cis-trans	trans-cis-trans	trans-trans-trans

Obwohl das Diphenyl-hexatrien auf 10 verschiedenen Wegen erhalten wurde, fiel uns aber stets nur ein und dieselbe Verbindung vom Smp. 200° in die Hände.

Die Anzahl  $N$  der cis-trans-Isomeren eines symmetrischen Kohlenwasserstoffs mit  $n$  Doppelbindungen beträgt nach einer Variationsrechnung, für deren Durchführung wir Herrn Dr. *H. Albrecht* zu Dank verpflichtet sind:

$$1) \quad N = 2^{n-1} + 2^{p-1},$$

worin bei geradem  $n$  die Beziehung  $n=2p$ , bei ungeradem  $n$  die Gleichung  $n=2p-1$  gilt.

In Tabelle I ist für die einzelnen Diphenyl-poly-ene die Anzahl der möglichen Isomeren, die sich nach 1) ergibt, verzeichnet. Beim Stilben<sup>1)</sup> und beim Diphenyl-butadien<sup>2)</sup> sind alle Stereoisomeren (2 bzw. 3) bekannt, von den höheren aber jeweils nur ein Vertreter. Ein von *F. Fichter* und *S. Hirsch*<sup>3)</sup> beschriebenes farbloses 1,8-Diphenyl-octatetraen vom Smp. 124°, das uns Prof. *F. Fichter* zum Zwecke des Vergleichs freundlichst überliess, hat sich nach Mischsmp. und Kristallform als Stilben erwiesen. Das Auftreten von Stilben, dessen elementare Zusammensetzung mit der des Octatetraens sehr nahe über-

<sup>1)</sup> *J. Wislicenus*, Verh. kgl. sächs. Akad. Wissensch. Math. phys. Kl. **52**, 117 (1900).

<sup>2)</sup> *F. Straus*, A. **342**, 190 (1905).

<sup>3)</sup> B. **34**, 2190 (1901).



Tabelle I.

Eigenschaften der Diphenyl-poly-one.

Nr.	Name	Formel	Zahl der möglichen Isomeren	Smpt. <sup>1)</sup> (Korr.)	Sdp. (720 mm)	Farbe	Fluorescenz.	Farbe in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Farbe der Trinitro- benzol- verbindung	Kanten- winkel der Kry- stalle <sup>7)</sup>
I	1,2-Diphenyl-äthylen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	124° <sup>2)</sup>	305° <sup>2)</sup>	weiss	bläulich	keine	chromgelb	108°
II	1,4-Diphenyl-buta-dien . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	152,5° <sup>3)</sup>	350° <sup>3)</sup>	gelbstichig <sup>4)</sup>	blau-violett <sup>4)</sup>	keine	hellbraun	76°
III	1,6-Diphenyl-hexa-trien . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	200°	Zers.	hell-grün- gelb <sup>5)</sup>	blau <sup>5)</sup>	gelb-orange	rot	60°
IV	1,8-Diphenyl-octa-tetraen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10	232°	„	grünstichig chromgelb	grün <sup>6)</sup>	rot	braun-rot (Schmelze)	55°
V	1,10-Diphenyl-deca-pentaen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20	253°	„	orange	—	rot-violett	—	—
VI	1,12-Diphenyl-dodeca-hexaen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36	267°	„	braunorange	—	preussisch blau	—	—
VII	1,14-Diphenyl-tetradeca-heptaen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	279°	„	kupferbronce	—	blaugrün	—	—
VIII	1,16-Diphenyl-hexadeca-octaen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH=CH) <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	136	285°	„	blautichig kupferrot	—	blaugrün	—	—

1) Alle Schmelzpunkte sind mit abgekürzten Normalthermometern nach E. Berl und A. Kullmann, B. 60, 811 (1927) bestimmt.  
 2) Trans-Form.  
 3) Trans-trans-Form.

4) In dicker Schicht, in dünner Schicht und im auffallenden Licht wird die Eigenfarbe durch die stark blau-violette Fluorescenz der Krystalle überdeckt.

5) Die grünstichige Farbe der Krystalle wird vermutlich durch die blaue Fluorescenz bedingt, die aber erst in verd. Lösungen deutlich erkennbar ist, wenn die gelbe Eigenfarbe des Triens zurücktritt.

6) Krystalle nur schwach, Pyridinlösungen in starkem Lichtkegel intensiv.

7) Die Kohlenwasserstoffe scheinen alle rhombisch zu kristallisieren.

Die Farbe der Kohlenwasserstoffe vertieft sich mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen regelmässig<sup>1)</sup>. Vollkommen farblos ist nur das Anfangsglied der Reihe, das Stilben. Das Diphenyl-butadien, welches in der Literatur<sup>2)</sup> als rein weiss beschrieben wird, ist auch in ganz reinem Zustand nach mehr als 10-maliger Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in dicker Schicht deutlich gelbstichig gefärbt, in dünner Schicht und im reflektierten Licht wird aber die Eigenfarbe durch die starke blau-violette Fluorescenz der Krystalle überdeckt. Auch bei den höheren Homologen ist der lebhaftere Oberflächenglanz bei Beurteilung der Farbe sehr zu berücksichtigen. Das Hexatrien ist schwach grünstichig gelb gefärbt, das Octatetraen leuchtend chromgelb und von hier an vertieft sich die Farbe schrittweise bis zum Hexadeca-octaen, das blaustichig kupferrot erscheint. Das Trien ist in Acetonlösung noch beinahe farblos. Das Tetraen ist im gleichen Lösungsmittel schon kräftig gelb gefärbt. Das Diphenyl-tetra-deca-heptaen erscheint trotz seiner geringen Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln intensiv rot.

Die Krystalle von Diphenyl-butadien zeigen auch in reinster Form<sup>3)</sup> im auffallenden Lichte eine starke blauviolette Fluorescenz. Sehr verdünnte Lösungen von Diphenyl-hexatrien fluorescieren deutlich blau, diejenigen von Tetraen im Lichtkegel einer starken Lichtquelle grün.

Das Diphenyl-tetradeca-heptaen zeigt in Pyridinlösung bei  $469 \mu\mu$  ein recht scharfes Absorptionsband. Die kontinuierliche Absorption setzt bei  $453 \mu\mu$  ein.

Versuche, aus dem Diphenyl-octatetraen durch Belichtung ein Isomeres zu gewinnen, misslangen. *R. Stoermer*<sup>4)</sup> gelang es durch acht-tägiges Belichten mit ultravioletten Strahlen, Stilben in das labile Iso-stilben überzuführen, und *F. Straus*<sup>5)</sup> konnte die beiden labilen Diphenyl-butadiene (cis-cis und cis-trans) durch Belichten in das stabile trans-trans-Diphenyl-butadien umlagern. *H. Stobbe*<sup>6)</sup> beobachtete nach dreimonatlicher Belichtung des gelben, bei  $232^{\circ}$  schmelzenden Diphenyl-octatetraens die Bildung von braunen Harzen, in welche weisse Tafel-

---

<sup>1)</sup> Beziehungen zwischen Farbe und Zahl der Methingruppen sind an komplizierteren Verbindungen vor allem von *W. König* und seinen Mitarbeitern systematisch verfolgt worden. Vergl. z. B. *W. König*, B. **58**, 2559 (1925); *Z. angew. Ch.* **38**, 743 (1925); *J. pr.* [2] **112**, 1 (1926). „Über den Begriff der Polymethinfarbstoffe und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie.“

<sup>2)</sup> *J. Thiele* und *K. Schleussner*, A. **306**, 199 (1899).

<sup>3)</sup> Reines Terphenyl zeigt keine Fluorescenz, *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, B. **60**, 432 (1927).

<sup>4)</sup> *R. Stoermer*, B. **42**, 4871 (1909).

<sup>5)</sup> A. **342**, 239 (1905).

<sup>6)</sup> B. **42**, 567 (1909).

chen eingebettet waren, die er als identisch mit dem von *F. Fichter* und *S. Hirsch*<sup>1)</sup> beschriebenen, bei 124° schmelzenden Diphenyl-octatetraen ansprach. Nachdem die Nichtexistenz eines bei 124° schmelzenden farblosen Isomeren des Diphenyl-octatetraens (siehe Seite 96) erwiesen ist, erscheint es sehr zweifelhaft, dass die von *Stobbe* beobachteten weissen Krystalle ein isomeres Diphenyl-octatetraen darstellen. Nach Versuchen von *W. Ernst*<sup>2)</sup> war das gelbe Diphenyl-octatetraen nach 10-tägiger Belichtung mit der Quarzlampe (2000 Kerzen) in Quarzgefässen unter Kohlendioxydatmosphäre noch völlig unverändert.

Das dunkelrote Diphenyl-octatetraen-dicarbonsäure-anhydrid (XI, Smp. 219°) geht am Tageslicht langsam in eine bei 180° schmelzende hellbraune Substanz über. Es gehört zur Klasse der Fulgide, in der schon zahlreiche Umlagerungen durch Licht beobachtet sind (*H. Stobbe*<sup>3)</sup>).

Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe ist von *C. Bühner*<sup>4)</sup> in Benzol, Chloroform und Essigester bei Zimmertemperatur bestimmt worden. (Tabelle II und Fig. 2.)

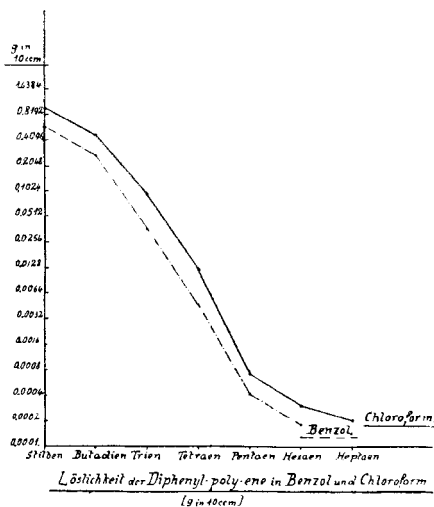


Fig. 2.

1) *F. Fichter* und *S. Hirsch*, B. **34**, 2189 (1901).

2) Umlagerung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Licht. Diplomarbeit E. T. H. Zürich, Mai 1927.

3) A. **349**, 333 (1906); A. **380**, 1 (1911); B. **55**, 3577 (1922).

4) Über Anlagerungen von Nitrokörpern an die Kohlenwasserstoffe der Diphenylpolyenreihe. Diplomarbeit E. T. H. Zürich, Juni 1927.



Tabelle II.

Löslichkeit der Diphenyl-poly-ene in g pro Liter (19°).

	Benzol	Chloroform
Stilben . . . . .	102,12	153,2
Butadien . . . . .	66,15	97,8
Trien . . . . .	8,60	21,4
Tetraen . . . . .	1,20	2,95
Pentaen . . . . .	0,125	0,20
Hexaen . . . . .	0,06	0,09
Heptaen . . . . .	—	0,07

Es ist bemerkenswert, dass die Abnahme der molaren Löslichkeit pro Doppelbindung nicht konstant ist, dass vielmehr die Unterschiede zwischen aufeinander folgenden Gliedern bei den Kohlenwasserstoffen mit 2—5 Doppelbindungen maximal sind (Fig. 3).

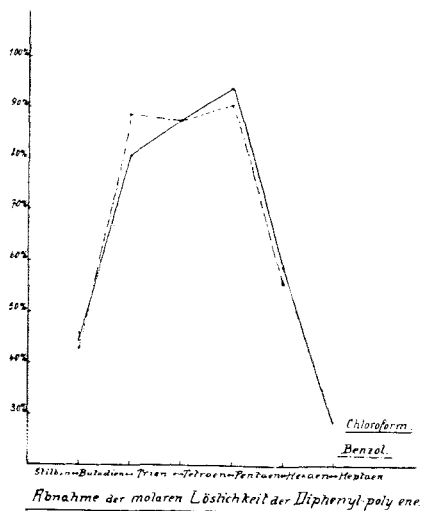


Fig. 3.

Sehr eigenartig ist das Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen Permanganat. Schon *C. W. Knell* hat beobachtet, dass das Hexatrien eine sodaalkalische Lösung von Kaliumpermanganat kaum entfärbt. *G. Balse*<sup>1)</sup> hat die Geschwindigkeit der Oxydation der Diphenyl-poly-ene einschliesslich des Diphenyl-octa-tetraens in Acetonlösung quantitativ verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde wie beim Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit von Zuckern<sup>2)</sup> nach bestimmten Zeiten ange-

<sup>1)</sup> Quantitative Bestimmung von Doppelbindungen. Diplomarbeit E. T. H. Zürich, Febr. 1927.

<sup>2)</sup> *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*, B. **58**, 1441 (1925).

säuert, mit Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,02-n. Natriumthiosulfat titriert.

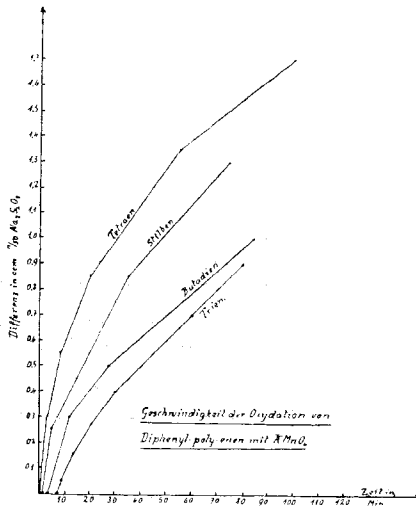


Fig. 4.

Das Ergebnis eines der verschiedenen Versuche ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Es war schon in qualitativen Versuchen zu erkennen, dass unter den gewählten Bedingungen das Trien am beständigsten ist. Die quantitative Verfolgung hat ergeben, dass bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen erst nach einer mehr oder minder langen Induktionsperiode, die in einem Versuch mit Diphenyl-hexatrien 40 Minuten betrug, die Oxydation einsetzt. Das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten ergibt sich aus der Neigung der Kurven (Fig. 4) unter Vernachlässigung der Induktionszeiten. Stilben und Diphenyl-octatetraen werden am raschesten angegriffen, während das Diphenyl-hexatrien unter den gleichen Bedingungen dem Oxydationsmittel den grössten Widerstand entgegensetzt. Es hat den Anschein, dass bei durchgehender Konjugation, wie wir sie in den Diphenyl-poly-enen vor uns haben, auch in offener Kette dem System mit drei konjugierten Doppelbindungen maximale Stabilität zukommt. Dieser Befund könnte zu einem neuen Gesichtspunkt beim Vergleich des Benzols mit dem Cyclo-octa-tetraen von *R. Willstätter* und *E. Waser*<sup>1)</sup> führen<sup>2)</sup>.

Die Bevorzugung des Systems mit drei konjugierten Doppelbindungen tritt auch in der grossen Bildungstendenz des Diphenyl-hexatriens zutage. Immer und immer wieder wird bei den verschiedenen

<sup>1)</sup> B. **44**, 3423 (1911); *R. Willstätter* und *M. Heidelberger*, B. **46**, 517 (1913).

<sup>2)</sup> Vergleiche in diesem Zusammenhange insbesondere die Ausführungen von *G. Reddellien*, J. pr. [2] **91**, 213 (1915).

Umsetzungen, namentlich mit dem Dibromid, der ungesättigte Kohlenwasserstoff zurückgebildet. In seiner Unbeständigkeit erinnert das Diphenyl-hexatrien-dibromid an Halogen-additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Stabilisierung erfolgt in beiden Fällen unter Regenerierung des durchkonjugierten Systems, nur wird in der aromatischen Reihe unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ein Halogensubstitutionsprodukt erhalten, während beim Diphenyl-hexatrien-dibromid die Reaktion unter Abspaltung von Halogen zum Kohlenwasserstoff selbst drängt.

Das Verhalten des Diphenyl-hexatriens erinnert noch weit mehr an die Chemie des Benzols als das des Diphenyl-butadiens, welches *H. Wieland*<sup>1)</sup> also schildert:

„Damit offenbart das Diphenyl-butadien seinen Charakter als ein System von stark gesättigtem, nahezu aromatischem Habitus, als ein gleichsam offenes Benzol, und wie die Derivate des partiell hydrierten Benzols, wo nicht existenzunfähig, so doch ausgesprochen unbeständig sind, so finden wir auch hier die Hydrierungs-, d. h. die Additionsprodukte von dem Drange beherrscht, die am meisten abgesättigte Butadien-Grundform zurückzubilden.“

### Experimenteller Teil.

#### 1. Stilben.

Als geeignetste Methode zur Darstellung des Stilbens erwies sich die von *Th. Curtius*<sup>2)</sup> angegebene Destillation von Benzalazin. 50 g Benzaldehyd werden in 50 cm<sup>3</sup> 80-proz. Alkohol gelöst und mit 22 g Hydrazinhydrat versetzt. Das rohe Benzalazin wird dreimal aus einem Destillierkolben mit tief sitzendem Ansatz destilliert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig<sup>3)</sup> erhält man 14 g reines Stilben vom Smp. 124° = 30% der Theorie berechnet auf Benzaldehyd. Aus den Mutterlaugen lässt sich Stilben, frei von Dibenzyl, als Dibromid fällen.

#### 2. Diphenyl-butadien.

136 g Phenylessigsäure, 132 g Zimtaldehyd, 150 g Essigsäureanhydrid und 110 g Bleioxyd werden in einem geräumigen Rundkolben 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen auf 40° scheidet sich die Hauptmenge des Diphenyl-butadiens, welches auf einer grossen Nutsche abgesaugt wird, aus. Man wäscht mit Eisessig, Alkohol und Wasser. Das Produkt ist nur schwach gelb gefärbt. Aus den Mutterlaugen kann nach gründlichem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des Bleiacetates durch Behandeln mit Eisessig noch eine zweite, etwas unreinere Fraktion gewonnen werden. Ausbeute 65 g = 34% der

<sup>1)</sup> *H. Wieland* und *H. Stenzel*, A. **360**, 303 (1908).

<sup>2)</sup> *J. pr.* [2] **39**, 45 (1889).

<sup>3)</sup> *R. v. Walther* und *A. Wetzlich*, *J. pr.* [2] **61**, 172 (1900).

Theorie. Durch die Anwendung von Bleioxyd als Kondensationsmittel werden die Ausbeuten gegenüber den Angaben von *J. Thiele*<sup>1)</sup> (20%) wesentlich verbessert.

Trotz häufigen Umkrystallisierens aus Eisessig und Benzol-Alkohol (1:4) konnte das Diphenyl-butadien nicht völlig weiss erhalten werden: in dicker Schicht erscheint es deutlich gelbstichig gefärbt, in dünnerer Schicht wird die Eigenfarbe durch die starke blau-violette Fluoreszenz der Krystalle verdeckt.

### 3. Diphenyl-hexatrien.

#### A. *Hydrocinnamoin*.

Zu der früher angegebenen Darstellungsmethode<sup>2)</sup> ist hinzuzufügen, dass man bis 20% der Theorie an Hydrocinnamoin erhält, wenn man den Zink-niederschlag mit möglichst wenig Alkohol (3 mal mit je 700 cm<sup>3</sup>) unter Verwendung der anfallenden Mutterlaugen auskocht und die alkoholische Lösung auf —10° abkühlt.

#### *Reduktion von Zimtaldehyd mit Aluminium-amalgam.*

In einem geräumigen Kolben mit weitem Rückflusskühler werden 50 g Zimtaldehyd in 300 cm<sup>3</sup> feuchtem Äther gelöst und 30 g amalgamierter Aluminium-griess zugegeben. Nach kurzem Schütteln setzt die Reaktion sehr lebhaft ein, die man durch Kühlen mässigen muss. Man zentrifugiert vom Aluminium-hydroxyd ab, verdampft den Äther weitgehend und setzt das gleiche Volumen Petroläther hinzu. Es krystallisieren 3 g reines Hydrocinnamoin aus. Das in der Mutterlauge enthaltene, schwach gelb gefärbte Öl gibt mit 3 g Phosphordijodid (siehe Seite 106) 0,6 g Diphenyl-hexatrien. Bei der Destillation des öligen Rückstandes erhält man Terphenyl (Smp. 209—210° aus Benzol-Alkohol) in etwa gleicher Ausbeute wie bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Zimtaldehyd mit Zink-Kupferpaar in essigsaurer Lösung.

#### *Di-cinnamoyl-hydrocinnamoin.*

5 g Hydrocinnamoin werden in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst und 10 g Zimtsäurechlorid zugegeben, das nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur in Lösung geht. Man zersetzt mit Eis, nimrut in Äther auf, wäscht mit verdünnter Säure und Sodalösung und krystallisiert aus wenig absolutem Alkohol um. Farblose Nadeln, die bei 159° schmelzen. Mischprobe mit Hydrocinnamoin 136°.

3,770 mg Subst. gaben 11,22 mg CO<sub>2</sub> und 1,89 mg H<sub>2</sub>O <sup>3)</sup>

C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 81,08	H 5,80%
	Gef. „ 81,17	„ 5,88%

<sup>1)</sup> *A.* **306**, 197 (1899).

<sup>2)</sup> *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, *B.* **60**, 432 (1927).

<sup>3)</sup> Die Mikroanalysen sind in unserem Institut von den Herren *H. E. W. Lutz* und *M. Furter* ausgeführt worden.

*Einwirkung von Ameisensäure auf Hydrocinnamoin.*

10 g Hydrocinnamoin werden mit 30 g 99-proz. Ameisensäure 20 Minuten lang auf 40° erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser vervollständigt man die Abscheidung des Tetra-styryl-diäthylen-dioxyds (siehe Seite 91). Das schwach gelb gefärbte Rohprodukt wird durch Auskochen mit Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Aceton-Methylalkohol (1:1) unter Zusatz von Carboraffin in farblosen Nadeln erhalten. Ausbeute an reinem Produkt 5 g. Smp. 133,5—134°. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Methylalkohol.

4,359 mg Subst. gaben 13,88 mg CO<sub>2</sub> und 2,53 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 87,05 H 6,50%

Gef. „ 86,84 „ 6,50%

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*:

0,0684 g Substanz wurden mit 0,7055 g Campher verschmolzen. Das Produkt zersetzt sich beim Schmelzpunkt des Camphers etwas, was an einer Gelbfärbung der Schmelze erkannt wird.

Schmelzpunktserniedrigung = 9,1°. Mol.-Gew. = 451.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

0,4103 g Substanz in 18,69 g Benzol gelöst

Schmelzpunktserniedrigung = 0,242°. Mol.-Gew. Ber. 496 Gef. 488

*B. Diphenyl-hexatrien-dibromid aus Hydrocinnamoin.*

Als beste Darstellungsmethode hat sich auf Grund sehr zahlreicher Versuche die folgende erwiesen:

Zu einer Lösung von 9 cm<sup>3</sup> Phosphor-tribromid in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, die sich in einem dickwandigen Erlenmeyerkolben befinden, werden bei 5° im Verlaufe von 10 Minuten in 10 Anteilen unter gutem Schütteln 20 g reinstes, feinst pulverisiertes Hydrocinnamoin gegeben. Es ist darauf zu achten, dass kein Hydrocinnamoin an den Gefäßwandungen haften bleibt, da es sich mit dem frei werdenden Bromwasserstoff sofort rot färbt. Das Hydrocinnamoin löst sich unter schwacher Gelbfärbung auf. Hat man ungefähr die Hälfte zugegeben, so scheidet sich das in Äther schwer lösliche Dibromid in feinen weissen Nadelchen aus. Nachdem alles Hydrocinnamoin zugefügt ist, schüttelt man noch 10 Minuten kräftig durch. Dann gibt man auf einmal 200 g fein zerstossenes Eis hinzu, giesst in einen Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt, fügt noch 300 cm<sup>3</sup> Eiswasser hinzu und schüttelt durch. Die ätherische Lösung wird zweimal mit je 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser nachgewaschen. Das Dibromid scheidet sich in Form einer Suspension in der Ätherschicht aus. Nimmt man zu wenig Wasser, so trennen sich die Schichten nicht. Man verdünnt die ätherische Suspension, ohne vorher zu trocknen, mit 200 cm<sup>3</sup> niedersiedendem Petroläther, nutsch ab, wäscht zuerst mit Eiswasser, dann mit einem Gemisch von Äther-Petroläther (1:1), bis das Dibromid weiss ist. Zur weiteren Reinigung

wird es mit 100 cm<sup>3</sup> Äther-Petroläther aufgeschlemmt, rasch abgenutscht und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Ausbeute: 20 g = 65% der Theorie.

Die ganze Darstellung muss binnen 30 Minuten beendet sein. Bei richtiger Arbeit sind die Mutterlaugen nur schwach gelb gefärbt. Es können daraus noch kleine Mengen Dibromid gewonnen werden. Wird die Vorschrift nicht genau eingehalten, so können die Ausbeuten auf 20% und weit darunter fallen.

*Beschreibung des Diphenyl-hexatrien-dibromids.* Langsam erhitzt, schmilzt das Dibromid bei 117° unter Zersetzung, nachdem schon vorher Braunfärbung eingetreten ist. Wird das Bad auf 110° vorgewärmt und ziemlich rasch weiter erhitzt, so liegt der Smp. scharf bei 124—125°.

Das Dibromid ist schwer löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren ist Tetrachlorkohlenstoff am besten geeignet, aus dem es in feinen farblosen Nadelchen erscheint. Bei längerem Erwärmen in verschiedenen Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein, besonders leicht in Pyridin, Eisessig, Alkohol und Chloroform. Beim gelinden Erwärmen mit Wasser zersetzt sich das Dibromid und es tritt ein schwach gelb gefärbtes harziges Produkt auf, welches noch Halogen enthält. Feuchtes Dibromid zersetzt sich an der Luft sehr rasch unter Gelbfärbung, dabei tritt Benzaldehydgeruch auf. In ganz reinem Zustande lässt es sich einige Wochen aufbewahren, eine geringe Zersetzung tritt aber immer ein.

Zur Analyse<sup>1)</sup> wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert.

0,2318 g Subst.	gaben	0,2206 g AgBr
0,2040 g Subst.	gaben	0,2738 g AgBr
C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub>	Ber.	Br 40,77%
	Gef. „	40,48; 40,43%

Das Brom lässt sich in methylalkoholischer Lösung mit Silbernitrat titrieren (nach *Mohr*).

0,1792 g Subst. verbrauchten 8,9 cm<sup>3</sup> 0,1-n. AgNO<sub>3</sub> = 39,7% Br.

### C. Diphenyl-hexatrien durch Reduktion von Hydrocinnamoin.

#### 1. Darstellungsmethode mit Phosphordijodid.

50 g reines, feinst pulverisiertes Hydrocinnamoin werden in 700 cm<sup>3</sup> absolutem Äther suspendiert und im Verlauf von 30 Minuten in 6 Anteilen unter gutem Schütteln 60 g fein pulverisiertes Phosphordijodid zugefügt. Die Lösung färbt sich durch das ausgeschiedene Jod rasch dunkelbraun, gleichzeitig fällt das Trien in gelben Blättchen aus. Man schüttelt mit etwas Natronlauge und der erforderlichen Menge Thiosulfatlösung durch, bis die Lösung hellgelb geworden ist, nutscht ab und kocht das Trien zur Entfernung kleiner Mengen Phosphordijodid und Schwefel mit 200 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge aus. Zur

<sup>1)</sup> Nach *L. Piria* und *H. Schiff*, Nuovo Cimento 5, 321 (1857).

Entfernung allfällig noch vorhandenen Hydrocinnamoids wird mit 100 cm<sup>3</sup> Methylalkohol ausgekocht. Die ätherische Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch eine kleine Menge Trien. Ausbeute über 40 g = über 90% der Theorie (18% auf Zimtaldehyd berechnet). Das so erhaltene Trien ist sehr rein und kann für die meisten Zwecke direkt verwendet werden.

Das Phosphordijodid kann auch direkt in Schwefelkohlenstofflösung verwendet werden, wie man sie aus den Elementen<sup>1)</sup> erhält. Die Reaktion geht unter diesen Bedingungen noch rascher von statten.

*Beschreibung des Diphenyl-hexatriens.* Aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert das Trien bei langsamem Abkühlen in langen, schwach grünstichig gelben Nadeln, aus Essigsäure-anhydrid in grossen Schuppen mit lebhaftem Oberflächenglanz. Aus Benzol, Aceton, Essigester, Cyclohexanol oder Chloroform erhält man rhombische Blättchen. Nahezu unlöslich ist der Kohlenwasserstoff in Petroläther, Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Äther. Am besten lösen Dioxan, Essigsäure-anhydrid, Chloroform und Pyridin in der Hitze. Die Lösung in Aceton ist nahezu farblos, auch in andern Lösungsmitteln ist die Farbe auffallend hell. Sehr verdünnte Lösungen fluorescieren stark blau. Smp. 200°. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Trien unter Bildung gelbgrün gefärbter fluorescierender Öle.

0,1851 g Subst. gaben	0,6312 g CO <sub>2</sub> und	0,1135 g H <sub>2</sub> O
3,875 mg Subst. gaben	13,23 mg CO <sub>2</sub> und	2,41 mg H <sub>2</sub> O
3,869 mg Subst. gaben	13,31 mg CO <sub>2</sub> und	2,47 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 93,06	H 6,94%
	Gef. „ 92,95; 93,12; 93,12;	„ 6,85; 6,96; 7,14%.

## 2. Weitere Bildungsweisen des Diphenyl-hexatriens.

a) Mit *Titantrichloridlösung*. 1 g Hydrocinnamoin wurde in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 60 cm<sup>3</sup> 15-proz. Titantrichloridlösung 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die violette Lösung hellte sich dabei auf und beim Abkühlen krystallisierten 0,03 g Trien aus.

b) Mit *Phosphortribromid in Chloroformlösung*. In 100 cm<sup>3</sup> Chloroform wurden 10 g Hydrocinnamoin mit 15 g Phosphortribromid 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot, dann schlug die Farbe über violett nach oliv um. Gleichzeitig entwich in grossen Mengen Bromwasserstoff. Es wurde mit Eis zersetzt, die braun gefärbte Chloroformlösung gewaschen und im Vakuum auf 15 cm<sup>3</sup> eingengt. Dabei fielen 2,2 g Diphenyl-hexatrien aus (20% der Theorie). In den Mutterlaugen war ein bromhaltiger, aus Aceton in kugeligen Aggregaten krystallisierender gelb gefärbter Körper enthalten, der bei 131° schmolz.

Diphenyl-hexatrien bildet sich auch beim Erwärmen des reinen Dibromids in Chloroformlösung.

<sup>1)</sup> F. Germann und R. Traxler, Am. Soc. **49**, 307 (1927).

c) *Aus 1,6-Diphenyl-hexadien-diol mit Phosphordijodid.* Nach der unter C. 1 angegebenen Vorschrift konnten aus 1 g 1,6-Diphenyl-hexadien-diol (siehe III. Mitt., C I, S. 140) 0,5 g Trien erhalten werden.

#### D. Versuche zur direkten Synthese.

a) 5 g Cinnamal-chlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol mit 10 g Zinkstaub 6 Stunden gekocht. Beim Einengen der alkoholischen Lösung fiel eine kleine Menge Diphenyl-hexatrien aus.

b) 5 g Cinnamal-azin wurden 20 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Die braune Masse enthielt kein Trien, das analog der Stilbenbildung aus Benzal-azin hätte entstehen können.

c) Zu einer Lösung von 9 g Cinnamylbromid in 200 cm<sup>3</sup> Äther wurden 3,5 g aktiviertes Magnesium gegeben. Nachdem der grösste Teil des Metalls in Lösung gegangen war, liessen wir 6 g frisch destillierten Zimtaldehyd zutropfen. Wir zersetzten nach beendeter Reaktion mit Eis und Ammoniumchlorid und wuschen die ätherische Lösung mit Natronlauge und Bisulfitlösung. Man erhielt 9 g eines braun gefärbten Öles, das unter Atmosphärendruck bei etwa 250—300<sup>o</sup> destillierte. Das Destillat erstarrte zu einem Krystallbrei, aus dem wir durch Behandeln mit Petroläther 1,1 g reines Terphenyl (Smp. und Mischmp. 209<sup>o</sup>) erhielten.

#### E. Diphenyl-hexatrien aus den Bromiden.

a) *Aus Dibromid mit Zink.* 10 g Diphenyl-hexatrien-dibromid werden in 100 cm<sup>3</sup> reinem Aceton aufgeschlämmt und mit 10 g Zinkstaub geschüttelt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, man kocht auf und filtriert. Beim Erkalten krystallisieren 3 g reines Trien (50% der Theorie) aus. In kleineren Ansätzen (1 g Dibromid) wurden Ausbeuten von 75% der Theorie erhalten. In den Mutterlaugen befanden sich dunkelbraune Harze.

b) *Aus Tetrabromid mit Zink.* 1 g Diphenyl-hexatrien-tetrabromid wird mit einem Überschuss von Zinkstaub in 30 cm<sup>3</sup> Aceton kurze Zeit gekocht. Man erhält 0,3 g Trien = 75% der Theorie.

c) *Aus Hexabromid mit Zink.* 1 g Diphenyl-hexatrien-hexabromid wird in 50 cm<sup>3</sup> Aceton suspendiert und 2 Stunden mit einem Überschuss von Zinkstaub gekocht. Man erhält beim Erkalten des Filtrates 0,3 g Trien = 90% der Theorie.

d) *Aus Dibromid mit Platin.* Bei Versuchen, das Dibromid mit Platinkohle und Wasserstoff in alkoholischer Suspension zu hydrieren, wurde in einem Falle bei Anwendung einer gebrauchten, wenig wirksamen Platinkohle elementares Brom abgespalten und quantitativ Diphenyl-hexatrien gebildet. Mit anderen Platin-kontakten färbten sich die Lösungen unter Verharzung des Dibromides dunkelbraun, es trat aber stets in mehr oder minder grossen Mengen Trien auf.



e) *Aus Dibromid mit Silbersalzen.* Schüttelt man Dibromid in methylalkoholischer Suspension mit Silber-carbonat, -acetat oder -nitrat, so erhält man in der Hauptsache ein hellgelbes Öl neben geringen Mengen Trien. Die Reaktion dürfte so zu deuten sein, dass durch das gebildete Diol etwas Silbersalz reduziert wird und das freigewordene Silber Bromabspaltung bewirkt.

f) *Darstellung von Diphenyl-hexatrien aus Dibromid mit Kaliumjodid.* 10 g Dibromid werden in 300 cm<sup>3</sup> reinem Aceton suspendiert und mit fein gepulvertem Kaliumjodid geschüttelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Jodausscheidung und das Trien fällt in kleinen Blättchen aus. Ausbeute 5,5 g = 92% der Theorie. Diese Methode ist die geeignetste, um aus dem Dibromid den Kohlenwasserstoff herzustellen.

Kleinere Mengen Trien bilden sich aus dem Dibromid, wenn man es mit Phenylhydrazin, Methyl-magnesiumjodid oder Zinkmethyl behandelt.

#### 4. *Diphenyl-octa-tetraen.*

##### *A. Darstellung aus Zimtaldehyd und Bernsteinsäure mit Bleioxyd.*

236 g Bernsteinsäure, 528 g Zimtaldehyd, 446 g Bleioxyd und 610 g Essigsäure-anhydrid werden unter Schütteln in 10 Minuten auf 140° erwärmt. Es entsteht eine klare rotbraune Lösung, welche 5 Stunden unter Rückfluss gekocht wird. Nach etwa 2 Stunden beginnt sich ein Teil des gebildeten Kohlenwasserstoffs in feinen gelben Blättchen auszuschcheiden. Man kühlt auf 40° ab, wobei ein dicker Kristallbrei von Diphenyl-octa-tetraen ausfällt. Dann wird auf einer möglichst grossen Nutsche rasch abgesaugt, um zu vermeiden, dass Bleiacetat mit auskristallisiert. Die Mutterlauge wird nochmals mit 100 g Essigsäure-anhydrid versetzt und 3 Stunden weitergekocht, wobei man noch eine kleine Menge Tetraen erhält. Man wäscht den Kohlenwasserstoff mit wenig warmem Essigsäure-anhydrid, dann mit Eisessig bis die braunen Harze entfernt sind, schliesslich mit Alkohol und Wasser. Es resultieren 86 g (16% der Theorie) Diphenyl-octa-tetraen, das nur durch kleine Mengen von Bleiverbindungen verunreinigt ist. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man den Kohlenwasserstoff völlig rein.

Bei Anwendung eines dreifachen Überschusses von Zimtaldehyd steigt die Ausbeute, berechnet auf Bernsteinsäure, auf 33%: es wurde zur ersten Mutterlauge nochmals die ursprünglich angewandte Menge Zimtaldehyd und etwas Essigsäure-anhydrid gegeben, nach dreistündigem Kochen abgenutscht, zur Mutterlauge wiederum Zimtaldehyd und Essigsäure-anhydrid zugefügt und der Kohlenwasserstoff nach weiterem 4-stündigem Erhitzen isoliert.

Die Kondensation bei tieferer Temperatur durchzuführen ist unzweckmässig. Bei 72-stündigem Erhitzen auf 100° betrug die Ausbeute 8%.

Aus den Mutterlaugen kann die noch unverbrauchte Bernsteinsäure als Bleisuccinat regeneriert werden.

Folgende Tabelle gibt Aufschluss über den Einfluss der Bleioxydmenge bei der Kondensation<sup>1)</sup>.

Mole PbO	Mole Bernsteinsäure	Mole Zimtaldehyd	Mole Essigsäureanhydrid	Ausbeute in %
1½	1	2	3	17,9
1	1	2	3	15,3
½	1	2	3	10,5
¼	1	2	3	7

### B. Weitere Bildungsweisen.

a) *Aus Zimtaldehyd, Bleisuccinat und Essigsäureanhydrid.*

$\frac{1}{20}$  Mol bei 110° getrocknetes Bleisuccinat,  $\frac{1}{10}$  Mol Zimtaldehyd und  $\frac{3}{20}$  Mole Essigsäureanhydrid gaben nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 120° eine klare Lösung. Nach fünfstündigem Kochen hatten sich 1,3 g Diphenyl-octa-tetraen = 10% der Theorie gebildet.

b) *Aus Zimtaldehyd, Bleisuccinat, Essigsäureanhydrid und Eisessig.*

$\frac{1}{10}$  Mol Zimtaldehyd,  $\frac{1}{20}$  Mol Bleisuccinat,  $\frac{1}{10}$  Mol Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{10}$  Mol Eisessig lieferten nach 5-stündigem Kochen 2,2 gr Kohlenwasserstoff = 17% der Theorie.

Wird nur Eisessig an Stelle des Anhydrides genommen, so bildet sich kein Tetraen.

c) *Aus Zimtaldehyddiacetat, Bernsteinsäure, Essigsäureanhydrid und Bleioxyd.*

Die Anwendung von Aldehyddiacetaten kommt bei unbeständigen Aldehyden in Frage.

$\frac{1}{10}$  Mol Zimtaldehyddiacetat,  $\frac{1}{20}$  Mol Bernsteinsäure,  $\frac{3}{20}$  Mole Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{20}$  Mol Bleioxyd lieferten nach 6-stündigem Kochen 1,08 g Kohlenwasserstoff = 8,4% der Theorie.

Verwendet man an Stelle der Bernsteinsäure ihren Diäthylester, so bildet sich kein Tetraen.

d) *Aus Natriumsuccinat, Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid.*

Es wurden in Anlehnung an die Angaben von L. Batt<sup>2)</sup> weit über 100 Kondensationen durchgeführt, wobei Temperatur (60—150°),

<sup>1)</sup> P. Kloos, Kondensation von Bernsteinsäure mit Zimtaldehyd, Diplomarbeit E. T. H. Zürich, Mai 1927.

<sup>2)</sup> A. 331, 160 (1904).

Mengenverhältnis und Reaktionsdauer (30 Minuten bis 100 Stunden) stark variiert wurden. Die Ausbeuten waren stets sehr unbefriedigend und betruhen im besten Fall 2% der Theorie. In der Regel konnten nur 0,1—0,5% erhalten werden. Entgegen den Angaben von *Batt* fanden wir, dass bei Temperaturen unter 100° nur Diphenyl-octa-tetraendicarbonsäure-anhydrid gebildet wird. Beim Erhitzen über 130° erhält man nur das Diphenyl-octa-tetraen.

e) *Aus Bernsteinsäure, Zimtaldehyd, Essigsäure-anhydrid und Bariumoxyd oder Wismutoxyd.*

Bei Zusatz von 1 Mol BaO oder Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt die Ausbeute an Kohlenwasserstoff 1—1,2% der Theorie.

Wurden andere Metalloxyde, wie Zinkoxyd, Kupferoxyd, Mercurioxyd, Mangano-oxyd, Cero-oxyd, Calciumoxyd, Urano-oxyd oder Thoriumdioxyd verwendet, so bildete sich kein Tetraen, in den meisten Fällen lösten sich die Oxyde im Reaktionsgemisch nicht auf.

*Umsetzung von Zimtaldehyd mit Bleioxyd.* 10 g reiner Zimtaldehyd wurden mit 1 g Bleioxyd einige Minuten erwärmt. Dabei gingen 0,3 g Bleioxyd in Lösung. Nach 15-stündigem Stehen hatte sich das Reaktionsgemisch in eine Gallerte verwandelt.

*Beschreibung des Diphenyl-octa-tetraens.* Aus Essigsäure-anhydrid krystallisiert das Diphenyl-octa-tetraen beim langsamen Abkühlen in grossen, grünstichig chromgelben Schuppen mit lebhaftem Oberflächen-glanz. Smp. 232°. Der Kohlenwasserstoff ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, mässig löslich in der Hitze in Chloroform, Essigsäure-anhydrid, Cyclohexanol, Pyridin und Dioxan. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren beim Belichten mit einer starken Lichtquelle grün. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Tetraen unter Bildung dunkelgefärbter Öle.

3,927 mg Subst.	gaben 13,37 mg CO <sub>2</sub>	und 2,44 mg H <sub>2</sub> O
3,852 mg Subst.	gaben 13,09 mg CO <sub>2</sub>	und 2,51 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C 92,97	H 7,03%
	Gef. „ 92,88; 92,71;	„ 6,95; 7,29%

## 5. Diphenyl-deca-pentaen.

*Darstellung aus Zimtaldehyd und Hydromuconsäure.*

a) *Dichlormuconsäure aus Schleimsäure.*

300 g Schleimsäure<sup>1)</sup> werden mit 1800 g Phosphorpentachlorid in einem grossen Mörser zerrieben und in eine drei Liter fassende Retorte mit weitem, 1 m langem Ansatz gebracht. Man erhitzt das Gemisch im Graphitbad in 20 Minuten auf 80°. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, wodurch die Temperatur auf 100° steigt. Gleichzeitig

<sup>1)</sup> Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure nach *B. Tollens* lassen sich aus 1 kg Milchzucker 450 g Schleimsäure erhalten.

geht Phosphoroxychlorid über. Man destilliert 600 g Phosphoroxychlorid ab, ohne die Innentemperatur über 110° steigen zu lassen. Dann wird das Phosphoroxychlorid im Vakuum weitgehend abdestilliert und der Rückstand durch Eingiessen in 1500 cm<sup>3</sup> Wasser unter gutem Rühren zersetzt. Man kühlt auf —10° ab, wobei 100 g = 33% der Theorie an fast reiner Dichlormuconsäure auskrystallisieren.

b) *Dihydro-muconsäure aus Dichlormuconsäure.*

100 g Dichlormuconsäure werden in 750 cm<sup>3</sup> 5-proz. Kalilauge eingetragen, wobei sich nur ein Teil der Säure auflöst. Unter gutem Rühren und Kühlen wird 5-proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen zugegeben, so dass die Temperatur nicht über 3° steigt. Durch Zutropfen von konz. Salzsäure wird die gebildete Natronlauge dauernd abgestumpft. Nach Zugabe von 1600—1800 g Natriumamalgam innerhalb von 8 Stunden ist die Reduktion beendet. Nach dem Filtrieren erhält man eine farblose Lösung, aus welcher nach Ansäuern mit konz. Salzsäure und Abkühlen auf —10° 53 g Dihydro-muconsäure auskrystallisieren. Aus den Mutterlaugen lässt sich durch Ausäthern noch eine kleine Menge Säure gewinnen. Totalausbeute 56 g = 82% der Theorie.

c) *Kondensation von Dihydro-muconsäure mit Zimtaldehyd.*

28,4 g Dihydro-muconsäure, 105,6 g Zimtaldehyd, 46,6 g Bleioxyd und 90 g Essigsäure-anhydrid werden unter gutem Rühren innerhalb von 20 Minuten auf 130° erwärmt. Es bildet sich eine klare rotbraune Lösung, aus der nach halbstündigem Kochen das Diphenyl-deca-pentaen in mm<sup>2</sup> grossen gelben Blättchen auszufallen beginnt. Es ist darauf zu achten, dass sich zu Beginn der Reaktion keine Schmierer ausscheiden, was sich durch Schütteln und Rühren vermeiden lässt. Nach 2-stündigem Kochen wird auf 40° abgekühlt und auf einer grossen Nutsche rasch abgesaugt. Man wäscht mit wenig heissem Essigsäure-anhydrid, dann mit Eisessig, Alkohol und Wasser bis der Kohlenwasserstoff rein orangegefärbt erscheint. Ausbeute 4 g = 7% der Theorie. Durch Zusatz von Zimtaldehyd und Essigsäure-anhydrid zur Mutterlauge und nochmaliges Kochen kann noch eine kleine Menge Pentaen erhalten werden.

*Beschreibung des Diphenyl-deca-pentaens.* Aus Essigsäure-anhydrid krystallisiert der Kohlenwasserstoff in orange gefärbten Blättchen mit starkem Oberflächenglanz. Er ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in siedendem Chloroform, Essigsäure-anhydrid, Benzol, Pyridin und Dioxan. Die Lösungen sind orange gefärbt. Smp. 253° unter teilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Diphenyl-deca-pentaen rasch.

3,662 mg Subst. gaben 12,49 mg CO<sub>2</sub> und 2,31 mg H<sub>2</sub>O

3,514 mg Subst. gaben 11,98 mg CO<sub>2</sub> und 2,13 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub> Ber. C 92,90 H 7,10%

Gef. „ 93,02; 92,98 „ 7,06; 6,78%

## 6. Diphenyl-dodeca-hexaen.

*Darstellung aus Phenyl-pentadien-al und Bernsteinsäure.*

### a) *Phenyl-pentadien-al aus Zimtaldehyd und Acetaldehyd.*

Zu einer Lösung von 250 g Zimtaldehyd in 500 cm<sup>3</sup> Alkohol gibt man 250 g einer 50-proz. wässrigen Lösung von Acetaldehyd (frisch hergestellt durch Destillation von Paraldehyd). Das Gemisch wird auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt, dann lässt man 250 g ebenfalls abgekühlte 5-proz. Natronlauge zufließen. Das Gemisch erwärmt sich auf ca.  $0^{\circ}$ . Eine allfällig auftretende Fällung wird durch Alkoholzusatz wieder in Lösung gebracht. Um die Reaktion zu beschleunigen setzt man 5 cm<sup>3</sup> Piperidin hinzu. Man lässt bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich das Phenyl-pentadien-al nach etwa 1 Stunde als rotbraunes Öl auszuschcheiden beginnt. Nach weiteren zwei Stunden trennt man das Öl von der alkoholisch-wässrigen Lösung. Man nimmt in 500 cm<sup>3</sup> Äther auf, schüttelt mit verdünnter Essigsäure, dann mit Sodaaflösung und Wasser durch und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein rotbraunes, ziemlich dickflüssiges Öl, welches aus einer Ente bei 12 mm fraktioniert wird. Um Verharzung möglichst zu vermeiden, wird Stickstoff durch die Kapillare geleitet. Bei rascher Destillation erhält man zwischen  $120$  und  $190^{\circ}$  unter 12 mm Hg etwa 150—170 g Destillat. Zwischen  $125$ — $140^{\circ}$  gehen grössere Mengen Zimtaldehyd über. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation der höher siedenden Anteile erhält man 50 g bei  $155$ — $160^{\circ}$  (3 mm Hg) siedendes, gelb gefärbtes Phenyl-pentadien-al (20% der Theorie).

Wird 5 Stunden bei  $0^{\circ}$  kondensiert, so ist die Harzbildung wesentlich kleiner, die Ausbeuten an Aldehyd betragen aber höchstens 5%.

### b) *Kondensation von Bernsteinsäure mit Phenyl-pentadien-al.*

Sie wurde in gleicher Weise wie die Kondensation von Bernsteinsäure mit Zimtaldehyd unter Zusatz von Bleioxyd durchgeführt (4. A). Der sehr schwer lösliche Kohlenwasserstoff beginnt sich schon nach 20 Minuten langem Kochen auszuschcheiden. Ausbeute 10% der Theorie.

Das Diphenyl-dodeca-hexaen ist in der Regel durch Tetraen verunreinigt, von dem es sich durch Fraktionieren aus Essigsäure-anhydrid trennen lässt. Kleine Mengen Tetraen lassen sich durch spektroskopische Untersuchung der Lösung des Kohlenwasserstoffs in konz. Schwefelsäure leicht neben Diphenyl-dodeca-hexaen nachweisen. (Siehe IV. Mitteilung<sup>1)</sup>.)

*Beschreibung des Diphenyl-dodeca-hexaens.* Der Kohlenwasserstoff ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Am besten lösen Essigsäure-anhydrid, Chloroform, Pyridin und Dioxan. Aus Chloroform erhält

<sup>1)</sup> R. Kuhn und A. Winterstein, *Hélv.* **11**, 150 (1928).

man kleine braun-orange gefärbte Blättchen vom Smp. 267° unter Zersetzung. Die Lösungen sind hellbraun gefärbt.

3,633 mg Subst. gaben 12,37 mg CO<sub>2</sub> und 2,38 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 92,85	H 7,15%
	Gef. „ 92,86	„ 7,33%

### 7. Diphenyl-tetradeca-heptaen.

*Darstellung aus Phenyl-pentadien-al und Hydromuconsäure.*

Die Kondensation wurde wie zur Darstellung von Diphenyl-deca-pentaen vorgenommen, nur wurde kein Überschuss an Aldehyd angewandt. Ausbeute 4% der Theorie. Zur Reinigung wurde mehrmals mit Essigsäure-anhydrid und Chloroform ausgekocht, wodurch beigemengtes Diphenyl-deca-pentaen entfernt wird, das etwas leichter löslich ist.

*Beschreibung des Diphenyl-tetradeca-heptaens.* Der Kohlenwasserstoff ist noch schwerer löslich als das Hexaen. Er krystallisiert aus Essigsäure-anhydrid oder Chloroform in sehr kleinen kupferbronze-farbenen Blättchen vom Smp. 279° unter Zersetzung. Die Lösungen sind rot gefärbt.

3,489 mg Subst. gaben 11,89 mg CO<sub>2</sub> und 2,26 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>26</sub> H <sub>24</sub>	Ber. C 92,82	H 7,18%
	Gef. „ 92,94	„ 7,25%

### 8. Diphenyl-hexadeca-octaen.

*Darstellung aus Phenyl-heptatrien-al und Bernsteinsäure.*

a) *Phenyl-heptatrien-al aus Phenyl-pentadien-al.*

25 g Phenyl-pentadien-al (Sdp. 158—162°, 3 mm Hg) werden in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und 25 g einer 50-proz. wässrigen Acetaldehydlösung zugegeben. Man kühlt auf -10° ab und fügt 25 cm<sup>3</sup> kalte 7-proz. Natronlauge hinzu. Durch Zugabe von 0,5 cm<sup>3</sup> Piperidin wird die Reaktion beschleunigt. Man lässt bei 15° stehen; nach ¼ Stunde fällt das Kondensationsprodukt ölig aus. Man nimmt in Äther auf, wäscht mit verdünnter Essigsäure, Sodalösung und Wasser und verwendet das rohe Trienal direkt zur Kondensation.

In einem kleinen Ansätze konnte das Trienal in der von *Engelberg*<sup>1)</sup> angegebenen festen Form gewonnen werden. Orange gefärbte Krystalle vom Smp. 94°.

b) *Kondensation von Phenyl-heptatrien-al mit Bernsteinsäure.*

Die Kondensation wurde in gleicher Weise durchgeführt wie bei Diphenyl-octa-tetraen. Der schwer lösliche Kohlenwasserstoff beginnt sich schon nach 10 Minuten langem Kochen auszuschcheiden. Ausbeute 4% der Theorie.

<sup>1)</sup> Über Benzyliden-crotonaldehyd. Diss. Univ. Berlin 1914.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff ist noch mit Diphenyl-dodecahexaen verunreinigt. Er lässt sich äusserst schwer von diesem durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid trennen. Ganz reines Diphenylhexadeca-octaen wird sich nur unter Anwendung reinsten Phenylheptatrien-als gewinnen lassen.

*Beschreibung des Diphenyl-hexadeca-octaens.* Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus Essigsäure-anhydrid, Dioxan oder Chloroform krystallisiert der Kohlenwasserstoff in sehr kleinen bläulich kupferroten Blättchen. Die Lösungen sind rot gefärbt. Schmelzpunkt des reinsten Präparates 285° unter Zersetzung.

*Oxydation der Diphenyl-poly-ene mit Kaliumpermanganat.* Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Aceton eine solche von Kaliumpermanganat in Aceton zugefügt, nach bestimmten Zeiten eine Lösung von Kaliumjodid in Aceton-Wasser (1:1) zugegeben und nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure das ausgeschiedene Jod mit 0,02-n. Thiosulfat titriert wurde. Das Aceton („Kahlbaum“) wurde durch zweimaliges Destillieren über Kaliumpermanganat gereinigt. Die Acetonlösungen enthielten ca. 0,5 g  $\text{KMnO}_4$  pro 100  $\text{cm}^3$ .

Kohlenwasserstoff	Einwirkungszeit in Min.	Verbrauchtes Thiosulfat in $\text{cm}^3$	Differenz in $\text{cm}^3$
Stilben	2	3,1	0
„	5	2,85	0,25
„	15	2,65	0,45
„	35	2,25	0,85
„	75	1,80	1,30
Butadien	4	3,1	0
„	12	2,8	0,3
„	28	2,6	0,5
„	85	2,1	1,0
Trien	7	3,1	0
„	9	3,05	0,05
„	13	2,95	0,15
„	30	2,7	0,4
„	60	2,4	0,7
„	80	2,2	0,9
Tetraen	4	2,8	0,3
„	9	2,55	0,55
„	20	2,2	0,9
„	55	1,75	1,35
„	100	1,4	1,7

In einer Versuchsreihe wurden Lösungen angewandt, die  $\frac{1}{500}$  Mol Kohlenwasserstoff im Liter enthielten. Die Resultate waren bei äquimolarer Konzentration ungefähr dieselben wie bei Verwendung von Lösungen der Kohlenwasserstoffe, die gleich viele Doppelbindungen in offener Kette enthielten.

Bei dem in Fig. 4 graphisch wiedergegebenen Versuch wurden

0,056 g Tetraen  
 0,067 g Trien  
 0,083 g Butadien  
 0,160 g Stilben

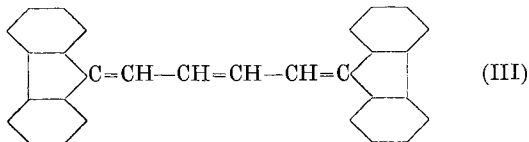
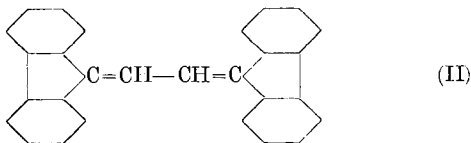
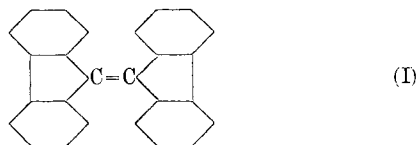
in je 100 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und zu 4 cm<sup>3</sup> dieser Lösungen jeweils 5 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>-Lösung (5 cm<sup>3</sup> = 3,1 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zugegeben, nach bestimmten Zeiten mit 6 cm<sup>3</sup> KJ-Lösung (10 g KJ in 250 cm<sup>3</sup> Aceton + 250 cm<sup>3</sup> Wasser) versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,02-n. Thiosulfat titriert.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische  
 Chemie der Eidgen. Tech. Hochschule.

**Über konjugierte Doppelbindungen II.  
 Synthese von Biphenylen-poly-enen**  
 von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.

(14. X. 27.)

Der rote Kohlenwasserstoff von *de la Harpe* und *van Dorp*<sup>1)</sup>, das Di-biphenylen-äthen<sup>2)</sup> (I) erscheint als Stammsubstanz einer noch unbekanntem Reihe von Di-biphenylen-poly-enen.



<sup>1)</sup> B. **8**, 1049 (1875).

<sup>2)</sup> C. Graebe, B. **25**, 3146 (1892):



Nach den Erfahrungen über Farbvertiefung mit zunehmender Zahl konjugierter Doppelbindungen, über die wir eben berichtet haben, war zu erwarten, dass die Einschaltung nur weniger weiterer Methin-  
gruppen zwischen die Fluorenreste die Farbe der Kohlenwasserstoffe bis nach blau vertiefen werde.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese wählten wir das Fluorenon. Es kam darauf an, ob die an Aldehyden erprobte Bleioxid-Methode sich auf Ketone übertragen lässt. Wie vermutet, gelang es nicht, Fluorenon mit Fluoren in Essigsäure-anhydrid mit Bleioxid zum Di-biphenylen-äthen zu kondensieren. Aber mit Bernsteinsäure und mit Dihydro-muconsäure gelingt die Reaktion und man erhält, wenn auch in bescheidener Ausbeute das 1,4-Di-biphenylen-butadien (II) und das 1,6-Di-biphenylen-hexatrien (III) (*W. Huber*<sup>1)</sup>).

**Tabelle I.**  
Di-biphenylen-poly-ene.

Formel:	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> (I)	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> (II)	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> (III)
Farbe und Krystallform	granatrote Nadeln	hell-braune Nadeln	tief braun-violette Nadeln
Verhalten beim Erhitzen	Smp. 189°	sublimiert bei 360°	Smp. 340° unter Zers.
Löslichkeit bei 20° in CHCl <sub>3</sub>	spielend	0,0707 g in 100 cm <sup>3</sup>	0,1953 g in 100 cm <sup>3</sup>
Verhalten gegen konz. Schwefelsäure	unlöslich in der Kälte	unlöslich in der Kälte	in der Kälte mit stahlblauer Farbe löslich
Pikrat	braunrote Nadeln Smp. 177° unter Zers.	hellbraun-rote Nadeln Smp. 262° unter Zers.	tief rot-violette Nadelchen Smp. 270° unter Zers.
Absorptionsspektrum der Pyridinlösung <sup>2)</sup> (opt. Schwerpunkte der Absorptionsbänder)	472 μμ	455 μμ 427 μμ	555,5 μ 482 μ 450 μ

Überraschender Weise ist das Di-biphenylen-butadien (II) nur orange gefärbt, so dass die Einschaltung der beiden Methin-  
gruppen in das tiefrote Äthen Farbaufhellung bewirkt hat. Die weiteren zwei

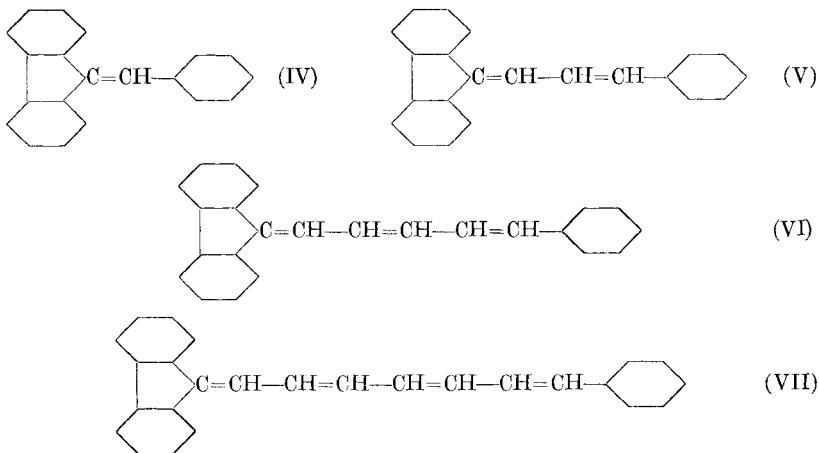
<sup>1)</sup> Kondensation von Fluorenon mit Bernsteinsäure und Dihydromuconsäure bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und PbO. Diplomarbeit E. T. H. Zürich, Juni 1927.

<sup>2)</sup> Grosses Gitterspektroskop System *Zeiss-Formánek*.

Methingruppen im Di-biphenylen-hexatrien bewirken eine erstaunliche Farbvertiefung. Der Kohlenwasserstoff (III) ist tief-braun-violett gefärbt. Der Unterschied zwischen Di-biphenylen-butadien und Di-biphenylen-hexatrien entspricht, gemessen an der Farbenskala der Diphenyl-poly-ene, einen Zuwachs von etwa 6 Methingruppen. Nicht nur der Farbe nach, sondern auch nach seiner geringen Löslichkeit in Chloroform und der Fähigkeit zu sublimieren, will sich das Di-biphenylen-butadien nicht in den Platz fügen, den ihm die Formel zwischen Äthen und Hexatrien zuweist. Wir halten es für möglich, dass diese Sonderstellung durch eine Eigenart des stereochemischen Baues zu Stande kommt.

Von den asymmetrischen Biphenylen-phenyl-poly-enen, die sich vom Benzal-fluoren (IV) ableiten, beschreibt die Literatur nur das gelbe Biphenylen-phenyl-butadien (V), das *J. Thiele*<sup>1)</sup> aus Zimtaldehyd und Fluoren erhielt.

Durch Kondensation von Fluoren mit 5-Phenyl-pentadien-al und mit 7-Phenyl-heptatrien-al erhielten wir das bräunlich-orange gefärbte 1-Biphenylen-6-phenyl-hexatrien (VI) und das tiefrote 1-Biphenylen-8-phenyl-octatetraen (VII) (*C. E. Barrelet*<sup>2)</sup>).



Hier ist also eine stetige Farbvertiefung bei steigendem Molekulargewicht zu beobachten. Die Farbe vertieft sich aber rascher als in der Reihe der Diphenyl-poly-ene. Was dort durch Zuwachs von 4 Methingruppen erreicht wird, gelingt hier schon durch 2.

Eine Unstetigkeit in den Schmelzpunkten macht sich wie beim Trien der Di-biphenylen-reihe auch bei den asymmetrischen Kohlenwasserstoffen geltend. Das Biphenylen-phenyl-butadien und das Bi-

<sup>1)</sup> A. 347, 290 (1906).

<sup>2)</sup> Kondensation von Fluoren und  $\alpha$ -Methyl-indol mit aromatischen Aldehyden, Diplomarbeit E. T. H. Zürich, Juni 1927.

phenylen-phenyl-hexatrien zeigen nahezu gleichen Schmelzpunkt. Der Mischschmelzpunkt liegt aber um 20° tiefer. Dasselbe beobachteten wir bei den Pikraten beider Kohlenwasserstoffe, die sich unter Zersetzung ebenfalls bei nahezu gleicher Temperatur verflüssigen.

**Tabelle II.**  
Biphenylen-phenyl-poly-ene.

Formel	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> (IV)	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> (V)	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> (VI)	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> (VII)
Farbe und Krystallform	strohgelbe Blättchen	chromgelbe Nadelchen	braun-orange Nadeln	tiefrote Nadelchen
Verhalten beim Erhitzen	Smp. 76°	155°	155,5 <sup>1)</sup>	ca. 166° <sup>1)</sup>
		Mischprobe 135°		
Lösung in konz. Schwefelsäure	—	orange	rot	blau
Pikrate	orange gelbe Nadeln Smp. 115°	hellbraunrote Nadeln Smp. 179	tief braunrote Nadeln Smp. 178°	dunkel braunviolette Nadelchen Smp. ca. 196°

### Experimenteller Teil.

#### 1. Di-biphenylen-äthen.

Versuche, diesen Kohlenwasserstoff durch Kondensation von Fluoren mit Fluorenon in Gegenwart von Bleioxyd und Essigsäureanhydrid darzustellen, misslingen. In geringer Ausbeute lässt er sich durch Erhitzen von Fluorenon-azin über den Schmelzpunkt gewinnen. Diese Reaktion ist der Stilben-Synthese von *Th. Curtius*<sup>2)</sup> an die Seite zu stellen.

#### 2. 1,4-Di-biphenylen-butadien.

*Darstellung aus Fluorenon, Bernsteinsäure, Essigsäure-anhydrid und Bleioxyd.*

90,2 g Fluorenon, 29,5 g Bernsteinsäure und 80 g Essigsäureanhydrid werden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und 55,8 g Bleioxyd in kleinen Anteilen hinzugegeben. Nach 15 Minuten hat sich alles Bleioxyd gelöst. Wird das Bleioxyd auf einmal zugegeben, so löst es sich nicht vollständig auf. Die dunkelrotbraune Lösung wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich orange-rote Krystalle ausscheiden. Man nutsch den noch heißen Krystallbrei ab, wäscht mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Alkohol und erhält 4 g des Kohlen-

<sup>1)</sup> Unter Zersetzung.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **39**, 45 (1889).

wasserstoffs. Die Mutterlauge wird nochmals 5 Stunden gekocht und liefert nach dem Abkühlen auf 40° eine zweite etwas weniger reine Fraktion (1,8 g). Gesamtausbeute 5,8 g = 6,5% der Theorie.

*Beschreibung des 1,4-Di-biphenylen-butadiens.*

Der Kohlenwasserstoff fällt durch seine grosse Beständigkeit auf. Er sublimiert bei etwa 360° in orangeroten bis 5 mm langen Nadeln. Er zeigt beim Erhitzen auf über 300° Thermochromie von orange nach rot. Das Di-biphenylen-butadien ist in Alkohol und Äther unlöslich, schwer löslich in Essigsäure-anhydrid, Eisessig und Aceton, etwas leichter in Chloroform (20° 0,0707 g in 100 cm<sup>3</sup>). Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man den Kohlenwasserstoff in kleinen hellbraunen Nadelchen.

3,171 mg Subst. gaben 11,00 mg CO<sub>2</sub> und 1,52 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>28</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C 94,87	H 5,13%
	Gef. „ 94,61	„ 5,36%

3. 1,6-Di-biphenylen-hexatrien.

*Darstellung aus Fluorenon, Dihydro-muconsäure, Essigsäure-anhydrid und Bleioxyd.*

45,1 g Fluorenon, 18 g Dihydro-muconsäure und 38,3 g Essigsäure-anhydrid werden zum Sieden erhitzt und unter gutem Schütteln in kleinen Anteilen 27,9 g Bleioxyd zugegeben. Zur völligen Lösung des Bleioxyds sind etwa 4 Stunden erforderlich. Die klare dunkelbraune Lösung wird noch 5 Stunden weitergekocht, mit 30 cm<sup>3</sup> Eisessig verdünnt und die dabei ausfallenden Krystalle abgesaugt. Man wäscht mit wenig Eisessig und Alkohol und erhält 1 g Kohlenwasserstoff = 2,1% der Theorie. Die Ausbeute ist wesentlich schlechter als bei Di-biphenylen-butadien, da ein Teil der Reaktionsprodukte verharzt, bevor sich alles Bleioxyd gelöst hat. Ferner lässt sich der Kohlenwasserstoff infolge seiner Löslichkeit in Essigsäure-anhydrid nicht so leicht isolieren.

*Beschreibung des 1,6-Di-biphenylen-hexatriens.*

Der Kohlenwasserstoff ist ziemlich löslich in Benzol, Aceton, Essigsäure-anhydrid und Chloroform (20° 0,1353 g), schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man den Kohlenwasserstoff in kleinen tiefbraun-violetten Nadeln. Smp. 340° unter Zersetzung.

3,148 mg Subst. gaben 10,87 mg CO<sub>2</sub> und 1,60 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C 94,20	H 5,80%
	Gef. „ 94,09	„ 5,68%

#### 4. 1-Biphenylen-4-phenyl-butadien.

##### *Darstellung aus Fluoren mit Zimtaldehyd.*

Es wurde nach den Angaben von *J. Thiele* und *A. Henle*<sup>1)</sup> gearbeitet, jedoch nur 1½ Stunden kondensiert, da bei längerer Kondensationsdauer Schmierbildung eintritt. Ausbeute bis 63% der Theorie. (nach *Thiele* etwa 45%). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Eisessig wird der Kohlenwasserstoff rein erhalten. Smp. 155°. Da *J. Thiele* und *A. Henle* keine stimmenden Analysen erhalten konnten, teilen wir das Ergebnis der Verbrennung mit.

3,607 mg Subst. gaben 12,47 mg CO<sub>2</sub> und 1,89 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C	94,24	H	5,76%
	Gef. „	94,29	„	5,86%

#### 5. 1-Biphenylen-6-phenyl-hexatrien.

##### *Darstellung aus Fluoren mit Phenyl-pentadien-al.*

Man löst 6 g Natrium in 300 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und fügt 20 g Fluoren hinzu. Bei 50° werden 20 g Phenyl-pentadien-al, in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, zugesetzt, wobei sich die Lösung momentan dunkel rotbraun färbt und alles Fluoren in Lösung geht. Man verteilt die Flüssigkeit auf 4 kleinere Gefäße und lässt bei 10° stehen. Nach ½ Stunde hat sich die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs als braun-roter Niederschlag ausgeschieden. Man filtriert nach drei Stunden und lässt die Mutterlaugen, welche noch kleine Mengen Kohlenwasserstoff ausscheiden, stehen. Der Rückstand wird mehrmals aus Essigsäure-anhydrid und Aceton umkrystallisiert, um vorhandenes Butadien zu entfernen. Ausbeute an reinstem Produkt 4,2 g = 11% der Theorie.

##### *Beschreibung des 1-Biphenylen-6-phenyl-hexatriens.*

Der Kohlenwasserstoff ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol, aus Aceton oder Essigsäure-anhydrid krystallisiert er in braun-orangen Nadeln vom Smp. 155,5°. Nach zehnmalem Umkrystallisieren aus Aceton und Essigsäure-anhydrid hatte sich der Schmelzpunkt nicht geändert. Mischprobe mit dem bei 155° schmelzenden Butadien: 120°. Mischprobe der beiden Pikrate<sup>2)</sup> zeigte eine Depression von 19°.

4,039 mg Subst. gaben 13,94 mg CO<sub>2</sub> und 2,145 mg H<sub>2</sub>O

3,296 mg Subst. gaben 11,36 mg CO<sub>2</sub> und 1,745 mg H<sub>2</sub>O

3,388 mg Subst. gaben 11,69 mg CO<sub>2</sub> und 1,80 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C	94,08	H	5,92%
	Gef. „	94,13; 94,00; 94,10	„	5,94; 5,92; 5,94%

<sup>1)</sup> A. 347, 290 (1906).

<sup>2)</sup> R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. 11, 119 (1928).

6. 1-Biphenylen-8-phenyl-octatetraen.

*Darstellung aus Fluoren mit Phenyl-heptatrien-al.*

8 g Fluoren werden in 150 cm<sup>3</sup> 2-proz. Natriumalkoholatlösung gelöst und bei 55° 5 g Phenyl-heptatrien-al, in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Man verteilt in drei Gefäße. Nach einstündigem Stehen bei 15° wird der gebildete rote Niederschlag abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton-Methylalkohol erhält man 0,44 g Kohlenwasserstoff = 5% der Theorie.

*Beschreibung des 1-Biphenylen-8-phenyl-octatetraens.*

Das Tetraen ist schwer löslich in Alkohol und Äther, gut löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure-anhydrid. Aus einem Gemisch von Aceton-Methylalkohol krystallisiert es in kleinen roten Nadelchen vom Smp. 166°. Das Produkt enthält wahrscheinlich noch kleine Mengen Trien.

7. 1-[2,7-Dibrom-biphenylen]-4-phenyl-butadien.

9 g 2,7-Dibrom-fluoren werden zu einer Lösung von 6 g Natrium in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gegeben. Bei 50° fügt man 20 g Zimtaldehyd, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol hinzu, wobei das Dibromfluoren in Lösung geht und die Farbe nach rot umschlägt. Beim Abkühlen auf 0° scheiden sich 4,4 g = 40% der Theorie des gelben Kondensationsproduktes aus.

*Beschreibung des 1-Dibrom-biphenylen-4-phenyl-butadiens.*

Der Körper ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton. Aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert er in kleinen gelben Nadelchen vom Smp. 210°. Die Farbe ist genau dieselbe wie diejenige des Cinnamyliden-fluorens.

4,545 mg Subst. gaben 3,918 mg AgBr  
 $C_{22}H_{14}Br_2$  Ber. Br 36,5%  
 Gef. „ 36,69%

8. 1-Biphenylen-4-o-nitrophenyl-butadien.

Die Darstellung erfolgte in genau gleicher Weise wie beim Cinnamyliden-fluoren, ausgehend von o-Nitro-zimtaldehyd. Ausbeute 20% der Theorie. Der Nitrokörper ist etwas schwerer löslich als das Cinnamyliden-fluoren. Er ist jedoch wesentlich dunkler gefärbt als dieses. Aus einem Gemisch von Chloroform-Methylalkohol erhält man hellbraune Blättchen vom Smp. 186°.

4,142 mg Subst. gaben 0,453 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (720 mm 24°)  
 $C_{22}H_{15}O_2N$  Ber. N 4,30%  
 Gef. „ 4,85%

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische  
 Chemie der Eidgen. Tech. Hochschule.

## Über konjugierte Doppelbindungen III. Wasserstoff- und Brom-anlagerung an Poly-ene<sup>1)</sup>

von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.

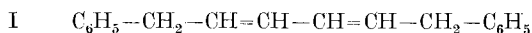
(26. X. 27.)

Seine Theorie der konjugierten Doppelbindungen hat *J. Thiele*<sup>2)</sup> abgeleitet aus dem Additionsverhalten verhältnismässig komplizierter Verbindungen, unter denen nur wenige symmetrische Kohlenwasserstoffe erscheinen. Es gilt als Regel, dass bei der Reduktion der Wasserstoff sich an die Enden des Systems von zwei konjugierten Doppelbindungen begibt. Trifft diese Regel auch noch bei einer grösseren Zahl konjugierter Doppelbindungen zu? Die voranstehenden Untersuchungen haben uns genügendes Material zur Prüfung dieser Frage in die Hände gegeben.

Die Addition von Wasserstoff an die Poly-ene, namentlich an das Diphenyl-hexatrien, -octatetraen, -decapentaen und an das Biphenylen-phenylbutadien, nahmen wir nach drei verschiedenen Methoden vor: mit Natrium-amalgam in Benzol-Alkohol, mit Aluminium-amalgam in feuchtem Äther und katalytisch mit Palladiumkohle bezw. mit Platinoxid und Wasserstoff.

### Reduktion mit Amalgam.

Durch Natrium-amalgam wird das gelbe Diphenyl-hexatrien zu einem farblosen Dihydrokörper reduziert, der durch katalytische Hydrierung unter Aufnahme von zwei weiteren Molen Wasserstoff in 1,6-Diphenyl-hexan übergeht. Der Ozonabbau des schön krystallisierenden Dihydrokörpers in Eisessig ergibt nach anschliessender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd über 75% der für zwei Mole berechneten Menge reiner Phenyl-essigsäure neben geringen Mengen von Phenylacetaldehyd, die sich der Oxydation entziehen. Dadurch wird bewiesen, dass die Wasserstoffaddition in 1,6-Stellung stattgefunden hat und dem erhaltenen Reduktionsprodukt die Formel eines 1,4-Dibenzylbutadiens (I) zukommt.



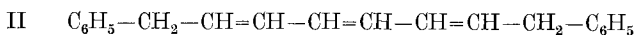
Bei der Reduktion von Diphenyl-hexatrien mit Aluminium-amalgam wird dasselbe Dibenzyl-butadien erhalten.

Vom 1,8-Diphenyl-octa-tetraen gelingt es in gleicher Weise ein farbloses Reduktionsprodukt zu gewinnen. Da dieses bei der kata-

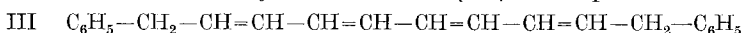
<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Versammlung südwest-deutscher Chemiedozenten in München am 22. April 1927.

<sup>2)</sup> A. 306, 198 (1899).

lytischen Hydrierung drei Mole Wasserstoff aufnimmt und dabei 1,8-Diphenyl-octan liefert, liegt ebenfalls ein Dihydrokörper vor. Durch Abbau mit Ozon wurde das Vorliegen eines 1,6-Dibenzyl-hexa-triens (II) sichergestellt.



Beim orangefarbigen Diphenyl-deca-pentaen führt die Reduktion mit Natrium-amalgam wiederum zu einer farblosen, gut krystallisierenden Verbindung. Wenn auch die quantitative Hydrierung zum 1,10-Diphenyl-decan noch aussteht, so ist es doch auf Grund des Ozon-abbaus, der Phenyl-acetaldehyd und Phenyl-essigsäure liefert, sehr wahrscheinlich als 1,8-Dibenzyl-octa-tetraen (III) anzusprechen.



*Wir finden somit, dass die Thiele'sche Theorie weit über ihre bisherigen Anwendungsgrenzen hinaus im Sinne ihres Begründers das Additionsverhalten konjugierter Systeme gegenüber Wasserstoff verständlich macht. Der 1,4- Addition der Butadiene stellen wir die 1,6-Addition des Hexatriens, die 1,8-Addition des Octa-tetraens und die 1,10-Addition des Deca-pentaens zur Seite.*

Bei den Versuchen mit Natrium-amalgam entstehen unter den gewählten Bedingungen neben den beschriebenen Dibenzyl-poly-enen noch ölige Produkte, bei den Versuchen mit Aluminium-amalgam höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist<sup>1)</sup>. Nach *H. Wislicenus*<sup>2)</sup> sollte Aluminium-amalgam nicht befähigt sein, Doppelbindungen in offenen Kohlenstoffketten zu hydrieren. Wir finden an den Poly-enen keinen Unterschied zwischen gut präpariertem Aluminium-amalgam und Natrium-amalgam und glauben für die Darstellung der Dibenzyl-poly-ene sogar dem Aluminium-amalgam den Vorzug geben zu dürfen, dessen sich schon *J. Thiele* und seine Mitarbeiter<sup>3)</sup> zur Reduktion des Cinnamyliden-fluorens und von Fulvenabkömmlingen bedient haben.

Ganz unzulänglich ist die Verwendung von Natrium-amalgam zur Reduktion ungesättigter Verbindungen, deren Dihydrokörper durch das entstehende Alkali Isomerisierung unter Verschiebung einer Doppelbindung erleiden. Das Aluminium-amalgam als neutrales Reduktionsmittel gestattet es, in solchen Fällen die primär entstehenden Reduktionsprodukte zu fassen, die allein für eine Prüfung der *Thiele*-schen Theorie in Betracht kommen. Ein lehrreiches Beispiel dafür haben Versuche über die Amalgamreduktion des 1-Biphenylen-4-phenylbutadiens (Cinnamyliden-fluoren IV) geliefert.

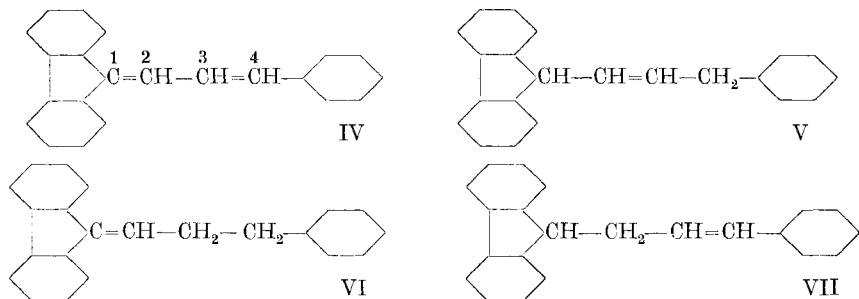
<sup>1)</sup> Die Entstehung dürfte in gleichem Sinne zu deuten sein, wie bei der Addition von Natrium-metall an subst. Butadiene, die *W. Schlenk* untersucht hat. *Houben-Weyl*, Bd. IV, 945 (1924).

<sup>2)</sup> *J. pr.* [2] **54**, 65 (1896).

<sup>3)</sup> *A.* **347**, 249, 275, 290 (1906); *J. Thiele* und *K. Merck*, *A.* **415**, 257 (1918); *W. Bernthsen*, *A.* **415**, 274 (1918); *H. M. Wüest*, *A.* **347**, 292 (1918).



Reduziert man mit Aluminium-amalgam, so entsteht unter 1,4-Addition das 1-Fluorenyl-2-benzyl-äthylen (V), reduziert man mit Natrium-amalgam, so wird unter 3,4-Addition 1-Biphenylen-4-phenyl-buten-1 (VI) erhalten<sup>1)</sup>.



J. Thiele<sup>2)</sup> hat durch mehrstündiges Kochen mit Natriumalkoholat das Fluorenyl-benzyl-äthylen in den von uns durch Reduktion mit Natrium-amalgam erhaltenen Kohlenwasserstoff (VI) umlagern können. Es schien demnach, obwohl wir die Reduktion mit Natrium-amalgam unter Eiskühlung vorgenommen hatten möglich, dass eine sekundäre Umlagerung vorliegt. Es ist in der Tat gelungen, schon bei 0° durch kurzdauernde Behandlung des 1,4-Dihydrokörpers (V) mit Natrium-amalgam in sehr guter Ausbeute den 3,4-Dihydrokörper (VI) zu erhalten. Die Konstitution des letztgenannten Kohlenwasserstoffs, für den J. Thiele noch Formel (VII) in Betracht gezogen hat, ist durch Ozonabbau sichergestellt worden, der Fluorenon und Hydrozimtsäure geliefert hat (R. Feer<sup>3)</sup>).

#### Vergleich der Diphenyl- und Dibenzyl-poly-ene.

Die Unterbrechung der Konjugation in den Diphenyl-poly-enen bedingt eine schlagartige Veränderung der meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Dibenzyl-poly-ene sind recht unbeständig und unterliegen besonders in nicht ganz reinem Zustande an der Luft der Autoxydation, wobei Aldehydgeruch auftritt. Sie sind im Gegensatz zu den Diphenyl-poly-enen farblos und schmelzen 150 bis 200° tiefer als diese. Sehr auffallend ist auch die Änderung in den Löslichkeitseigenschaften. Die Dibenzyl-verbindungen sind in Äther und Petroläther sehr leicht löslich, die Diphenyl-verbindungen nahezu unlöslich. Mit Trinitrobenzol und Pikrinsäure werden keine Molekelverbindungen mehr erhalten, während sie von den Diphenyl-verbindungen leicht isolierbar sind.

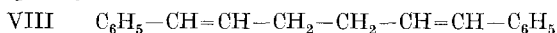
Wird die Konjugation nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Phenylresten unterbrochen, so ändern sich die physikalischen Eigen-

<sup>1)</sup> Siehe in diesem Zusammenhang E. Erlenmeyer, J. pr. [2] **65**, 354 (1902).

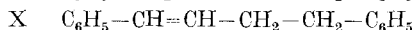
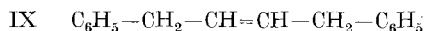
<sup>2)</sup> A. **347**, 310 (1906).

<sup>3)</sup> Über Wasserstoffanlagerung an 1-Biphenylen-4-phenyl-butadien, Diplomarbeit E.T.H. Zürich. Juli 1927.

schaften in gleicher Weise wie bei der  $\omega, \omega'$ -Addition, es sind aber noch Trinitrobenzol-verbindungen und Pikrate erhältlich. (Siehe IV. Mitteilung.)  
Das 1,6-Diphenyl-hexadien-1,5 von *H. Rupe* und *J. Bürgin*<sup>1)</sup>



zeigt fast gleichen Schmelzpunkt wie das Dibenzyl-butadien (I) und das Dibenzyl-äthylen (IX) schmilzt bei nahezu gleicher Temperatur wie das 1,4-Diphenyl-buten-1 (X).



Das 1,4-Diphenyl-buten-1 hat *J. Navarro*<sup>2)</sup> durch Umsetzung von Phenylpropyl-magnesiumbromid mit Benzaldehyd und Abspaltung von Wasser aus dem erhaltenen Carbinol dargestellt.

### Katalytische Hydrierung.

Die Theorie von *J. Thiele* erklärt zwar das Verhalten der Poly-ene bei der Reduktion mit Amalgam, die katalytische Hydrierung nimmt aber einen ganz andersartigen Verlauf. Wenn man Diphenyl-hexatrien, in Essigsäure-anhydrid gelöst, mit Palladiumkohle und Wasserstoff schüttelt, bis die für die Bildung von Dibenzyl-butadien berechnete Menge (1 Mol) Wasserstoff aufgenommen ist, so werden  $\frac{2}{3}$  unverändertes Trien neben  $\frac{1}{3}$  Diphenyl-hexan erhalten. Die katalytische Hydrierung erfasst also gleich alle drei Doppelbindungen. Dieses Ergebnis ist so zu verstehen, dass die partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe durch den katalytisch erregten Wasserstoff leichter abgesättigt werden als das Trien selbst. Hierin gleicht das Diphenyl-hexatrien ganz und gar den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es ist auch beim Benzol noch nicht gelungen, durch katalytische Hydrierung die Di- oder Tetrahydro-Verbindung zu fassen. Die Bildung der Dibenzyl-poly-ene bei der Reduktion von Diphenyl-poly-enen mit Amalgam entspricht der Reduktion des Naphthalins mit Natrium und Alkohol<sup>3)</sup> wobei 1,4-Dihydro-naphthalin gebildet wird.

Die durch katalytische Hydrierung erhaltenen  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-paraffine, z. B. das 1,6-Diphenyl-hexan, sind in der Literatur<sup>4)</sup> als flüssig beschrieben. Wir erhielten das 1,6-Diphenyl-hexan in farblosen Kristallen vom Smp. 137°, vielfach aber nur als farbloses Öl, das erst bei 0° erstarrte. Die Schmelzpunktregel-mässigkeiten in der Reihe der  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-paraffine sollten eingehender geprüft werden, da einerseits viele Angaben zweifellos irrig, andererseits aber sicher Anomalien vorhanden sind. So schmilzt das reinste von uns erhaltene 1,4-Diphenyl-

<sup>1)</sup> B. **43**, 172 (1910). *J. von Braun* und *Z. Köhler* B. **51**, 79 (1918).

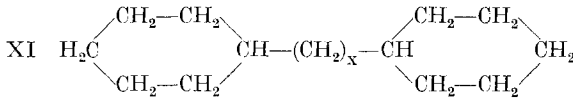
<sup>2)</sup> Darstellung von Diphenyl-hexadien-1,5 und Diphenyl-buten-1. Diplomarbeit E.T.H. Zürich. Juni 1927.

<sup>3)</sup> *E. Bamberger* und *W. Lochter*, B. **20**, 3073 (1887).

<sup>4)</sup> *W. Borsche* und *J. Wollemann*, B. **44**, 3185 (1911); *J. von Braun* und *H. Deutsch*, B. **45**, 2171 (1912); *W. Borsche* und *J. Wollemann*, B. **45**, 3713 (1912).

butan, das entgegen den bestehenden Angaben<sup>1)</sup> weder in festem Zustand noch in Lösung fluoresciert, ebenso wie 1,2-Diphenyl-äthan bei 52°.

Hydriert man Diphenyl-poly-ene in Eisessig mit Platinoxid und Wasserstoff, so werden nicht nur die Doppelbindungen der Kette, sondern auch die Phenylreste mit Wasserstoff abgesättigt. Man gelangt in die noch unbekannte Reihe der Dicyclo-hexyl-paraffine

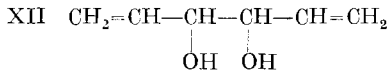


von denen wir das Butan, Hexan und Octan dargestellt haben. Die niederen Glieder sind bei Zimmertemperatur flüssig. Das Dicyclo-hexyl-octan schmilzt bei 26°.

Die kinetische Verfolgung hat ergeben, dass die Hydrierung der Diphenyl-poly-ene mit Platinoxid in zwei deutlich getrennten Stufen vor sich geht. Die für die Kohlenstoffkette berechnete Menge Wasserstoff wird sehr schnell aufgenommen, die Hydrierung der Phenylreste verläuft langsamer. Durch partielle Hydrierung von Stilben, Diphenyl-butadien und Diphenyl-hexatrien mit Platinoxid haben wir in quantitativer Ausbeute die entsprechenden Diphenyl-paraffine gewonnen. Es ist aber nur ein verhältnismässig geringer Unterschied der Hydriergeschwindigkeiten zwischen den Polyen-ketten und den Benzolkernen erkennbar.

#### Addition von Brom.

Im Gegensatz zur Wasserstoff-addition folgt, wie besonders *F. Straus*<sup>2)</sup> hervorhebt, die Bromaddition an konjugierte Systeme nur ausnahmsweise der *Thiele*'schen Theorie. Das Butadien addiert zwar vorzugsweise in 1,4-Stellung<sup>3)</sup>, beim 1,4-Diphenyl-butadien wird aber zu über 95% 1,2-Dibromid gebildet<sup>2)</sup>. Von Kohlenwasserstoffen mit drei konjugierten Doppelbindungen ist bisher nur das Hexatrien von *P. van Romburgh* und *W. van Dorssen*<sup>4)</sup> untersucht worden. Es geht unter Aufnahme von 2 Bromatomen sehr leicht in das nämliche Dibromid über, das auch aus Divinyl-glykol<sup>5)</sup> (XII) mit Phosphortribromid erhalten wird. Es schien demnach<sup>6)</sup>, dass sich das Brom an die mittleren



<sup>1)</sup> *P. Sabatier* und *J. B. Senderens*, C. r. **135**, 89 (1902).

<sup>2)</sup> A. **342**, 190 (1905).

<sup>3)</sup> A. **306**, 198 (1899).

<sup>4)</sup> Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam **8**, 541 und 565 (1905); **9**, 111 (1906); **16**, 1090 (1914); Soc. **89**, 130 und 722 (1906).

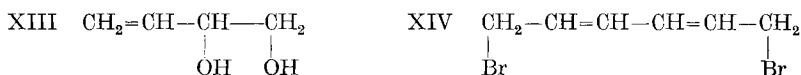
<sup>5)</sup> *R. Kuhn* und *O. Rebel*, B. **60**, 1565 (1927); *G. Griner*, Ann. chim. phys. [6] **26**, 369 (1892).

<sup>6)</sup> *V. Meyer* und *P. Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie, Bd. I, 1. Teil 890. Fussnote 1. (2. Auflage 1906.)

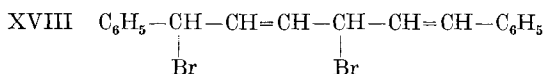
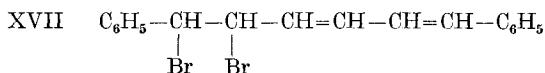
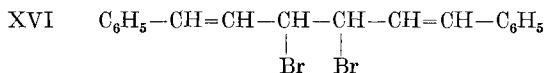
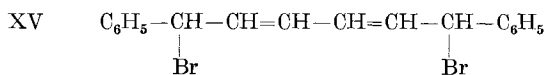
Kohlenstoffatome des Triens addiert. Es ist allerdings *van Romburgh* und *van Dorssen* nicht gelungen, das Dibromid in Divinyl-glykol zurück-zuwandeln. Nach den zahlreichen Erfahrungen über molekulare Umlagerungen von der Art



die wir vor allem *F. Straus*<sup>1)</sup> verdanken, musste aber beim Ersatz der OH-Gruppen im Divinyl-glykol durch Brom mit einer Isomerisierung ähnlicher Art gerechnet werden. Vor kurzem hat *Ch. Prévost*<sup>2)</sup> aus Erythrol (XIII) mit Phosphortribromid das 1,4-Dibromid des Butadiens erhalten und in einer neueren Untersuchung<sup>3)</sup> hat er einen wichtigen Beitrag zur Frage nach der Konstitution des Hexatrien-dibromids geliefert. Diesem erteilt er die Formel eines 1,6-Additionsproduktes (XIV).



Beim Diphenyl-hexatrien verläuft aber die Addition des Broms wieder anders. Es kommen, wenn man von stereoisomeren Formen ab- sieht, die folgenden 4 Möglichkeiten (XV—XVIII) in Betracht:



Durch Ozonabbau sollten im ersten Falle (1,6-Addition) zwei Mole Bromphenyl-essigsäure erhältlich sein, im zweiten Falle (3,4-Addition) zwei Mole Benzoesäure. Im dritten Falle (1,2-Addition) sollte nach der von *F. Straus* am Diphenyl-butadien-1,2-dibromid erprobten Methode beim Ozonabbau ein Mol Benzaldehyd und ein Mol Bromzimtaldehyd auftreten. Für den Fall der 1,4-Addition (XVIII) sollte ein Mol Benzoesäure und ein Mol Bromphenyl-essigsäure auftreten.

In sehr zahlreichen Versuchen, die wir anfangs in strenger Anlehnung an die Arbeitsweise von *F. Straus*, später unter vielen anderen Bedingungen durchgeführt haben, wurden beim Ozonabbau des Diphenyl-

<sup>1)</sup> B. **42**, 2872 (1909). Siehe in diesem Zusammenhang auch *J. Meisenheimer*, A. **456**, 126 (1927).

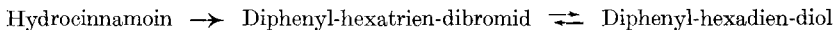
<sup>2)</sup> *Ch. Prévost*, C. r. **183**, 1292 (1926).

<sup>3)</sup> *Ch. Prévost*, C. r. **184**, 458 (1927).

hexatrien-dibromids regelmässig 90—99% der für ein Mol berechneten Menge Benzoesäure erhalten.

Beim Hydrocinnamoin gelingt es demgegenüber spielend 2 Mole Benzoesäure mit mehr als 90% der Theorie zu fassen. Wir halten es demnach für sicher, dass *die Bromaddition an Diphenyl-hexatrien asymmetrisch verläuft*. Da es in keinem Falle gelungen ist, Bromzimtaldehyd, der durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist, auch nur spurenweise zu erhalten, möchten wir bei der Wahl zwischen den übrigbleibenden asymmetrischen Formeln für das Diphenyl-hexatrien-dibromid (XVII und XVIII) der letzteren den Vorzug geben.

Das Diphenyl-hexatrien-dibromid, das wir durch Anlagerung von zwei Bromatomen an das Trien erhalten haben, ist identisch mit dem Dibromid, das durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Hydrocinnamoin entsteht. Der Ersatz der OH-Gruppen durch Brom wird also auch hier von einer Umlagerung begleitet. In Übereinstimmung damit lässt sich aus dem Dibromid auf keine Weise mehr Hydrocinnamoin zurückgewinnen. Man erhält vielmehr ein Gemisch öligler Glykole, neben einer kleinen Menge farbloser Krystalle, die sich als ein Isomeres des Hydrocinnamoin erwiesen haben. Dieses neue 1,6-Diphenyl-hexadien-diol lässt sich, sowie die öligen Glykole durch Phosphortribromid leicht in Diphenyl-hexatrien-dibromid zurückverwandeln:



Die Konstitutionsaufklärung des krystallisierten Diphenyl-hexadien-diols steht noch aus.

Während Diphenyl-hexatrien die ersten zwei Bromatome ziemlich rasch addiert, erfolgt die weitere Aufnahme von Brom recht langsam. Wir isolierten ein farbloses Tetrabromid, das sich durch seine grössere Beständigkeit vor dem Dibromid und durch seine grössere Löslichkeit vor dem Hexabromid auszeichnet. Das Diphenyl-hexatrien-hexabromid ist ein recht beständiger Körper. Beim Kochen mit Zinkstaub in Aceton erhält man in berechneter Menge Diphenyl-hexatrien zurück. Es gleicht darin dem Benzol-hexabromid, das unter denselben Bedingungen unter Rückbildung von Benzol ebenfalls alle 6 Bromatome abgibt.

Beim Diphenyl-octa-tetraen verliefen Versuche zur partiellen Ab-sättigung der Doppelbindungen mit Brom bisher noch nicht befriedigend. Es bildet sich nämlich besonders leicht die höchste Additionsstufe, das Octabromid. Man könnte nun meinen, dass bei den höheren Diphenyl-poly-enen die Bildung der höchsten Brom-additionsprodukte immer mehr bevorzugt sein wird. Der Versuch ergibt das Gegenteil. Unter den Bedingungen, die beim Trien und Tetraen glatt zum Hexa-bezw. Octabromid führen, nimmt das Diphenyl-deca-pentaen nur 6 Bromatome auf. Das farblose schön krystallisierte Hexabromid des Deca-pentaens passt schon durch seine grosse Löslichkeit nicht in die

Reihe der Per-brom-additions-produkte der Diphenyl-poly-ene. Mit Zinkstaub liefert es den fünffach ungesättigten Kohlenwasserstoff zurück. Vom Diphenyl-dodeca-hexaen bis zum Diphenyl-hexadeca-octaen sind noch keine Bromadditionsprodukte isoliert worden. Man beobachtet aber bei den Kohlenwasserstoffen mit vier und mehr Doppelbindungen, wenn man sie mit einer Lösung von Brom in Chloroform übergiesst, das Auftreten einer tief-smaragdgrünen Färbung, die wohl auf die Bildung von Molekelverbindungen zwischen Brom und den Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist, wie sie *D. Vorländer*<sup>1)</sup> bei Di-[phenyl-pentadienal]-aceton und ähnlichen Verbindungen beschrieben hat (Addukte). Besonders schön ist die Erscheinung an den höheren Diphenyl-poly-enen zu beobachten, wenn man auf den festen Kohlenwasserstoff Bromdämpfe einwirken lässt.

Beim Dibenzyl-octa-tetraen (III) nahm die Bromierung einen unerwarteten Verlauf. Das Halogen wurde nicht addiert, sondern es bewirkte Oxydation. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde Diphenyl-deca-pentaen erhalten. So gross ist das Bestreben des partiell hydrierten Kohlenwasserstoffs, das durchgehend konjugierte Poly-en zu regenerieren.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung von 1,4-Diphenyl-buten-1.

Man übergiesst 5,4 g aktiviertes Magnesium mit 20 cm<sup>3</sup> Äther und lässt eine Lösung von 45 g 3-Phenyl-propyl-bromid<sup>2)</sup> in 50 cm<sup>3</sup> Äther zutropfen. Wenn die Reaktion etwas nachgelassen hat, erhitzt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten fügt man tropfenweise 24 g frisch destillierten Benzaldehyd zu. Man zersetzt mit Eis und Salzsäure, wäscht die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung, Soda und Wasser. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das erhaltene Öl in einem kleinen Rundkolben auf 180° erhitzt. Nach beendeter Wasserabspaltung wird im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge geht bei 7 mm Hg zwischen 172—175° über. Das nach einigem Stehen erstarrende Destillat wird aus heissem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 18 g = 35% der Theorie.

#### Beschreibung des Diphenyl-butens-1.

Der Kohlenwasserstoff ist schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, Aceton und Benzol. Aus Methylalkohol krystallisiert er in farblosen Nadelchen vom Smp. 47°. Schmelzpunkt und Löslichkeit stimmen mit dem durch Amalgamreduktion aus Diphenyl-butadien erhältlichen Diphenyl-buten-2 weitgehend überein. Das Diphenyl-buten-1 bildet

<sup>1)</sup> *D. Vorländer, E. Fischer und K. Kunze*, B. **58**, 1284 (1925).

<sup>2)</sup> *H. Rupe und J. Bürgin*, B. **43**, 172 (1910).

aber im Gegensatz zum Dibenzyl-äthylen leicht ein Pikrat und eine Trinitrobenzol-Verbindung und die Mischprobe der beiden Butene schmilzt bei 30°.

3,094 mg Subst. gaben 10,46 mg CO<sub>2</sub> und 2,12 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C	92,25	H	7,75%
	Gef. „	92,20	„	7,67%

### A. Reduktion mit naszierendem Wasserstoff.

#### 1. Dibenzyl-butadien aus Diphenyl-hexatrien.

a) *Reduktion mit Aluminium-amalgam.* 10 g Diphenyl-hexatrien und 30 g frisch hergestelltes Aluminium-amalgam (Griess) werden mit 300 cm<sup>3</sup> feuchtem Äther übergossen. Man rührt um und gibt beim Nachlassen der Wasserstoffentwicklung tropfenweise Wasser zu. Das Diphenyl-hexatrien geht ziemlich rasch in Lösung. Die Reduktion ist bei Anwendung fein pulverisierten Kohlenwasserstoffs und guten Amalgams nach etwa drei Stunden beendet. Man filtriert und saugt den Äther weitgehend im Vakuum ab. Nach Versetzen mit Methylalkohol erhält man 6 g = 60% der Theorie an Dibenzyl-butadien.

b) *Reduktion mit Natrium-amalgam.* 10 g Diphenyl-hexatrien werden in 300 cm<sup>3</sup> siedendem Benzol gelöst und mit 150 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol versetzt, wobei das Trien sehr fein krystallisiert ausfällt. Man fügt insgesamt 80—100 g 4-proz. Natriumamalgam in 4 Portionen hinzu und schüttelt 8 Stunden auf der Schüttelmaschine. Sobald die blaue Fluoreszenz der Lösung verschwunden ist, ist die Reduktion beendet. Die Benzollösung wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und das Benzol nach dem Trocknen bis auf 10 cm<sup>3</sup> abgedampft. Beim Versetzen mit absolutem Methylalkohol fällt das Dibenzyl-butadien in nahezu reinem Zustande aus. Ausbeute 5 g = 50% der Theorie. Zur weiteren Reinigung wird in wenig Aceton gelöst und mit Methylalkohol versetzt. In den Mutterlaugen ist noch etwas Dibenzyl-butadien enthalten neben einem gelben Öl, welches vielleicht ein weiteres Reduktionsprodukt darstellt.

Wird die Reduktion in der Hitze ausgeführt, so ist bei gleich langer Reduktionsdauer die Ausbeute geringer, die Menge der gebildeten Öle grösser. Merkwürdigerweise lässt sich dabei aus der alkalischen Waschlösung eine kleine Menge Phenyl-essigsäure isolieren.

#### Beschreibung des Dibenzyl-butadiens.

Der Kohlenwasserstoff ist ganz beträchtlich leichter löslich als Diphenyl-hexatrien, sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Petroläther und Aceton, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Das Dibenzyl-butadien krystallisiert in vier verschiedenen Formen: aus Methylalkohol-Aceton bei langsamem Abkühlen in spindelförmigen Krystallen, aus Äther beim langsamen Eindunsten in rhombischen Platten, aus mässig konzentrierter Acetonlösung in grossen

Prismen und aus sehr konzentrierter Acetonlösung in langen farblosen Nadeln. Smp. 79°. Dibenzyl-butadien ist unzersetzt destillierbar. In nicht ganz reinem Zustande ist der Kohlenwasserstoff recht unbeständig; bei der Zersetzung bildet sich ein hellgelbes Öl, dabei tritt Benzaldehyd-geruch auf.

4,161 mg Subst. gaben 14,09 mg CO<sub>2</sub> und 2,96 mg H<sub>2</sub>O

3,213 mg Subst. gaben 10,86 mg CO<sub>2</sub> und 2,15 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 92,35; 92,19	H 7,96; 7,49%

c) *Ozonabbau des Dibenzyl-butadiens.* 1,5 g Dibenzyl-butadien werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Man zersetzt durch 5-stündiges Kochen mit 75 cm<sup>3</sup> reinem Perhydrol, das in kleinen Anteilen zugegeben wird. Die Essigsäure verflüchtigt sich dabei weitgehend. Man macht alkalisch und äthert aus. In der ätherischen Lösung ist eine kleine Menge Phenylacetaldehyd enthalten, erkennbar am charakteristischen hyacinth-artigen Geruch. Die alkalische Lösung liefert nach dem Ansäuern und Ausäthern einen farblosen, teilweise krystallinen Rückstand, der in wenig Petroläther aufgenommen wird. Der Petroläther wird im Exsikkator über Natronkalk abgesaugt, es hinterbleiben 1,35 g Phenylessigsäure (77% der Theorie), die nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser bei 72° schmilzt. Mischprobe mit Phenylessigsäure 74°.

d) *Hydrierung von Dibenzyl-butadien zu Diphenyl-hexan.* 1 g Dibenzyl-butadien wurde in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig „Kahlbaum“ mit 1 g Palladiumkohle, enthaltend 66 mg Pd, bei 715 mm und 16° hydriert. Die Hydrierung war nach zwei Stunden beendet.

1 g Dibenzyl-butadien verbrauchte 210 cm<sup>3</sup> Wasserstoff, für 2 H<sub>2</sub> bei 715 mm und 16° waren 205 cm<sup>3</sup> berechnet.

Der Eisessig wird im Vakuum bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl, das in Eis-Kochsalzmischung krystallin erstarrt. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung zerfließen die Krystalle, scheiden sich aber zum Teil nach einigen Tagen wieder ab und lassen sich durch Abpressen auf Ton gut isolieren. Smp. des Diphenyl-hexans 137°. (Siehe Seite 138.)

#### Diphenyl-hexadien-1,5.

Die Darstellung erfolgte nach der von *H. Rupe* und *J. Bürgin*<sup>1)</sup> angegebenen Methode mit etwa 10% Ausbeute. Die Angaben von *J. v. Braun*<sup>2)</sup>, dass man sehr gute Ausbeuten erhält, konnten wir nicht bestätigen.

<sup>1)</sup> *H. Rupe* und *J. Bürgin*, B. **43**, 172 (1910).

<sup>2)</sup> *J. von Braun* und *Z. Köhler*, B. **51**, 82 (1918).



Das Diphenyl-hexadien-1,5 gibt mit dem um 2° tiefer schmelzenden Dibenzyl-butadien eine Depression von 20°. Die Löslichkeiten der beiden Kohlenwasserstoffe sind sehr ähnlich. Hingegen bildet das Diphenyl-hexadien-1,5 ein Pikrat und eine Trinitrobenzol-Verbindung, das Dibenzyl-butadien unter denselben Bedingungen nicht.

## 2. *Dibenzyl-hexa-trien aus Diphenyl-octa-tetraen.*

### a) *Reduktion mit Natrium- und Aluminium-amalgam.*

Die Reduktion wird in genau gleicher Weise durchgeführt wie beim Diphenyl-hexa-trien, wobei das Dibenzyl-hexa-trien in einer Ausbeute von etwa 50% der Theorie erhalten wird. Der Kohlenwasserstoff muss sofort nach der Reduktion gereinigt werden, da er in rohem Zustande schon nach kurzem Stehen Zersetzung erleidet.

#### Beschreibung des Dibenzyl-hexa-triens.

Der Kohlenwasserstoff ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Petroläther und Eisessig, leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform. Er krystallisiert aus Aceton-Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 68°.

3,826 mg Subst. gaben 12,92 mg CO<sub>2</sub> und 2,65 mg H<sub>2</sub>O

3,365 mg Subst. gaben 11,37 mg CO<sub>2</sub> und 2,30 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 92,10; 92,15	„ 7,75; 7,65%

### b) *Ozonabbau des Dibenzyl-hexa-triens.*

Nach genau gleicher Arbeitsweise wie beim Dibenzyl-butadien wurden 70% der Theorie an reiner Phenylessigsäure erhalten.

### c) *Hydrierung von Dibenzyl-hexa-trien zu Diphenyl-octan.*

1 g Dibenzyl-hexa-trien wurde mit Pd-Kohle in gleicher Weise hydriert wie das Dibenzyl-butadien. Es wurden bei 716 mm und 15° 285 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen (ber. für 3 Mole H<sub>2</sub> 288 cm<sup>3</sup>). Die Hydrierung war nach 2 Stunden beendet. Man erhielt ein farbloses Öl, welches bei + 10° krystallinisch erstarrte. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich an der Gefäßwandung Krystalle abgesetzt, die sich jedoch in der Mutterlauge ausserordentlich leicht auflösten, so dass sie nicht isoliert werden konnten. (Siehe Seite 139.)

## 3. *Dibenzyl-octa-tetraen aus Diphenyl-deca-pentaen.*

### a) *Reduktion mit Aluminium-amalgam.*

Da sich das Pentaen in Äther sehr schwer löst, dauert die Reduktion einige Tage und liefert das Dibenzyl-octa-tetraen nur in sehr schlechter Ausbeute.

b) *Reduktion mit Natrium-amalgam.*

3 g feinst pulverisiertes Diphenyl-deca-pentaen werden in einem Gemisch von 150 cm<sup>3</sup> Benzol und 150 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol suspendiert und unter Zugabe von 100 g 4-proz. Natriumamalgam 30 Stunden geschüttelt. Es entsteht eine farblose Lösung, die nach der beim Dibenzyl-butadien angegebenen Methode 1,5 g Dibenzyl-octa-tetraen liefert (50% der Theorie).

Beschreibung des Dibenzyl-octa-tetraens.

Der Kohlenwasserstoff ist wesentlich schwerer löslich als Dibenzyl-hexa-trien. Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich löslich in Aceton, schwer löslich in Petroläther und Eisessig, unlöslich in Alkohol. Aus Aceton krystallisiert er in farblosen Nadeln vom Smp. 109—110°.

3,619 mg Subst. gaben	12,24 mg CO <sub>2</sub> und	2,55 mg H <sub>2</sub> O
3,289 mg Subst. gaben	11,11 mg CO <sub>2</sub> und	2,32 mg H <sub>2</sub> O
3,356 mg Subst. gaben	11,34 mg CO <sub>2</sub> und	2,36 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>22</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 92,24; 92,12; 92,17	„ 7,88; 7,89; 7,87%

Das Dibenzyl-octa-tetraen ist ziemlich unbeständig, ein analysenreines Präparat hatte sich nach vierwöchigem Stehen unter Luftzutritt bei 25° zur Hälfte in ein gelbes Öl verwandelt. Dabei war Benzaldehydgeruch aufgetreten.

Beim Versetzen mit Brom in Chloroformlösung wird Brom aufgenommen, nach einigem Stehen an der Luft, wobei das Chloroform verdunstet, erscheint das Diphenyl-deca-pentaen in kleinen gelben Blättchen.

c) *Ozonabbau des Dibenzyl-octa-tetraens.*

0,5 g Kohlenwasserstoff wurden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Die Lösung wurde mit 50 cm<sup>3</sup> Perhydrol verkocht und nach der beim Dibenzyl-butadien beschriebenen Methode aufgearbeitet. Im neutralen Ätherauszug waren kleine Mengen Phenyl-acetaldehyd enthalten, aus der alkalischen Lösung konnte etwas Phenyl-essigsäure isoliert werden. Smp. und Mischsmp. 70°.

4. *Reduktion von 1-Biphenylen-4-phenyl-butadien.*

a) *Reduktion mit Aluminium-amalgam.*

Die Reduktion wurde nach der von J. Thiele<sup>1)</sup> angegebenen Methode durchgeführt. Die Reaktion ist jedoch unter Anwendung gut amalgamierten Aluminiumgrüsses schon nach einer Stunde beendet (nach Thiele in 3—4 Tagen). Um Harzbildung zu vermeiden, wird der Äther im Vakuum abgesaugt und das Reduktionsprodukt sofort gereinigt.

<sup>1)</sup> A. 347, 307 (1906).

Man erhält das Fluorenyl-benzyl-äthylen in einer Ausbeute von 70%. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird es vollständig farblos erhalten. Smp. 88°.

*b) Ozonabbau des 1-Fluorenyl-2-benzyl-äthylens.*

5 g Kohlenwasserstoff werden in 120 cm<sup>3</sup> Eisessig „Kahlbaum“ suspendiert und Ozon bis zur Brombeständigkeit durchgeleitet. Dabei entsteht eine klare Lösung. Man kocht unter Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> Perhydrol und 50 cm<sup>3</sup> Wasser und verjagt die Essigsäure weitgehend. Es wird alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung riecht stark nach Phenyl-acetaldehyd. Aus der alkalischen Lösung wird nach dem Ansäuern und Ausäthern ein braunes Harz gewonnen, welches man zweimal mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser auskocht. Die wässrige Lösung wird mit Petroläther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel verdampft und der gelbe harzige Rückstand nochmals mit wenig Petroläther behandelt. Der Rückstand wird mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht, aus welchem Phenyl-essigsäure vom Smp. 70° (Mischprobe 74°) auskrystallisiert. Die Fluoren-carbonsäure konnte nicht isoliert werden. Der neutrale Anteil enthielt kein Fluorenon.

*c) Umlagerung des 1-Fluorenyl-2-benzyl-äthylens mit Natrium-amalgam.*

0,5 g der Substanz werden in einem Gemisch von 6 cm<sup>3</sup> Benzol und 4 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, 10 g 5-proz. Natrium-amalgam zugefügt und eine Stunde bei 22° stehen gelassen. Das Natrium-amalgam zersetzt sich dabei zum grössten Teil. Man fügt 20 cm<sup>3</sup> Äther hinzu, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und erhält nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum und Versetzen mit Methylalkohol nach einigem Stehen gelb gefärbte Krystalle. Man löst sie in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig und setzt 0,4 g Pikrinsäure in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu. Nach einiger Zeit fallen orange gefärbte Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 126° schmelzen. Die Mischprobe mit dem Pikrat des 1-Biphenylen-4-phenyl-butens-1 schmilzt bei 127°.

*d) Reduktion des 1-Biphenylen-4-phenyl-butadiens mit Natrium-amalgam.*

5 g Kohlenwasserstoff werden in einem Gemisch von 50 cm<sup>3</sup> Benzol und 50 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol suspendiert, auf 0° abgekühlt und unter gutem Schütteln Natrium-amalgam in kleinen Portionen zugefügt, so dass die Temperatur nicht über 3° steigt. Unter Verwendung eines Überschusses von 30% der Theorie an Natrium-amalgam ist die Reduktion nach  $\frac{5}{4}$  Stunden beendet. Man wäscht mit eiskalter verdünnter Salzsäure und saugt das Benzol im Vakuum ab. Die anfänglich farblose Lösung färbt sich auch bei raschestem Aufarbeiten etwas rötlich. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man 3 g = 60% der Theorie des 1-Biphenylen-4-phenyl-butens-1 vom Smp. 81°. Die Mischung mit dem bei der Aluminium-amalgam-Reduktion erhaltenen 1-Biphenylen-

4-phenyl-buten-2 schmilzt bei 60°. Smp. des Pikrates 127°. Mischprobe mit dem Pikrat des Butens-1, das durch Umlagerung des Butens-2 mit Natrium-amalgam erhalten war, ebenfalls 127°.

*e) Ozonabbau des 1-Biphenylen-4-phenyl-butens-1.*

2 g des Kohlenwasserstoffs werden in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig „Kahlbaum“ gelöst und bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Dabei tritt intensive Gelbfärbung der Lösung ein. Man erwärmt unter Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> Perhydrol eine Stunde auf dem Wasserbad und destilliert die Flüssigkeit im Vakuum ab. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung liefert nach dem Ansäuern und Ausäthern eine Krystallmasse, aus der sich durch Behandeln mit wenig heissem Wasser Hydrozimtsäure vom Smp. 44° isolieren lässt. Mischprobe 47°. Aus der ätherischen Lösung werden 0,9 g Fluorenon (75% der Theorie) gewonnen. Smp. und Mischsmp. 84°.

*5. Reduktion von 1-[2,7-Dibrom-biphenylen]-4-phenyl-butadien.*

*Reduktion mit Aluminium-amalgam.*

1,5 g Substanz werden nach der unter 4. beschriebenen Methode reduziert. Aus der ätherischen Lösung lassen sich 0,4 g = 25% der Theorie an Dihydrokörper isolieren.

Er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Petroläther. Smp. 185°.

3,443 mg Subst. gaben 7,56 mg CO<sub>2</sub> und 1,07 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub>	Ber. C	60,00	H	3,66%
	Gef. „	59,89	„	3,48%

Im Aluminiumhydroxyd-Schlamm ist ein bei 260° unter Zersetzung schmelzendes, in allen Lösungsmitteln schwer lösliches Produkt enthalten. Es dürfte ein Polymeres vorliegen.

Bei der Reduktion mit Natrium-amalgam wurde ein hellgelbes, halogenhaltiges Öl gewonnen, welches nicht krystallisierte.

**B. Katalytische Hydrierung.**

*1. Hydrierung von Stilben mit Platinoxid zu Diphenyläthan.*

4 g Stilben werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig „Kahlbaum“ suspendiert und unter Zusatz von 0,1 g Platinoxid<sup>1)</sup> hydriert. Nach 65 Minuten ist die berechnete Menge von 560 cm<sup>3</sup> (21°, 724 mm) Wasserstoff aufgenommen und alles Stilben in Lösung gegangen. Nach dem Abdunsten des Eisessigs im Vakuum erhält man in quantitativer Ausbeute Diphenyläthan vom Smp. 52°.

<sup>1)</sup> R. Adams und Y. L. Shriner, Am. Soc. **45**, 2171 (1923).

2. *Hydrierung von Diphenyl-butadien mit Platinoxid zu Diphenyl-butan.*

2 g Diphenyl-butadien lieferten bei gleicher Arbeitsweise nach Verbrauch der berechneten Menge von 510 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (19°, 723 mm), die nach 52 Minuten aufgenommen waren, reines Diphenyl-butan vom Smp. 52°. Entgegen den Angaben von *P. Sabatier* und *J. B. Senderens*<sup>1)</sup> fluoresciert das Diphenyl-butan weder in Lösung noch in fester Form.

3. *Hydrierung von Diphenyl-butadien mit Platinoxid zu 1,4-Dicyclo-hexyl-butan.*

Es wurden 2 g Diphenyl-butadien und 0,1 g Platinoxid angewandt. Von den für die Perhydrierung erforderlichen 1920 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (19°, 725 mm) wurden die zur Hydrierung der aliphatischen Doppelbindungen notwendigen 510 cm<sup>3</sup> in 90 Minuten aufgenommen. Für die Hydrierung der Phenylreste waren 29 Stunden erforderlich. Am Ende der Reaktion hatte sich ein farbloses Öl ausgeschieden. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs erhielt man eine bei 12° schmelzende Krystallmasse.

Das Dicyclo-hexyl-butan ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Benzol, Äther, Petroläther und Chloroform sehr leicht löslich. Sdp. 294° (725 mm).

4,559 mg Subst. gaben 14,42 mg CO<sub>2</sub> und 5,45 mg H<sub>2</sub>O

5,229 mg Subst. gaben 16,56 mg CO<sub>2</sub> und 6,24 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub> Ber. C 86,40

H 13,60%

Gef. „ 86,28; 86,17 „ 13,38; 13,39%

4. *Hydrierung von Diphenyl-hexa-trien mit Platinoxid zu Diphenyl-hexan.*

Es wurden 2 g Diphenyl-hexa-trien und 0,1 g Platinoxid angewandt. Nach 75 Minuten war die berechnete Menge von 670 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (19°, 726 mm) aufgenommen. Dabei war alles Trien in Lösung gegangen und die blaue Fluoreszenz der Lösung verschwunden. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wurde ein farbloses Öl erhalten, welches bei 0° zu einem Krystallbrei erstarrte. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung verflüssigten sich die Krystalle wieder. Nach längerem Stehen schied sich eine kleine Menge des bei 137° schmelzenden Diphenyl-hexans aus.

5. *Hydrierung von Diphenyl-hexa-trien mit Palladium zu Diphenyl-hexan.*

3 g Diphenyl-hexa-trien wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig „Kahlbaum“ suspendiert und mit 1 g Palladiumkohle, enthaltend 66 mg Palladium, hydriert. Nachdem die berechnete Menge von 840 cm<sup>3</sup> Wasserstoff verbraucht war, befand sich alles Trien in Lösung und die blaue Fluores-

<sup>1)</sup> C. r. **135**, 89 (1902); siehe auch *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, B. **60**, 434 (1927).

cenzen war verschwunden. Man versetzte die filtrierte Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung, erhitze kurze Zeit auf dem Wasserbad, wobei sich ein farbloses Öl auf der Oberfläche ausschied, welches nach 24 Stunden zu weissen Krystallen erstarrte.

Beschreibung des 1,6-Diphenyl-hexans.

Der Kohlenwasserstoff ist in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol leicht löslich, mässig löslich in kaltem Eisessig und Methylalkohol. Aus Methylalkohol erhält man farblose Blättchen vom Smp. 137°. Die geringste Verunreinigung verhindert die Krystallisation des Diphenyl-hexans, so dass es in verschiedenen Versuchen nicht in festem Zustande erhalten werden konnte.

4,354 mg Subst. gaben 14,52 mg CO<sub>2</sub> und 3,615 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{22}$  Ber. C 90,69 H 9,31%  
 Gef. „ 90,95 „ 9,29%

6. Partielle Hydrierung von Diphenyl-hexatrien mit Palladium.

2 g Diphenyl-hexatrien wurden in einer heizbaren Birne bei 90° in 80 cm<sup>3</sup> reinem Essigsäure-anhydrid gelöst und mit 1 g Palladiumkohle mit der zur Hydrierung von einer Doppelbindung erforderlichen Menge von 260 cm<sup>3</sup> Wasserstoff hydriert. Das Essigsäure-anhydrid wurde mit absolutem Alkohol zersetzt und der gebildete Essigester abdestilliert. Aus dem Rückstand konnten 1,1 g unverändertes Diphenylhexatrien zurückgewonnen werden. Der Rest bestand aus einem farblosen Öl, aus welchem eine kleine Menge Diphenylhexan vom Smp. 131° und Mischsmp. 135° erhalten werden konnte.

7. Hydrierung von Diphenyl-hexatrien zu 1,6-Dicyclohexyl-hexan.

Es wurden 5 g Trien und 0,1 g Platinoxid angewandt. Nach 40-stündigem Schütteln waren 5000 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (14°, 725 mm) aufgenommen. Nach Abdunsten des Eisessigs erhielt man ein farbloses Öl, das bei 212° unter 14 mm siedet. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Eisessig und Methylalkohol.

3,678 mg Subst. gaben 11,69 mg CO<sub>2</sub> und 4,45 mg H<sub>2</sub>O  
 2,586 mg Subst. gaben 8,23 mg CO<sub>2</sub> und 3,18 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{34}$  Ber. C 86,31 H 13,69%  
 Gef. „ 86,68; 86,79 „ 13,54; 13,76%

8. Hydrierung von Diphenyl-octa-tetraen zu 1,8-Diphenyl-octan.

0,4 g Tetraen wurden fein pulverisiert, in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und unter Zusatz von 1 g Palladiumkohle hydriert. Nach 6 Stunden war die berechnete Menge von 180 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen

(16°, 715 mm). Nach dem Abdestillieren des Eisessigs hinterblieb ein farbloses Öl, welches bei 0° krystallinisch erstarrte. Beim Erwärmen verflüssigten sich die Krystalle wieder. Nach mehrwöchigem Stehen bei 10° hatten sich an den Wandungen des Gefässes kleine Blättchen abgeschieden, die jedoch nicht isoliert werden konnten, da sie sich in der Mutterlauge sehr leicht auflösten. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol.

3,711 mg Subst. gaben 12,28 mg CO<sub>2</sub> und 3,19 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>26</sub>	Ber. C 90,16	H 9,84%
Gef. „	90,25	„ 9,62%

### 9. Hydrierung von Diphenyl-octa-tetraen zu 1,8-Dicyclohexyl-octan.

0,5 g Tetraen wurden fein pulverisiert, in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und unter Zusatz von 0,1 g Platinoxid hydriert. Nach 17 Stunden war die berechnete Menge von 575 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen (18°, 712 mm). Nach dem Verjagen des Eisessigs hinterblieb ein farbloses Öl, das nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur erstarrte. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkohol. Smp. 26°.

3,427 mg Subst. gaben 10,80 mg CO<sub>2</sub> und 4,22 mg H<sub>2</sub>O

4,685 mg Subst. gaben 14,78 mg CO<sub>2</sub> und 5,75 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	Ber. C 86,23	H 13,67%
Gef. „	85,95; 86,04	„ 13,78; 13,74%

### 10. Hydrierung von 1-Diphenyl-4-phenyl-butadien mit Palladium zu 1-Fluorenyl-3-phenyl-propan.

3 g Kohlenwasserstoff wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig „Kahlbaum“ unter Zusatz von 1 g Palladiumkohle hydriert. Nach 3 Stunden waren 550 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (24°, 726 mm) verbraucht worden (Ber. 546 cm<sup>3</sup>). Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wurde in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung liefert den Kohlenwasserstoff beim langsamen Eindunsten in zentimeterlangen farblosen derben Prismen.

#### Beschreibung des 1-Fluorenyl-3-phenyl-propan.

Es ist leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Äthylalkohol, schwer löslich in Methylalkohol und Eisessig. Aus Methylalkohol krystallisiert der Kohlenwasserstoff in feinen farblosen Nadelchen vom Smp. 71°.

3,557 mg Subst. gaben 12,05 mg CO<sub>2</sub> und 2,33 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C 92,56	H 7,44%
Gef. „	92,39	„ 7,33%

**C. Bromaddition.**

I. Diphenyl-poly-ene.

*1. Anlagerung von 1 Mol Brom an Diphenyl-hexa-trien.*

0,546 g Trien werden in 75 cm<sup>3</sup> reinem Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze gelöst und die Lösung vorsichtig auf 20° abgekühlt, so dass sich das Trien nicht ausscheidet. Man fügt eine Lösung von 0,377 g Brom in 10 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Die Lösung entfärbt sich im diffusen Tageslicht allmählich, beim Belichten sehr rasch. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgesaugt, wobei sich das Dibromid in Nadeln ausscheidet. Auch bei raschestem Arbeiten lässt sich eine geringe Zersetzung nicht vermeiden. Man krystallisiert aus wenig Tetrachlorkohlenstoff um. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 120°. Mischprobe mit dem aus Hydrocinnamoin mit Phosphortribromid hergestellten Dibromid 120°. (Siehe I. Mitt. Seite 106.)

Für die meisten Versuche wurde das Dibromid aus Hydrocinnamoin dargestellt.

*Darstellung von 1,6-Diphenyl-hexadien-diol aus Diphenyl-hexatrien-dibromid.*

5 g frisch hergestelltes rein weisses Dibromid werden in noch feuchtem Zustande in 50 cm<sup>3</sup> reinem Aceton suspendiert, eine Lösung von 10 g Bleiacetat in 50 cm<sup>3</sup> 70-proz. Aceton hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Nach 10 Minuten ist alles Dibromid umgesetzt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird mit etwas Carboraffin geschüttelt, abfiltriert und das Aceton im Kohlendioxydstrom abgeblasen. Es hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes von Krystallen durchsetztes Öl. Man nimmt in Äther auf, trocknet mit Pottasche und lässt den Äther langsam verdunsten. Es scheiden sich feine farblose Nadelchen ab, die von anhaftendem Öl durch Behandeln mit Petroläther-Äther befreit werden. Ausbeute 0,5 g = 15% der Theorie. Bei grösseren Ansätzen werden die Ausbeuten leicht schlechter.

Mit Silberoxyd oder Silbercarbonat liefert das Dibromid ebenfalls krystallisierendes Diol, aber nur in sehr schlechter Ausbeute. Es bilden sich dabei kleine Mengen von Diphenyl-hexa-trien.

Beschreibung des 1,6-Diphenyl-hexadien-diols.

Leicht löslich in Aceton und Pyridin, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Aus Benzol krystallisiert das Diol in farblosen Nadeln vom Smp. 158—159°. Mischprobe mit Hydrocinnamoin 140°. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

3,620 mg Subst. gaben 10,76 mg CO<sub>2</sub> und 2,32 mg H<sub>2</sub>O

3,248 mg Subst. gaben 9,66 mg CO<sub>2</sub> und 2,04 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 81,16	H 6,85%
	Gef. „ 81,06; 81,11	„ 7,17; 7,19%



Das Diphenyl-hexadien-diol liefert mit Phosphortribromid das Diphenyl-hexatrien-dibromid zurück. Smp. und Mischsmp. 123° nach Einbringen des Schmelzröhrchens bei 114°. Das neben dem Diol entstandene Öl liefert mit Phosphortribromid ebenfalls Diphenyl-hexatrien-dibromid in guter Ausbeute. Mit Phosphordijodid entsteht aus dem Diol, sowie aus dem Öl in guter Ausbeute Diphenyl-hexatrien.

Ein Acetylprodukt des Diphenyl-hexadien-diols konnte der Säureempfindlichkeit wegen noch nicht in reinem Zustande erhalten werden. Durch Acetylieren in Pyridin mit Acetylchlorid wurde ein Produkt vom Smp. 105° erhalten.

#### *Ozonabbau des Diphenyl-hexatrien-dibromids.*

Die Ozonisierung wurde nach der von *F. Straus*<sup>1)</sup> am Diphenyl-butadien-dibromid ausgearbeiteten Methode durchgeführt. Das in Tetrachlorkohlenstoff suspendierte Dibromid löste sich beim Ozonisieren auf. Wird mehr als die berechnete Menge Ozon durchgeleitet, so färbt sich die Lösung braun.

Trotzdem für den Ozonabbau des Dibromids über 400 g Hydrocinnamoin als Ausgangsmaterial verwendet wurden, führten die Versuche noch zu keinem sicheren Resultat.

Wurde nach *Straus* durch Verkochen mit Kaliumacetat auf Monobrom-zimtaldehyd gearbeitet, so trat wohl ein an  $\omega$ -Bromstyrol erinnernder Geruch auf, Monobrom-zimtaldehyd konnte jedoch nicht isoliert werden, sondern nur geringe Mengen eines bromhaltigen Körpers, der bei 270° schmolz.

Durch Kochen des vom Tetrachlorkohlenstoff befreiten Ozonides mit verdünntem Wasserstoffperoxyd konnte in 10 Versuchen nie mehr als 50% der Theorie an Benzoesäure (berechnet auf 2 Mole) gewonnen werden. Es bildeten sich stets braune bromhaltige Harze, die nicht identifiziert werden konnten.

#### *2. Anlagerung von 2 Molen Brom an Diphenyl-hexatrien.*

Zu einer 30° warmen Lösung von 1,067 g Diphenyl-hexatrien in 75 cm<sup>3</sup> reinem Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Lösung von 0,736 g Brom in 40 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Die ersten 20 cm<sup>3</sup> der Bromlösung wurden ziemlich rasch entfärbt, der Rest des Broms wurde wesentlich langsamer addiert. Beim Einengen des Lösungsmittels auf 30 cm<sup>3</sup> fiel eine kleine Menge von Diphenyl-hexatrien-hexabromid vom Smp. 268° aus. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wurde aus Essigester-Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlaugen gaben nach dem Versetzen mit 10 cm<sup>3</sup> Chloroform und einigem Erwärmen eine kleine Menge Diphenyl-hexatrien. Es hatte sich entsprechend der Menge an Hexabromid etwas Dibromid gebildet.

<sup>1)</sup> B. **42**, 2872 (1909).

Beschreibung des Diphenyl-hexatrien-tetrabromides.

Im Gegensatz zum Diphenyl-hexatrien-dibromid ist es ziemlich beständig und lässt sich aus einem Gemisch von Essigester-Alkohol leicht in reinem Zustande erhalten. Kleine farblose Nadelchen vom Smp. 180—181° (Röhrchen bei 170° ins Bad gebracht). Das Tetrabromid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in Alkohol. Vom Hexabromid unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit.

6,768 mg Subst. gaben 9,158 mg AgBr  
 $C_{18}H_{16}Br_4$  Ber. Br 57,93%  
 Gef. „ 57,67%

3. *Anlagerung von 3 Molen Brom an Diphenyl-hexa-trien.*

1,779 g Diphenyl-hexa-trien wurden in 150 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 1,678 g Brom in 30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Anfänglich ging die Bromaufnahme rasch von statten. Völlige Entfärbung war aber erst nach 24 Stunden eingetreten. Das Hexabromid fällt während der Reaktion in kleinen farblosen Krystallen aus.

Beschreibung des Diphenyl-hexatrien-hexabromides.

Äusserst schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Am besten lösen Adronolacetat (I. G.) und Pentachloräthan. Smp. 279—280° unter Zersetzung. Nach I. Smedley<sup>1)</sup> 238° unter Zersetzung. Das Hexabromid ist gegen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure auffallend beständig. Nach 24-stündigem Schütteln mit methyl-alkoholischem Silbernitrat waren 6,8% Brom abgespalten.

4,665 mg Subst. gaben 5,20 mg CO<sub>2</sub> und 1,04 mg H<sub>2</sub>O  
 4,410 mg Subst. gaben 4,90 mg CO<sub>2</sub> und 1,01 mg H<sub>2</sub>O  
 4,490 mg Subst. gaben 7,092 mg AgBr.  
 $C_{18}H_{16}Br_6$  Ber. C 30,35 H 2,27 Br 67,38%  
 Gef. „ 30,40; 30,30 „ 2,50; 2,56 „ 67,22%

4. *Bromanlagerung an Diphenyl-octa-tetraen.*

Versuche, ein Dibromid oder ein Tetrabromid herzustellen, misslingen. Auch bei sorgfältigstem Aufarbeiten wurde neben unverändertem Tetraen braunes Harz erhalten.

Wurde eine Lösung des Tetraens in Chloroform mit der für 4 Mol berechneten Menge Brom in Chloroform versetzt, so schied sich eine kleine Menge von Octabromid schon nach Zusatz der Hälfte des Broms aus. Bromiert man bei 0°, so tritt beim Bromzusatz anfangs Grünfärbung auf, die kurze Zeit bestehen bleibt.

<sup>1)</sup> Soc. 93, 372 (1908).

Beschreibung des Diphenyl-octa-tetraen-octabromides.

Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus Chloroform erhält man kleine farblose Krystalle vom Smp. 248° unter Zersetzung.

3,537 mg Subst. gaben 5,928 mg AgBr  
 $C_{20}H_{18}Br_8$  Ber. Br 71,24%  
 Gef. „ 71,32%

Wird eine Suspension des Octabromides in Aceton kurze Zeit mit Zinkstaub gekocht, so wird das Octa-tetraen quantitativ zurückerhalten.

5. *Bromanlagerung an Diphenyl-deca-pentaen.*

Eine Suspension von 0,5 g Pentaen in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform wurde mit der für 5 Mol berechneten Menge von 1,4 g Brom in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt. Die Chloroformlösung färbte sich grün und das Pentaen ging in Lösung. Es wurde aber nicht alles Brom aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein von weissen Krystallen durchsetztes Öl zurück. Die Krystalle liessen sich durch Behandeln mit Alkohol vom Öl befreien. Nach der grösseren Löslichkeit im Vergleich zum Diphenyl-hexatrien-hexabromid war kein Decabromid zu erwarten, was die Analyse bestätigte.

Beschreibung des Diphenyl-decapentaen-hexabromides.

Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol. Aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol erhielten wir weisse Krystalle vom Smp. 175° unter Zersetzung.

4,456 mg Subst. gaben 6,536 mg AgBr  
 6,576 mg Subst. gaben 9,744 mg AgBr  
 $C_{22}H_{20}Br_6$  Ber. Br 62,79%  
 Gef. „ 62,42; 63,00%

Lässt man Bromdämpfe auf Diphenyl-deca-pentaen und die höheren Homologen einwirken, so entstehen grün bis blaugrün gefärbte Addukte, die kurze Zeit beständig sind.

II. Di-biphenylen-poly-ene.

1. *Bromanlagerung an Di-biphenylen-butadien.*

Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff von bekanntem Gehalt zugefügt. Durch Tüpfeln mit Kaliumjodid-stärkepapier wurde der Verlauf der Addition verfolgt und dabei festgestellt, dass schon die für eine Doppelbindung berechnete Menge Brom nur langsam aufgenommen wird. Nach 24 Stunden liess sich noch reichlich freies Brom nachweisen, das auch bei halbstündigem Belichten nicht völlig aufgenommen wurde. Das Dibromid konnte nicht isoliert werden. Beim Aufarbeiten entstand ein braunes Harz.

### 2. *Bromanlagerung an Di-biphenylen-hexatrien.*

Ein Mol Brom wird vom Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung sofort aufgenommen, die Addition eines zweiten Moles war auch nach längerem Stehen nicht vollständig. Nach 24-stündigem Stehen am Sonnenlicht war nach Zusatz eines Bromüberschusses ein bei 218° schmelzender Körper ausgefallen, der 8 Atome Brom enthielt und jedenfalls ein Substitutionsprodukt darstellt.

4,157 mg Subst.	gaben 6,309 mg AgBr
4,359 mg Subst.	gaben 6,584 mg AgBr
$C_{30}H_{18}Br_8$	Ber. Br 62,8%
	Gef. „ 64,59; 64,28%

### 3. *Bromanlagerung an 1-Biphenylen-6-phenyl-hexatrien.*

0,1 g Kohlenwasserstoff wurde in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und 0,2 g Brom in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform hinzugefügt. Durch Versetzen mit Alkohol wurde ein bei 170° unter Zersetzung schmelzendes Bromid gewonnen.

4,653 mg Subst.	gaben 5,661 mg AgBr
$C_{24}H_{18}Br_4$	Ber. Br 51,08%
	Gef. „ 51,78%

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie  
der Eidgen. Tech. Hochschule.

## Über konjugierte Doppelbindungen IV.

### Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Poly-ene

von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.

(17. XII. 27.)

#### A. *Molekelverbindungen.*

Mit 1,3,5-Trinitrobenzol, mit Pikrinsäure und mit Styphninsäure geben die Anfangsglieder der  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-polyenreihe schön kristallisierende Additionsverbindungen, deren Farbe, Beständigkeit und stöchiometrische Zusammensetzung für die Theorie der Molekelverbindungen beachtenswert scheint. Es hat uns namentlich die Frage interessiert, ob bei zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen eine gesetzmässige Änderung in der Molekelzahl des addierten Trinitrokörpers erkennbar ist. Die Ungunst der Löslichkeitsverhältnisse hat es leider bisher verhindert, vom Diphenyl-octa-tetraen aufwärts die Additionsverbindungen in reinem Zustande zu gewinnen.

Stilben, Diphenyl-butadien und Diphenyl-hexa-trien vereinigen sich unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen mit je zwei Molen Trinitrobenzol. Auch wenn Diphenyl-hexa-trien mit einem grossen Überschuss von Trinitrobenzol zusammengeschmolzen wird, erhält man durch Umkrystallisieren der erstarrten Schmelze nur die Verbindung mit 2 Molekeln Trinitrobenzol. Es ist wohl wahrscheinlich, dass durch Analyse der Schmelzpunktskurven sich die Existenz noch anders zusammengesetzter Molekelverbindungen wird dartun lassen, doch werden sie zweifellos viel unbeständiger sein, als die von uns isolierten. Soweit wir feststellen konnten, ist die Zahl der Doppelbindungen zwischen den Phenylresten ohne Einfluss auf das stöchiometrische Verhältnis: es scheint in bevorzugter Weise pro Phenylrest eine Molekel Trinitrobenzol angelagert zu werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ansichten von *G. Bruni*<sup>1)</sup>, wonach „die Fähigkeit, Nitroverbindungen zu addieren, von dem Benzolkerne in erster Linie bedingt wird; das Vorhandensein von Seitenketten vermag nur auf die Beständigkeit und damit auf die Leichtigkeit ihrer Gewinnung nach den üblichen chemischen Methoden einen Einfluss auszuüben“. Bei unseren Versuchen haben sich viele Anhaltspunkte dafür ergeben, dass der Bau der Kohlenstoffkette nur bestimmt, ob sich beständige, gut isolierbare Additionsprodukte bilden oder nicht, dass aber die Zahl der addierten Molekeln im Sinne von *G. Bruni* durch die Phenylreste bestimmt wird. Was die konstitutiven Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffkette betrifft, so scheint die *unmittelbare Nachbarschaft wenigstens einer Doppelbindung zu einem Phenylrest* wesentlich zu sein. So geben alle erhaltenen Dibenzyl-poly-ene in den verschiedensten Lösungsmitteln und auch beim Schmelzen mit den Trinitrokörpern wohl eine geringe Farbvertiefung, es krystallisieren aber immer die Komponenten getrennt aus. Im Gegensatz zum Diphenyl-buten-2 gibt das Diphenyl-buten-1<sup>2)</sup> sowohl mit Trinitrobenzol wie mit Pikrinsäure sehr schön krystallisierende Verbindungen, die wie beim Diphenyl-butadien 2 Mole Trinitrokörper enthalten. Von den beiden Diphenyl-hexa-dienen gibt nur das Distyryl-äthan (Hexa-dien-1,5) mit Trinitrobenzol und mit Pikrinsäure Verbindungen, die wiederum 2 Mole Trinitrokörper enthalten, wie die des Diphenyl-hexa-triens. Das 1-Biphenylen-4-phenyl-buten-2 gibt kein Pikrat, wohl aber das 1-Biphenylen-4-phenyl-buten-1, das schon *J. Thiele* beschrieben hat<sup>3)</sup>. Ähnlich liegen die Verhältnisse nach *G. Bruni* und *E. Tornani*<sup>4)</sup> auch bei Eugenol und Isoeugenol. Sie finden, dass „in den wichtigen Gruppen der Phenoläther mit ungesättigten Seitenketten die Propenyl-derivate  $R-CH=CH-CH_3$  sich sehr leicht mit Pikrinsäure, Pikrylchlorid und Trinitrobenzol zu

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. **46**, 568 (1906).

<sup>2)</sup> Siehe III. Mitteilung Seite 130.

<sup>3)</sup> A. **347**, 290 (1906).

<sup>4)</sup> G. **34**, II, 474 (1904); **35**, II, 304 (1905).

krystallisierten Produkten verbinden, während die Isomeren Allyl-derivate  $R-CH_2-CH=CH_2$  unter denselben Bedingungen dies nicht tun“. Die *Bruni*'sche Regel steht freilich nicht ohne Ausnahmen da. Nach *J. Sudborough* und *St. H. Beard*<sup>1)</sup> gibt nicht nur Isosafrol, sondern auch Safrol eine Additionsverbindung mit Trinitrobenzol, wengleich letztere heller gefärbt ist. Auch Dibenzyl addiert Trinitrobenzol<sup>2)</sup> (1:2).

Immerhin vermag die Regel von *Bruni* bei Konstitutionsaufklärungen vielfach wertvolle Anhaltspunkte zu liefern. So hat *J. Thiele* aus der Fähigkeit des 1-Biphenylen-4-phenyl-butens-1, Pikrinsäure zu addieren, geschlossen, dass es nicht ein Stereoisomeres des 1-Biphenylen-4-phenyl-butens-2 darstellt, sondern aus diesem durch Verschiebung der Doppelbindung hervorgeht. Dass diese Schlussfolgerung das Richtige traf, hat der Ozonabbau des Butens-1 gezeigt<sup>3)</sup>. Bei der Reduktion der Diphenyl-poly-ene mit Amalgam war die Unfähigkeit der erhaltenen Dihydrokörper, Pikrate zu geben, für uns der erste Anhaltspunkt dafür, dass beide entstandenen Methylengruppen den Phenylresten benachbart stehen.

Die Farbe der Verbindung Stilben + 2 Trinitrobenzol gleicht auffallend der des Diphenyl-octa-tetraens; die Farbe der Verbindung Diphenyl-butadien + 2 Trinitrobenzol ist von der des Diphenyl-dodecahexaens nicht zu unterscheiden. Mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen vertieft sich also die Farbe der Trinitrobenzol-Verbindungen etwa doppelt so rasch, als die der Kohlenwasserstoffe. Wird die Konjugation in der Kohlenstoffkette unterbrochen, so findet starke Farbaufhellung der Molekelverbindungen statt. Die Trinitrobenzol-Verbindung des 1,6-Diphenyl-hexadiens-1,5 ist bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung sehr viel heller gefärbt als die des 1,6-Diphenyl-hexa-triens, ja sogar als die des 1,4-Diphenyl-buta-diens, das ebenfalls nur 2 Doppelbindungen, aber in konjugiertem Zustande enthält.

## Experimenteller Teil.

### 1. Diphenyl-buten-1.

a) Pikrat. Eine Lösung von 1 Teil Kohlenwasserstoff in möglichst wenig siedendem Eisessig wurde zu einer solchen von 2 Teilen Pikrinsäure zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich das Pikrat in langen gelben Nadeln vom Smp. 102° (nach vorangehendem Sintern) ausgeschieden.

3,850 mg Subst. gaben 0,455 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 714 mm)	
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> + 2 C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ber. N 12,62%
	Gef. „ 12,85%

<sup>1)</sup> Soc. **99**, 209 (1911).

<sup>2)</sup> *J. Sudborough*, Soc. **109**, 1339 (1916).

<sup>3)</sup> Siehe III. Mitteilung Seite 135.

*T*-trinitrobenzolverbindungen.

Name	Formel	Farbe	Mole Trinitrobenzol
Stilben . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	gelb	2
Dibenzyl-äthylen . . . . .	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_2-C_6H_5$	—	—
Diphenyl-buten-1 . . . . .	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=CH-C_6H_5$	hellgelb	2
1-Biphenylen-4-phenyl-buten-1 . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=CH-CH_2-CH_2-C_6H_5$	orange-gelb	1
1-Biphenylen-4-phenyl-buten-2 . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-CH=CH-CH_2-C_6H_5$	—	—
Diphenyl-buta-dien . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	hellbraun	2
Dibenzyl-buta-dien . . . . .	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	—	—
Diphenyl-hexa-dien-1-5 . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-C_6H_5$	gelb	2
Di-biphenylen-buta-dien . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=CH-CH=C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C_6H_4$	hellbraun	2
1-Biphenylen-4-phenyl-buta-dien . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=CH-CH=CH-C_6H_5$	orange	2
Diphenyl-hexa-trien . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	rot	2
Dibenzyl-hexa-trien . . . . .	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2-C_6H_5$	—	—
Di-biphenylen-hexa-trien . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=CH-CH=C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C_6H_4$	rotviolett (Pikrat)	2
1-Biphenylen-6-phenyl-hexa-trien . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	rot (Pikrat)	2
Diphenyl-octa-tetraen . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	dunkelrot	?
Dibenzyl-octa-tetraen . . . . .	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-C_6H_5$	—	—
1-Biphenylen-8-phenyl-octa-tetraen . . . . .	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	dunkelrotviolett	?
Diphenyl-deca-pentaen . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	dunkelbraunviolett	?

b) Trinitrobenzol-Verbindung. 1 Teil Kohlenwasserstoff und 2 Teile Trinitrobenzol in möglichst wenig Chloroform in der Hitze gelöst, liefern nach 20-stündigem Stehen lange gelbe Nadeln vom Smp. 101°. Beim Zusammenbringen der beiden Komponenten tritt Farbvertiefung ein, die bedeutend intensiver ist als beim Dibenzyl-äthylen. Zur Analyse wurde aus ganz wenig Chloroform umkrystallisiert.

3,298 mg Subst. gaben 0,382 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 72 mm)  
 $C_{16}H_{16} + 2 C_6H_3(NO_2)_3$  Ber. N 13,24%  
 Gef. „ 12,75%

### 2. Diphenyl-hexa-dien-1,5.

a) Pikrat. 1 Teil Kohlenwasserstoff und 2 Teile Pikrinsäure wurden in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst. Nach 6-stündigem Stehen hatten sich lange hellbraungelb gefärbte Nadeln vom Smp. 112° (nach vorangehendem Sintern) ausgeschieden. Beim Zusammenbringen der beiden Lösungen tritt viel stärkere Farbvertiefung ein als beim Dibenzylbuta-dien.

3,836 mg Subst. gaben 0,424 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 722 mm)  
 $C_{18}H_{18} + 2 C_6H_2OH(NO_2)_3$  Ber. N 12,13%  
 Gef. „ 12,15%

b) Trinitrobenzol-Verbindung. 1 Teil Kohlenwasserstoff und 2 Teile Trinitrobenzol in siedendem Chloroform gelöst, liefern nach 2-stündigem Stehen lange hellbraungelb gefärbte Nadeln vom Smp. 145° bis 145,5°. Die Verbindung lässt sich aus Chloroform umkrystallisieren.

3,554 mg Subst. gaben 0,414 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 720 mm)  
 $C_{18}H_{18} + 2 C_6H_3(NO_2)_3$  Ber. N 12,75%  
 Gef. „ 12,73%

### 3. Diphenyl-hexa-trien.

a) Pikrat. Das Pikrat konnte nicht in ganz reinem Zustand gewonnen werden. Dunkelrote Nadeln vom unscharfen Smp. 170°.

b) Styphnat. Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in siedendem Benzol wurde eine heissgesättigte alkoholische Styphninsäurelösung zugefügt. Beim Erkalten schieden sich lange granatrote Nadeln vom Smp. 193—194° aus.

3,470 mg Subst. gaben 0,378 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 714 mm)  
 $C_{18}H_{16} + 2 C_6H(OH)_2(NO_2)_3$  Ber. N 11,69%  
 Gef. „ 11,73%

c) Trinitrobenzol-Verbindung. Die beiden Komponenten wurden vorsichtig zusammengeschmolzen.

- |    |          |                  |                |       |           |
|----|----------|------------------|----------------|-------|-----------|
| 1. | 0,1162 g | Trien + 0,1066 g | Trinitrobenzol | 1 : 1 | hellrot   |
| 2. | 0,1159 g | „ + 0,2127 g     | „              | 1 : 2 | dunkelrot |
| 3. | 0,1158 g | „ + 0,3193 g     | „              | 1 : 3 | rot       |



Die Farbe ist bei 2 am tiefsten, bei 1 am hellsten. 2 und 3 wurden aus Chloroform umkrystallisiert. Beide lieferten rote Nadelchen mit starkem Oberflächenglanz. Smp. 161—162°. Die beiden Verbindungen gaben keine Schmelzpunktsdepression.

2. 3,451 mg Subst. gaben 0,415 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 718 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Ber. N 12,92%

Gef. „ 13,15%

3. 3,632 mg Subst. gaben 0,435 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 717 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Ber. N 12,92%

Gef. „ 13,16%

4. *Diphenyl-octa-tetraen und die höheren Homologen* geben infolge ihrer Schwerlöslichkeit keine isolierbaren Trinitroverbindungen. Die Lösungen sind in der Hitze dunkelrot gefärbt, beim Abkühlen tritt Farbaufhellung ein, gleichzeitig scheidet sich der Kohlenwasserstoff aus. Beim Zusammenschmelzen mit Trinitrobenzol entstehen dunkelrote Schmelzen, die beim Erkalten hellgelb werden. Bei sehr langsamem Abdunsten einer Lösung von Diphenyl-deca-pentaen und Trinitrobenzol in Chloroform wurden tief braun-violette Nadeln neben den unveränderten Komponenten beobachtet.

#### 5. *Di-biphenylen-buta-dien.*

a) Pikrat. 1 Teil Kohlenwasserstoff und 2 Teile Pikrinsäure in siedendem Chloroform gelöst, liefern beim Erkalten dunkel-rotorange gefärbte Nadeln vom Smp. 262° (unter Zersetzung).

3,780 mg Subst. gaben 0,434 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 723 mm)

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH Ber. N 10,50%

Gef. „ 10,69%

b) Trinitrobenzolverbindung. Eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in siedendem Chloroform wird mit einer gesättigten Lösung von Trinitrobenzol in Chloroform versetzt. Nach einstündigem Stehen scheiden sich hellbraune Nadeln aus. Smp. 240° unter Zersetzung. Die Farbe dieser Verbindung ist wenig dunkler als die des Kohlenwasserstoffs, und bedeutend heller als die des entsprechenden Pikrates.

3,818 mg Subst. gaben 0,365 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 725 mm)

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Ber. N 10,76%

Gef. „ 10,59%

#### 6. *Di-biphenylen-hexa-trien.*

Pikrat. Eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in siedendem Chloroform wird mit kaltgesättigter Lösung von Pikrinsäure in Chloroform versetzt. Das Pikrat scheidet sich momentan in feinen rot-violett gefärbten Nadelchen aus. Smp. 270° unter Zersetzung. Aus Chloroform umkrystallisierbar.

3,753 mg Subst. gaben 0,354 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 723 mm)

3,306 mg Subst. gaben 0,314 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 723 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Ber. N 10,02%

Gef. „ 10,31; 10,35%

### 7. *Biphenylen-phenyl-hexa-trien.*

Pikrat. Zu einer Lösung von 0,5 g Kohlenwasserstoff in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform wurde eine kaltgesättigte Lösung von Pikrinsäure in Chloroform im Überschuss zugegeben und die dunkelrot gefärbte Lösung etwas eingengt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in rot gefärbten kleinen Nadeln vom Smp. 177° unter Zersetzung aus. Mischprobe mit dem bei 178° schmelzenden Pikrat von Diphenylen-phenyl-buta-dien liegt bei 160°.

3,248 mg Subst. gaben 0,329 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 722 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Ber. N 10,98%

Gef. „ 11,02%

### 8. *Biphenylen-phenyl-octa-tetraen.*

Der kleinen Menge Ausgangsmaterial wegen konnte das Pikrat noch nicht absolut rein erhalten werden. Aus Chloroform krystallisiert es in feinen dunkelrot-violetten Nadelchen vom Smp. 194° nach vorangehendem Sintern.

### 9. *Dibrom-biphenylen-phenyl-buta-dien.*

1 Teil Kohlenwasserstoff und 2 Teile Trinitrobenzol in Chloroform gelöst liefern nach langsamem Abdunsten des Lösungsmittels die Additionsverbindung in roten Nadeln vom Smp. 158° nach vorangehendem Sintern. Die Verbindung liess sich ihrer grossen Löslichkeit wegen nicht in ganz reinem Zustand isolieren.

## B. *Farbreaktionen.*

In konz. Schwefelsäure lösen sich Stilben und Diphenyl-buta-dien farblos. Die höheren Diphenyl-poly-ene geben die in nachstehender Tabelle angeführten Farbreaktionen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure vertieft sich, so wie die Eigenfarbe der Kohlenwasserstoffe, *mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen* und ist für die Identifizierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe geeignet. Da die Lösungen vielfach charakteristische Absorptionsbänder zeigen, lässt sich z. B. Diphenyl-octa-tetraen neben Diphenyl-dodeca-hexaen spektroskopisch schon in kleinen Mengen nachweisen.

Durch Verdünnen einer Lösung von 0,5 g Diphenyl-octa-tetraen in 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mit Wasser verschwand die kirschrote Färbung, es fiel aber kein unverändertes Tetraen mehr aus.

Die Reaktion mit Acet-anhydrid und konz. Schwefelsäure + Chloroform ergibt Farbtöne, die für die spektroskopische Identifizierung weniger geeignet sind. Die Anfangs auftretenden Absorptionsbänder verschieben sich oder verschwinden nach kurzer Zeit.

Mit Tetranitromethan in Chloroformlösung geben die Diphenyl-poly-ene braunrote Färbungen, die sich mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen auffallend wenig vertiefen.

*Farbreaktionen.*

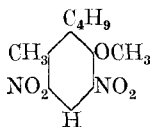
	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz. Farbe in		CHCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz. + Acet- anhydrid Farbe in		Absorptions- spektrum der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -lösung (Opt. Schwerpunkte der Absorptionsbänder)
		CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Diphenyl-äthylen . . . .	keine	keine	keine	keine	gelblich	—
Diphenyl-buta-dien . . . .	keine	keine	keine	violettrot	rot	—
Diphenyl-hexa-trien . . . .	gelborange	keine	gelborange	blaugrün	blaugrün	<b>476</b>
Diphenyl-octa-tetraen . . . .	rot	rot	violettrot	olivgrün	olivgrün	<b>540 476</b>
Diphenyl-deca-pentaen . . . .	violettrot	violett	blauviolett	grün	blaugrün	<b>595</b>
Diphenyl-dodeca-hexaen . . . .	blau	schwach grün	blaugrün	schwach grün	blaugrün	—
Diphenyl-tetradeca-heptaen	blaugrün	keine	blaugrün	schwach grün	blaugrün	<b>482</b>
Diphenyl-hexadeca-octaen .	blaugrün	keine	blaugrün	schwach grün	blaugrün	—

## Sur l'éther méthylique de l'isobutyl-acétyl-métacrésol et ses produits de nitration

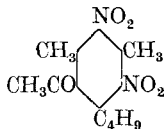
par **Henri Barbier.**

(11. XI. 27.)

L'éther méthylique de l'isobutyl-métacrésol fournit par nitration un produit odorant qui est fabriqué industriellement et qui est connu dans le commerce sous le nom de Musc Ambrette. Sa constitution qui a été établie par son inventeur *Baur-Thurgau* est représentée par la formule suivante<sup>1)</sup>:

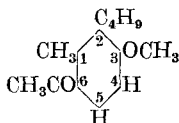


D'autre part l'acétyl-isobutyl-xylène fournit également, par nitration, un musc vendu sous le nom de Musc Kétone et dont la constitution est représentée par la formule<sup>2)</sup>:



Nous nous sommes demandé si la présence simultanée dans la molécule des trois groupes isobutyl-, acétyl-, méthoxy- qui sont séparément contenus dans les deux substances précitées, ne conduirait pas à un produit nitré doué d'odeur, et dans ce but nous avons préparé l'éther méthylique de l'acétyl-isobutyl-métacrésol en vue de le nitrer.

Cette préparation a été effectuée par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther méthylique de l'isobutyl-métacrésol en présence de chlorure d'aluminium anhydre. La constitution du produit obtenu, établie par l'étude de ses produits de nitration décrits plus loin, est représentée par la formule

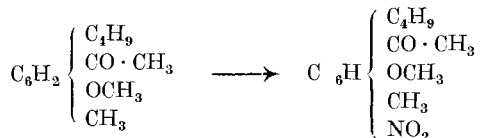


<sup>1)</sup> *Baur-Thurgau*, communic. privée. Dans sa publication (B. **27**, 1616 (1894) *Baur-Thurgau* donne pour le Musc Ambrette des indications de composition et de constitution qui ne sont pas exactes. Le Musc Ambrette est un corps dinitré et non un corps trinitré ainsi que *Baur-Thurgau* l'a d'abord déclaré.

<sup>2)</sup> B. **31**, 1346 (1898); B. **33**, 2568 (1900).

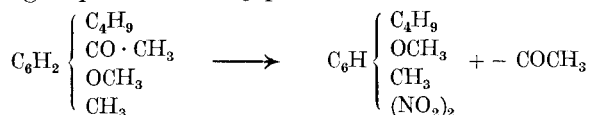
En soumettant cette substance à la nitration, on obtient un mélange complexe de produits nitrés, possédant une forte odeur de musc et dont des cristallisations fractionnées répétées ont permis de retirer, à côté d'une notable proportion de résines, les trois produits principaux suivants:

1° Le dérivé mononitré qui contient tous les groupes substituants initiaux:

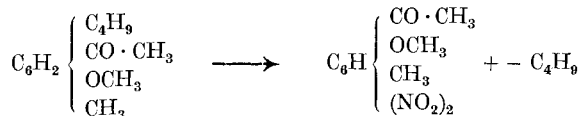


Cette substance recueillie en très faible proportion ne possède aucune odeur.

2° L'éther méthylique de l'isobutyl-métacrésol dinitré qui n'est autre que le *Musc Ambrette* et dont la formation s'explique par l'élimination du groupe  $-CO \cdot CH_3$  pendant la nitration

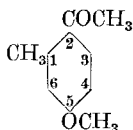


3° L'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol dinitré formé par l'élimination du groupe isobutyle pendant la nitration



Cette dernière substance, obtenue en notable proportion, est douée d'une odeur singulière, tenace, dans la note générale des muscs nitrés, quoique plutôt désagréable. Le fait qu'elle ne contient pas le groupe isobutyle montre que la présence de ce groupe n'est pas indispensable pour réaliser une substance odorante nitrée.

Nous avons ensuite essayé de reproduire ce même dérivé nitré par nitration de l'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol. Nous avons préparé cette dernière substance, déjà préparée différemment par *Eijkmann*<sup>1)</sup>, en traitant l'éther méthylique du metacrésol par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium. Nous avons déterminé la constitution du dérivé acétylé ainsi obtenu par oxydation qui nous a fourni l'acide 5-méthoxy-1-méthyl-2-benzène-carbonique, de point de fusion 176° décrit par *Schall*<sup>2)</sup>, ce qui nous permet d'attribuer à l'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol la constitution suivante:



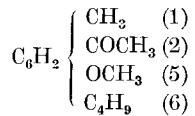
<sup>1)</sup> *Eijkmann*, C. 1914, I. 1597.

<sup>2)</sup> *Schall*, B. 12, 825 (1878).

Ce produit nous a donné par nitration un dérivé dinitré, identique à celui que nous avons obtenu par nitration de l'éther méthylique de l'acétyl-isobutyl-métacrésol et possédant sa même odeur caractéristique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Ether méthylique de l'acétyl-isobutyl-métacrésol.*



*Préparation.* 100 grs. d'éther méthylique de l'isobutyl-métacrésol sont dissous dans 100 grs. de sulfure de carbone. Cette solution contenue dans un ballon muni d'un agitateur et d'un tube de dégagement pour l'acide chlorhydrique gazeux, est additionnée de 50 grs. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Sous agitation continue on introduit lentement dans le ballon un mélange de 35 grs. de chlorure d'acétyle avec 35 grs. de sulfure de carbone. Un dégagement régulier d'acide chlorhydrique s'établit bientôt. Après 24 heures de contact, la masse totale est versée dans de l'eau glacée, la solution est lavée à l'eau, le sulfure de carbone est chassé par distillation au bain de vapeur et le résidu est soumis à la distillation dans le vide.

L'éther méthylique de l'acétyl-isobutyl-métacrésol cristallise dans l'alcool en belles aiguilles dont le point de fusion est situé à 91° et dans le benzène en gros et beaux cristaux. Il bout sans décomposition à 281° sous 730 mm et à 155° sous 10 mm.

0,1204 gr. subst. ont donné 0,3360 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0990 gr. H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 76,36% H 9,09%  
 Trouvé „ 76,10% „ 9,12%

*Nitration de l'éther méthylique de l'acétyl-isobutyl-métacrésol.*

100 grs. d'acide nitrique (92–95%) sont refroidis à –10° dans un mélange réfrigérant, et sous agitation constante on y introduit peu à peu 12 grs. de substance à nitrer en ayant soin de ne pas laisser la température du mélange dépasser 0°. Après dissolution complète le mélange est versé dans de l'eau glacée. Il se précipite une masse pâteuse qui cristallise partiellement après quelque temps. Cette masse, lavée sommairement à l'eau, est dissoute dans du benzène et cette solution benzénique est lavée avec un excès de soude caustique diluée. Le benzène étant ensuite chassé par distillation, le résidu est dissous dans de l'alcool bouillant qui abandonne par refroidissement un mélange de cristaux, lesquels peuvent être séparés par cristallisations fractionnées répétées dans l'alcool. On obtient ainsi les produits suivants:

*1. Ether méthylique du mononitro-acétyl-isobutyl-métacrésol.*

Cristaux incolores dépourvus d'odeur, facilement solubles dans le benzène et l'alcool bouillant. Point de fusion 97°. Cette substance n'est produite qu'en petite quantité.

0,1626 gr. subst. ont donné 0,3769 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1057 gr. H<sub>2</sub>O

0,1588 gr. subst. ont donné 7,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 754 mm)

C<sub>14</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N Calculé C 63,39% H 7,16% N 5,28%  
 Trouvé „ 63,22% „ 7,22% „ 5,60%

*2. Ether méthylique du dinitro-isobutyl-métacrésol (Musc Ambrette).*

Cristaux fusibles à 85°, et que nous avons identifiés avec le Musc Ambrette par son analyse et le point de fusion du mélange.

0,1515 gr. subst. ont donné 0,2979 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0830 gr. H<sub>2</sub>O

0,1553 gr. subst. ont donné 14,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 756 mm)

C<sub>12</sub>N<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 53,72% H 5,97% N 10,45%  
 Trouvé „ 53,62% „ 6,08% „ 10,54%

### 3. Ether méthylique du dinitro-acétyl-métacrésol.

Fines aiguilles blanches fusibles à 84°. Cristallise très bien dans l'alcool ou dans l'éther acétique. Odeur très spéciale, tenace et plutôt désagréable.

0,1481 gr. subst. ont donné 0,2558 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0535 gr. H<sub>2</sub>O

3,985 mgr. subst. ont donné 0,421 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 719 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 47,24% H 3,93% N 11,02%

Trouvé „ 47,12% „ 4,04% „ 11,2%

A côté de ces trois substances, nous avons retiré un quatrième corps se présentant en gros cristaux fusibles à 96°, mais en si petite quantité que nous n'avons pas pu l'obtenir à un état de pureté suffisant pour l'analyse. Sa composition centésimale, bien que ne correspondant à aucune formule possible, montre néanmoins par sa faible teneur en hydrogène, que dans cette substance le groupe isobutyle a été éliminé.

Nous avons donc ici deux nouveaux cas d'élimination de chaînes latérales par nitration lorsque ces chaînes latérales occupent des positions méta. (Cf. *H. Barbier*, *Helv.* **11**, 157 (1928).)

Dans le but de reproduire par synthèse directe l'éther méthylique du dinitro-acétyl-métacrésol (substance précédente no. 3), nous avons tout d'abord préparé l'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol. Ce corps a déjà été préparé par *Eijkmann*<sup>1)</sup> sous deux formes isomères en méthyplant les deux acétyl-métacrésols qui prennent naissance lorsqu'on traite l'acétate de métacrésyle par le chlorure de zinc à froid ou à chaud. Nous avons pensé qu'il serait possible d'effectuer cette préparation en traitant directement l'éther méthylique du métacrésol par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium.

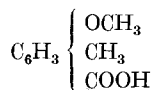
Dans ce but, nous avons introduit dans un ballon, muni d'un agitateur et d'un tube de dégagement pour l'acide chlorhydrique, un mélange de 100 grs. d'éther méthylique du métacrésol, 100 grs. de sulfure de carbone et 50 grs. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Sous agitation on coule dans ce mélange une solution de 35 grs. de chlorure d'acétyle dans 35 grs. de sulfure de carbone. Dès que le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on abandonne le tout au repos pendant un jour et on coule la masse totale dans de l'eau glacée. La couche qui se sépare est lavée à l'eau, le sulfure de carbone est chassé par distillation et le résidu est soumis à la distillation dans le vide. A 116° sous 4 mm. l'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol distille.

3,990 mgr. subst. ont donné 10,630 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,680 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 73,17% H 7,41%

Trouvé „ 72,66% „ 7,46%

Pour déterminer la constitution de ce produit nous l'avons oxydé par ébullition avec de l'acide nitrique dilué à 20%. On obtient ainsi l'acide



<sup>1)</sup> C. 1904, I, 1597.

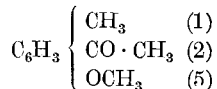
qui se présente, après cristallisation, en aiguilles blanches fusibles à 176°.

4,345 mgr. subst. ont donné 10,360 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,380 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C 65,06%	H 6,02%
	Trouvé „ 65,03%	„ 6,09%

Cet acide paraît identique à celui qui a été obtenu et décrit par *Schall*<sup>1)</sup>, point de fusion 176°; d'après son origine il a la constitution C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · CH<sub>3</sub> (1) · COOH (2) · OCH<sub>3</sub> (5).

Dès lors, l'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol que nous avons obtenu aurait pour constitution



Cette substance a été préparée par *Eijlmann* qui lui a trouvé un point de fusion de 37°; nous n'avons pu cristalliser la nôtre. Si l'indication de *Eijlmann* est bien exacte, il faudrait supposer que notre produit contient un isomère qui empêche la cristallisation et que l'acide obtenu par oxydation n'en représente pas la totalité.

#### Nitration de l'éther méthylique de l'acétyl-métacrésol.

Dans 100 grs. d'acide nitrique fumant refroidi vers 10°, on coule peu à peu sous agitation constante 12 grs. d'éther méthylique d'acétyl-métacrésol. La solution nitrique est versée dans de l'eau glacée, le produit qui se précipite est dissous dans du benzène. Cette solution benzénique est lavée à l'eau puis à l'eau alcaline, le benzène est ensuite chassé par distillation et le résidu est cristallisé dans l'alcool bouillant.

Fines aiguilles blanches, point de fusion 83—84°.

4,050 mgr. subst. ont donné 6,950 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,440 mgr. H<sub>2</sub>O

4,995 mgr. subst. ont donné 0,534 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 719 mm)

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Calculé C 47,24%	H 3,93%	N 11,02%
	Trouvé „ 46,80%	„ 3,95%	„ 11,28%

Cette substance qui est donc l'éther méthylique du dinitro-acétyl-métacrésol s'est révélée être identique à celle que nous avons rencontrée dans les produits de nitration de l'éther méthylique de l'acétyl-isobutyl-métacrésol.

Ce travail étant terminé depuis plusieurs années, nous avons été informé que M. *Richard von Capeller*, étudiant à l'École de Chimie de Genève a, de son côté, abordé le même sujet dont l'étude lui a fourni les mêmes résultats. Nous nous faisons un devoir d'attester ici que le travail de M. *R. de Capeller* a été exécuté indépendamment du nôtre.

Genève, Laboratoire scientifique des Usines *L. Givaudan & Cie.*

<sup>1)</sup> B. 12, 825 (1878).



## Élimination de chaînes latérales dans la nitration de composés aromatiques<sup>1)</sup>

par **Henri Barbier.**

(11. XI. 27.)

Dans les sous-produits de la fabrication des principaux muscs nitrobutylés, on rencontre des substances nitrées dont la formation est due à l'élimination d'une chaîne latérale et à son remplacement par un groupe nitro  $-NO_2$ . On sait depuis longtemps qu'une telle substitution s'effectue dans les hydrocarbures et les phénols sulfonés, et un exemple bien connu de ce fait réside dans la préparation de l'acide picrique à partir de l'acide phénol-sulfonique.

On trouve dans la littérature des exemples isolés de ces éliminations de substituants latéraux. C'est ainsi que *Baur*<sup>2)</sup> a trouvé que dans la nitration des dérivés propylés, butylés et amylés de l'éther méthylique du m-crésol, on obtient dans certaines conditions l'élimination des groupes propyle, butyle, amyle, avec formation de l'éther méthylique du trinitro-m-crésol.

*L. Chas. Raiford* et *Fr. W. Heyl*<sup>3)</sup> ont rencontré dans la nitration du tribromo-métacrésol du nitro-dibromo-métacrésol, résultant de l'élimination d'un atome de brome remplacé par le groupe  $-NO_2$ .

*M. Giua*<sup>4)</sup> en nitrant l'éther méthylique du thymol a observé la formation d'éther méthylique de trinitro-métacrésol dans lequel le groupe isopropyle a été expulsé et remplacé par  $-NO_2$ .

*H. Thoms*<sup>5)</sup> en traitant par l'acide nitrique la dihydro-asarone (triméthoxy-propylbenzène), a rencontré à côté du produit nitré principal, le nitro-diméthoxy-propylbenzène, corps dans lequel le groupe  $-NO_2$  a éliminé et remplacé un groupe  $-OCH_3$ .

*F. Reverdin*<sup>6)</sup> a signalé le cas du déplacement d'un atome d'iode par nitration du p-iodanisole, qui lui a fourni un iodo-p-nitranisole, dans lequel l'atome d'iode avait cédé sa place au groupe  $-NO_2$  en se fixant dans une position voisine.

*F. Reverdin*<sup>7)</sup> a également signalé que parmi les produits de la nitration de l'acide p-diméthylamino-benzoïque, on rencontre la 2,4-dinitro-diméthylaniline, corps qui résulte du remplacement du groupe  $-COOH$  par le groupe  $-NO_2$ .

<sup>1)</sup> Une première communication a déjà été présentée à la Société de Phys. et d'Histoire nat. de Genève, voir Comptes Rendus de cette Soc., **1922**, p. 47.

<sup>2)</sup> B. **27**, 1618 (1894).

<sup>5)</sup> B. **36**, 854 (1903).

<sup>3)</sup> Am. **43**, 393 (1910); C. **1910**, II, 153.

<sup>6)</sup> B. **15**, 638 (1882); **17**, 114 (1884).

<sup>4)</sup> G. **49**, II, 158 (1919).

<sup>7)</sup> B. **40**, 2442 (1907).

*Auwers* et *Köckritz*<sup>1)</sup> en nitrant l'acide prehnitol-carbonique (acide tétraméthyl-1,2,3,4-benzoïque) ont obtenu le dinitro-prehnitol dans lequel le groupe -COOH a cédé sa place à un groupe -NO<sub>2</sub>.

Ce même dinitro-prehnitol a été obtenu par *Gottschalk*<sup>2)</sup> en nitrant le pentaméthyl-benzène, lequel a ainsi échangé l'un de ses groupes -CH<sub>3</sub> contre le groupe -NO<sub>2</sub>.

Comme j'ai moi-même rencontré des faits analogues dans tous les cas de nitration de composés aromatiques contenant plusieurs chaînes latérales en positions autres que les positions 1, 3, 5, je pense qu'il y a là un phénomène général qui a dû être constaté par d'autres auteurs encore, mais dont les travaux non répertoriés à ce titre spécial ont pu échapper à mes recherches bibliographiques.

Voici les divers cas de déplacements de chaînes latérales que j'ai rencontrés :

*I. Formation des dérivés dinitré et trinitré de l'éther méthylique du m-crésol par nitration de l'éther méthylique du butyl-m-crésol avec élimination du groupe -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.*

Dans la préparation du musc commercial désigné sous le nom de Musc Ambrette et qui est obtenu par la nitration du dérivé butylé de l'éther méthylique du m-crésol<sup>3)</sup>, corps auxquels on attribue les constitutions suivantes :



on rencontre, outre les corps nitrobutylés qui constituent le produit principal de la réaction, deux corps différents selon les conditions de la nitration. On peut les isoler facilement par cristallisation fractionnée dans l'alcool.

L'un est cristallisé en fines aiguilles solubles dans les différents dissolvants organiques et dont le point de fusion est situé à 101°. L'analyse de cette substance a donné les chiffres suivants répondant à la composition de l'éther méthylique du dinitrocrésol :

0,1952 gr. subst.	ont donné 0,3232 gr. CO <sub>2</sub>	et 0,0626 gr. H <sub>2</sub> O
0,2096 gr. subst.	ont donné 0,3460 gr. CO <sub>2</sub>	et 0,0664 gr. H <sub>2</sub> O
0,2016 gr. subst.	ont donné 24,45 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(23°, 731 mm)
0,2041 gr. subst.	ont donné 24,75 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(21°, 730 mm)
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$	Calculé C 45,28	H 3,77      N 13,21%
	Trouvé ,, 45,16; 45,02	,, 3,56; 3,52    ,, 13,45; 13,52%

La seconde substance est cristallisée en paillettes légères et brillantes, solubles dans les différents dissolvants organiques usuels et son point

1) A. **352**, 320 (1907).

2) B. **20**, 3286 (1887).

3) *Baur*, B. **27**, 1618 (1894); D.R.P. 62 362; *Frld.* **3**, 879.

de fusion est situé à 92°. Les chiffres d'analyse correspondent à la composition de l'éther méthylique du trinitro-m-crésol.

0,1551 gr. subst. ont donné	0,2136 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0396 gr. H <sub>2</sub> O	
0,1701 gr. subst. ont donné	0,2326 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0431 gr. H <sub>2</sub> O	
0,1549 gr. subst. ont donné	22,00 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 753 mm)		
0,1539 gr. subst. ont donné	21,85 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 754 mm)		
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> Calculé	C 37,35	H 2,72	N 16,34%
Trouvé	„ 37,35; 37,28	„ 2,84; 2,81	„ 16,53; 16,55%

Ce corps a été préparé et décrit par *Blanksma*<sup>1)</sup> et sa formation par nitration de l'éther méthylique du butyl-m-crésol a été signalée par *Baur*<sup>2)</sup>.

La genèse de ces deux produits nitrés et débutylés constitue donc un exemple d'élimination d'une chaîne latérale par nitration.

## II. Formation de dinitro-butyl-xylène par nitration de la butyl-diméthyl-acétophénone avec élimination du groupe -COCH<sub>3</sub>.

Lorsqu'on soumet le butyl-xylène symétrique à l'action du chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium, il se forme, selon la réaction générale, la cétone correspondante découverte par *Baur-Thurgau*<sup>3)</sup> qui en a obtenu par nitration un dérivé dinitré en position 2, 4, lequel constitue le musc commercial désigné sous le nom de Musc Kétone.

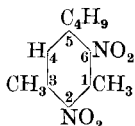
Ces deux substances possèdent les constitutions suivantes:



Des sous-produits de cette nitration on peut retirer un corps cristallisé, facilement soluble dans divers dissolvants organiques usuels et qui se sépare dans l'alcool en cristaux prismatiques fusibles à 68°. La composition de cette substance est celle d'un butyl-xylène dinitré, ayant par conséquent perdu au cours de la nitration le groupe -CO · CH<sub>3</sub>.

0,1639 gr. subst. ont donné	0,3420 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0971 gr. H <sub>2</sub> O	
0,1517 gr. subst. ont donné	0,3170 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0880 gr. H <sub>2</sub> O	
0,1509 gr. subst. ont donné	15,05 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 758 mm)		
0,1504 gr. subst. ont donné	15,00 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 754 mm)		
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Calculé	C 57,14	H 6,35	N 11,11%
Trouvé	„ 56,90; 56,98	„ 6,59; 6,44	„ 11,43; 11,37%

*Baur-Thurgau*<sup>4)</sup> a préparé un dinitro-butyl-xylène, dont le point de fusion est situé à 68°, et il en a établi la constitution suivante:



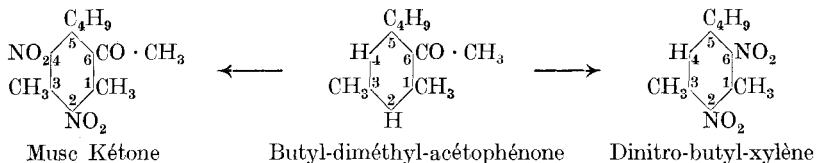
<sup>1)</sup> R. **21**, 327 (1902).

<sup>2)</sup> B. **27**, 1618 (1894).

<sup>3)</sup> B. **31**, 1346 (1898); **33**, 2568 (1900).

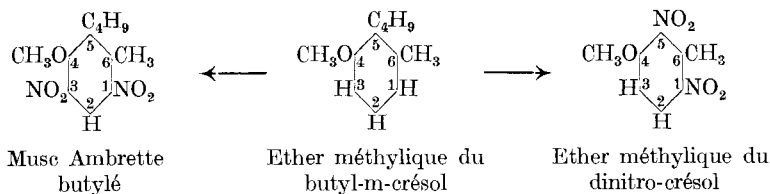
<sup>4)</sup> B. **33**, 2562 (1900).

Ce corps paraît bien identique à celui que j'ai obtenu, et sa formule de constitution, rapprochée de celle de la butyl-diméthyl-acétophénone précédemment indiquée, montre que le groupe  $-COCH_3$  a été éliminé et remplacé par le groupe  $-NO_2$ . Les formules ci-après rendent compte de la formation des deux produits dinitrés différents obtenus à partir de butyl-diméthyl-acétophénone :



Pour expliquer le fait qu'un groupe  $-NO_2$  puisse, pour se fixer en 6, chasser l'occupant de cette position alors que la position 4 était libre et demeure inoccupée, on peut supposer qu'un premier groupe  $-NO_2$  se fixe tout d'abord en 2, position de préférence déterminée par la double situation ortho des deux groupes  $-CH_3$ . Cette position de  $-NO_2$  détermine ensuite deux positions méta pour l'entrée d'un second groupe  $-NO_2$ . La position 4 étant libre sera occupée facilement et le dérivé dinitré 2,4 sera le produit principal de la réaction. Mais les groupes  $-NO_2$  qui, au hasard des rencontres dans l'agitation moléculaire, se présenteront en position 6, en élimineront la chaîne pour s'y fixer en négligeant la position libre 4.

Dans le cas n<sup>o</sup> II, bien que la constitution de l'éther méthylique du dinitro-crésol n'ait pas été établie, il est très probable que le même phénomène se produit, et que le groupe  $-C_4H_9$  qui occupe l'une des trois positions méta dévolues à l'entrée des groupes  $-NO_2$  peut être éliminé et remplacé, comme le montrent les formules suivantes :

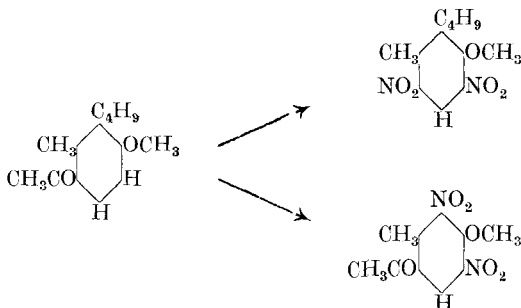


Dans le cas du Musc Kétone, c'est le groupe  $-CO \cdot CH_3$  qui est sacrifié, parce que c'est lui qui se trouve dans l'une des trois positions méta dévolues à la substitution  $-NO_2$ ; dans le cas du Musc Ambrette c'est le groupe  $-C_4H_9$  qui, occupant l'une des trois positions méta, sera sacrifié.

*III. Formation d'éther méthylique du dinitro-butyl-métacrésol par nitration d'éther méthylique d'acétyl-butyl-métacrésol et élimination du groupe  $-COCH_3$ .*

IV. Formation d'éther méthylique du dinitro-acétyl-métacrésol par nitration de l'éther méthylique d'acétyl-butyl-métacrésol et élimination du groupe  $-C_4H_9$ .

Ces deux réactions décrites en détails dans un mémoire précédent<sup>1)</sup> se produisent simultanément selon les formules ci-après :



Nous avons donc ainsi tout un ensemble de cas dans lesquels les chaînes latérales  $-Br$ ,  $-OCH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-COCH_3$  ont été éliminées pendant la nitration et ont été remplacées par le groupe  $-NO_2$ .

Après examen de la constitution des substances soumises à la nitration et des produits obtenus, on peut conclure que lorsqu'on soumet à la nitration des substances à noyau benzénique contenant plusieurs chaînes latérales, celles qui se trouvent dans l'une ou l'autre des trois positions méta seront partiellement éliminées et remplacées par le groupe  $-NO_2$ . Le cas signalé précédemment de la formation du dinitro-prehmitol dans lequel les deux groupes  $-NO_2$  sont en position ortho fait toutefois exception à cette règle, sous réserve, ce qui n'est pas démontré, qu'il n'y ait pas eu, dans ce cas, déplacement des substitutions au cours de la nitration.

Genève, Laboratoire scientifique des Usines *L. Givaudan & Cie.*

<sup>1)</sup> *H. Barbier, Helv. II, 152 (1928).*

## Über das Vorkommen von Harmin in einer südamerikanischen Liane (Yagé)

von F. Elger.

(28. XI. 27.)

Unter der Bezeichnung Yagé, Aya-huasca oder Caapi beschrieben verschiedene Forscher (*Villavicencio, Crevaux, Rocha, Zerda Bayon, Cardenas, Munoz v. de Salinas* und *Barriga Villalba*<sup>1)</sup>) eine Droge, welche von den an den linksseitigen Zuflüssen des Oberlaufes des Amazonasstromes wohnenden Indianern zur Herstellung von berausenden Getränken verwendet wird. Trotz neuerer toxikologischer und botanischer Studien (*Koch-Grunberg, Whiffen, Reinburg*<sup>2)</sup>, *Perrot, Rouhier, Claes* und *Clinquart*<sup>3)</sup>) ist die botanische Natur der Yagé-Pflanze noch nicht aufgeklärt. Nach *Reinburg* würde die von den Eingeborenen gebrauchte Bezeichnung Ayahuasca oder Caapi auf die Malpighiacee *Banisteria Caapi* deuten, während der ebenfalls vielfach gebrauchte Name Yagé sonst auf die Apocynacee *Haemadictyon amazonicum Benth* oder andere *Haemadictyon*-Arten angewendet wird. Da aber die Eingeborenen diese Namen ziemlich willkürlich gebrauchen, lassen sich daraus keine Schlüsse ziehen. Sicher ist nur, dass es sich um eine Liane mit gegenständigen Blättern handelt. *Hamet* schliesst auf *Banisteria Caapi*, nähere botanische Einzelheiten vergl. bei *Clinquart, E.* und in dem Sammelreferat von *Rouhier*.

Schon *Zerda Bayon* hatte aus der Yagé ein Alkaloid isoliert, das er *Telepathin* nannte. Eine eingehendere chemische Bearbeitung erfuhr die Pflanze neuerdings durch *Villalba*, welcher die Droge mit verdünnter Salzsäure extrahierte und die Auszüge mit Kalkmilch behandelte. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit heissem Alkohol erschöpft. Aus den alkoholischen Auszügen krystallisierte beim Verdünnen mit Wasser das Alkaloid Yagein  $C_{14}H_8ON_3$ , schiefe Prismen, Smp. 205°. Aus der Mutterlauge wurde in geringerer Menge ein zweites, jedoch wenig charakterisiertes und möglicherweise nicht alkaloidisches Produkt Yagenin abgetrennt.

*Raymond-Hamet* gewann aus der Yagé-Pflanze nach dem Verfahren von *Villalba* ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Alkaloid vom Smp. 253°, das er pharmakologisch eingehender prüfte. Er betrachtet

<sup>1)</sup> Die Zitate und Besprechungen dieser ausländischen Arbeiten finden sich bei *Rouhier*, *Bull. sci. pharmacol.* **28**, No. 4, 252 (1926) und *Hamet*, *C. r.* **184**, No. 21, 1266—1268 (1927).

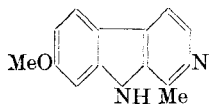
<sup>2)</sup> *Reinburg, P.*, *Journal d. l. Soc. d. Americanistes de Paris*, **13**. Fasc. I, p. 25—54 und Fasc. II, p. 197—216 (1921).

<sup>3)</sup> *Clinquart, E.*, *J. pharm. Belg.* **1926**, No. 36 (5. IX), 671.

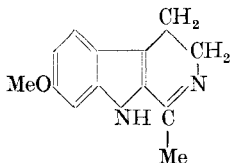
es trotz dem verschiedenen Smp. als identisch mit dem Yagein von *Villalba*, gibt ihm jedoch die ursprünglich von *Zerda Bayon* gewählte Bezeichnung Telepathin.

Durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. *Raymond-Hamet* gelangte die Fa. *F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G.* in den Besitz von etwa 9 kg der von ihm untersuchten Yagé-Droge, welche aus einheitlich aussehenden, ca. 20—30 cm langen und ca. 1—5 cm dicken Stengelstücken einer Liane bestand. Bei der Probe mit *Mayer'schem* Reagens erwies sich jedoch, dass nur ein kleiner Teil dieser Stengelstücke alkaloidhaltig war, während der andere Teil, ca. 7 kg, sich als nahezu alkaloidfrei herausstellte. Für die weiteren Versuche wurden nur die alkaloidhaltigen Stengelstücke verwendet. Sie enthalten das Alkaloid sowohl in der Rinde wie im Holz. Zur Extraktion wurden Rinde und Holz voneinander getrennt, zermahlen, mit Kalk und verdünnter Natronlauge verrieben und im *Soxhlet* mit Äther extrahiert. Das Alkaloid schied sich aus dem Ätherextrakt ohne weiteres in gelblichen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos erhalten wurden. Die Krystalle schmelzen bei 263—264°. Neben diesem Alkaloid ist sicher wenigstens noch eines vorhanden, denn während das Hauptalkaloid farblose Salze gibt, erhält man von dem Rohprodukt, oder aus den Mutterlaugen ein leuchtend gelbes Nitrat. Als Prof. *G. Barger* (Edinburgh) dieses letztere gelegentlich eines Besuches in Basel sah, bemerkte er, die Substanz sehe wie ein Salz des Harmalins aus. In Verfolgung dieser Vermutung stellte sich darnach heraus, dass das isolierte Hauptalkaloid mit dem Harmin identisch ist.

Harmin  $C_{13}H_{12}ON_2$  ist bis jetzt nur in den Samen der Steppenraute *Peganum harmala* aufgefunden worden, einer obsoleten Droge, die früher als Bandwurmmittel und als Narkotikum Verwendung fand. Die Samen enthalten ungefähr 5% Alkaloide, wovon jedoch etwa  $\frac{2}{3}$  auf Harmalin  $C_{13}H_{14}ON_2$ , der Rest auf Harmin und Harmalol  $C_{12}H_{12}ON_2$  entfallen. Die konstitutionell-chemischen Beziehungen, wonach dem Harmin und Harmalin nachstehende Konstitutionsformeln zukommen, sind neuerdings durch die Arbeiten von *Perkin* und *Robinson*<sup>1)</sup> aufgeklärt worden:



Harmin



Harmalin

Der Schmelzpunkt des Harmins ist in der Literatur zwar zu 257—59° angegeben, während das von mir aus Yagé-Droge isolierte Alkaloid

<sup>1)</sup> Vergl. *Henry*: The Plant alkaloids (Second Edition 1924) p. 316.

bei 263—64° schmolz. Die Elementaranalyse und die Reaktionen lassen aber keinen Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen.

Da mir selber kein Harmin zur Verfügung stand, hat Prof. *R. Robinson*, Manchester, in liebenswürdiger Weise einen direkten Vergleich des aus Yagé-Droge isolierten Alkaloides mit Harmin ausgeführt. Sein Bericht, der im experimentellen Teil wörtlich wiedergegeben wird, beweist eindeutig, dass Yagein und Harmin identisch sind, ja dass sogar das von mir aus Yagé-Droge isolierte Harmin reiner ist als die bisher in der Literatur beschriebenen Präparate. Auch das Telepathin von *Hamet* ist mit dem von mir isolierten Alkaloid identisch, wie ich durch einen direkten Vergleich mit einer Probe entscheiden konnte. Bei den als Telepathin und Yagein beschriebenen Alkaloiden handelt es sich somit um Harmin.

Es bleibt nunmehr bloss noch zu entscheiden, ob das von mir aus der Yagé-Droge isolierte Harmin auch mit dem Yagein von *Villalba* identisch ist. Der grosse Unterschied der Schmelzpunkte macht dies nicht gerade wahrscheinlich, immerhin kann die von *Villalba* angegebene Formel  $C_{14}H_8ON_3$  nicht richtig sein. Vielleicht gelingt es mir, diese Ungewissheit gleichzeitig mit den noch bestehenden Zweifeln über die botanische Natur der Pflanze zu zerstreuen, falls meine Bemühungen zur Beschaffung von Yagé-Pflanze mit Blüten und Blättern aus Brasilien Erfolg haben. Bis jetzt war es mir nur möglich, von zwei anderen Seiten unter der Bezeichnung Yagé, kleinere Mengen von Stengelstücken zu erhalten, die ebenfalls Harmin enthielten. Dass, entsprechend den Vermutungen von *Claes*, *Hamet* etc. möglicherweise eine Malpighiacee vorliegt, geht aus dem Gutachten des Direktors des botanischen Gartens in Kew bei London, Dr. *A. W. Hill*, hervor, das ich der Freundlichkeit von Prof. *Barger* verdanke und nachstehend in wörtlicher Übersetzung wiedergebe:

„Das Muster von Yagé ist ein Teilstück eines Stammes, dessen Struktur beweist, dass es nicht von einer Apocynacee (deshalb kein Haemadietyon), wohl aber fast sicher von einer Malpighiacee stammt. Ohne Blätter oder Blüten kann die Probe nicht identifiziert werden, aber es besteht einige Wahrscheinlichkeit, dass eine Spezies von Tetrapteris oder Banisteria vorliegt. Die Probe wurde mit einigen im Kew-Museum vorhandenen Stengeln von Banisteria Caapi vom Rio Uaupes (Sammlung *Spruce*) und mit anderen Yagé genannten, aus Columbia verglichen, unterscheidet sich aber von beiden. Es könnte jedoch möglicherweise das gleiche sein, wie ein aus San Lorenzo stammendes und „Pilde“ genanntes Stammstück.

*Spruce* stellte in einer Notiz, die seine Exemplare von Banisteria begleitete, fest, dass Teile des Stengels einer Banisteria (B. Caapi) und von Wurzeln und Blättern einer Haemadietyon zur Herstellung eines Caapi genannten berauscheden Getränkes benutzt werden, welches allen Eingeborenen am Uaupes bekannt ist. Möglicherweise werden in anderen Gegenden von Süd-Amerika andere Glieder der Malpighiaceen an Stelle von Banisteria Caapi verwendet.

Dass andere Malpighiaceen aktive Prinzipien enthalten, wird angedeutet durch *Greshoff's* Feststellungen, dass die Zweige von *Byrsonima crassifolia*, H.B.K. (Guiana) als Fischgift Verwendung finden.

*Engler* und *Prantl* reihen *Peganum* zu den Zygophyllaceen und stellen fest, dass diese Familie durch die Gattung *Nitraria* mit den Malpighiaceen eng verwandt ist.“



### Experimenteller Teil.

Zur Abtrennung der alkaloidfreien Droge wurde von jedem einzelnen Stück eine Probe der Rinde mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und der Auszug mit *Mayer's* Reagens auf Alkaloidgehalt geprüft. Es wurden so von den insgesamt ca. 9 kg Droge, 2,1 kg alkaloidhaltige Anteile ausgelesen und in die Rinde und Holz getrennt. Die nach *Keller* ausgeführte Bestimmung, bei welcher auf 5 g Droge 150 cm<sup>3</sup> Äther-Chloroformgemisch verwendet wurden, ergab für die gemahlene Rinde 2,2% Gesamtalkaloid, für das Holz 1,06%.

Für die Extraktionsversuche wurde 1 Teil fein gemahlene Rinde, bezw. Holz mit 0,3 Teilen Calciumhydroxyd und 1 Teil 5-proz. Natronlauge gut durchgemischt. Nach einigem Stehen wurde die Mischung in einem *Soxhlet*-Apparat mit Äther extrahiert. Nach ca. 1 Stunde schieden sich im gelbgefärbten Äther Krystalle ab, deren Menge sich zusehends vermehrte, bis die Extraktion beendet war. Die vom Äther abfiltrierten Krystalle stellen das ziemlich reine Hauptalkaloid dar. Aus 100 g Rinde wurden davon 1,7, aus 100 g Holz ca. 0,8 g erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadelchen vom Smp. 263—64°. Die gelbgefärbte Begleitsubstanz bleibt dann in der Mutterlauge. Das Alkaloid ist schwer löslich in Äther und Chloroform. Titration mit Säure ergibt ein Molekulargewicht von 220, berechnet für Harmin C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> 212. Mit Säuren entstehen farblose Salze, die in verdünnter Lösung blauviolett fluorescieren. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz. Die gelbgrüne Lösung blasst bald ab, und wenn man nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, so krystallisiert eine schwer lösliche Säure aus. Diese Reaktionen stimmen mit den für Harmin beschriebenen überein.

3,904 mg gaben 10,570 mg CO<sub>2</sub> und 1,987 mg H<sub>2</sub>O

3,945 mg gaben 10,660 mg CO<sub>2</sub> und 2,027 mg H<sub>2</sub>O

1,864 mg gaben 0,228 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (728 mm, 25°)

2,132 mg gaben 0,263 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (728 mm, 25°)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 73,55 H 5,70 N 13,25%

Gef. „ 73,84; 73,70 „ 5,699; 5,759 „ 13,48; 13,59%

Als weiterer Beweis für die Identität des Alkaloides mit Harmin diene nachstehende Mitteilung des Herrn Prof. *Robinson*, Manchester, die in wörtlicher Übersetzung lautet:

„In meinem Apparat zeigte die Probe einen Schmelzpunkt von 260—261,5°, gemischt mit einem Harmin vom Smp. 258—59°, schmilzt das Produkt bei 259—260,5°. Dies beweist, dass Yagein mit Harmin identisch ist, aber es geht daraus auch hervor, dass Yagein viel reiner ist als irgendeine früher isolierte Probe von Harmin. Die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen Yagein und Harmin, wie es aus *Peganum harmala* oder durch Oxydation von Harmalin erhalten wird, sind: *Yagein* ist farblos und löst sich in Essigsäure oder anderen Säuren farblos mit violetter Fluorescenz; Harmin ist blassgelb bis bräunlich und löst sich in Essigsäure mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Dies lässt vermuten, dass das Harmin nicht ganz frei von Harmalin ist, welches mit Säuren intensiv gelbe Lösungen mit grüner Fluorescenz gibt. Fügt man einen Tropfen

von Harmalin, in Essigsäure gelöst zu einer Lösung von Yagein, so erhält man gelbe Lösungen mit blauer Fluorescenz, genau wie beim Harmin. Es ist schwierig, Harmin von Harmalin vollständig zu befreien und eine blossе Spur vermag die Farbe und die Fluorescenz der sauren Lösungen zu verändern. Ich krystallisierte Harmin 6 mal aus heissem Alkohol durch Zugabe von Wasser zu der alkoholischen Lösung, dann krystallisierte ich das Nitrat wie auch die daraus hergestellte Base 2 mal aus Alkohol. Die farblosen Nadeln waren nun vollständig identisch mit dem Yagein. Sie schmolzen allein oder gemischt mit Yagein bei 260—61,5<sup>o</sup> und lieferten wie Yagein farblose saure Lösungen mit violetter Fluorescenz. Das Aussehen der Nadeln unter dem Mikroskop war in beiden Fällen gleich.

Synthetisches Harmin konnte nicht vollständig frei von Harmalin erhalten werden und ist wie das natürliche Produkt durch Harmalin verunreinigt. Die Fluorescenz von reinem Harmin ist praktisch die gleiche wie diejenige von Harman (Aribin etc.).<sup>4</sup>

Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, Herrn Dr. *Raymond-Hamet* für die Überlassung der Droge, den Herren Professoren *Barger* und *Robinson* für ihre wertvolle Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Basel, Chemisches Laboratorium der *F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft.*

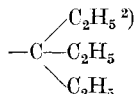
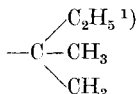
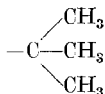
## Recherches dans le groupe des muscs artificiels-I

par **Richard de Capeller.**

(11. XI. 27.)

SUR LE 2,4,6-TRINITRO-3-METHYL-1-NORMALBUTYL-BENZÈNE.

Parmi les nombreux muscs artificiels connus à ce jour, ceux qui possèdent un grand pouvoir odorant contiennent, fixé au noyau benzénique, un des radicaux:



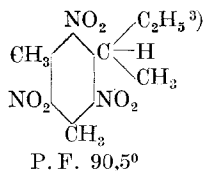
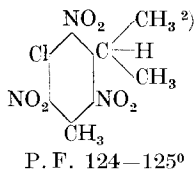
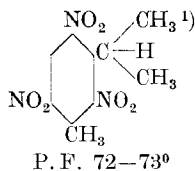
c. à d. un carbone tertiaire dont les trois hydrogènes sont remplacés par des alcoyles.

Si on le remplace par un carbone secondaire, comme c'est le cas pour les produits de formules ci-dessous

<sup>1</sup>) *C. Essner* et *E. Gossin*, Bl. [2] **42**, 215 (1884); *E. Noelting*, Chim. et Ind. **6**, 727 (1921).

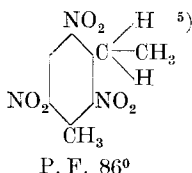
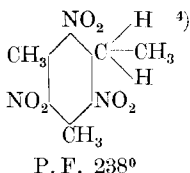
<sup>2</sup>) *Battegay* et *Kappeler*, Bl. [4] **35**, 990 et 994 (1924).

Pour autant que je sache, on n'a pas encore essayé de remplacer un ou plusieurs des groupements CH<sub>3</sub> par des alcoyles supérieurs à C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Si l'on remplace les trois hydrogènes du carbone tertiaire par trois noyaux benzéniques, l'odeur disparaît complètement (*Battegay* et *Kappeler*).



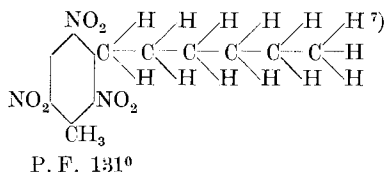
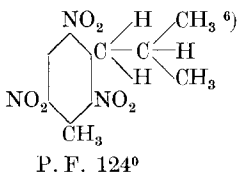
on constate que l'odeur musquée est bien plus faible (se manifestant surtout quand on les chauffe).

Les dérivés tels que:



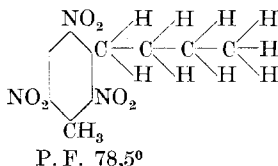
possédant un carbone primaire sont, eux, dépourvus de toute odeur.

Toutefois, il est extrêmement intéressant de remarquer que les deux corps suivants:



décrits par *Knoevenagel* sont odorants et l'on pourrait déduire de ces observations que les « muscs » à carbone primaire dont l'hydrogène est substitué par un alcoyle supérieur présentent une faible odeur.

Pour vérifier ce point, je me suis proposé de préparer quelques homologues de ces « muscs ». Aujourd'hui, je ne puis en citer qu'un, dont la constitution figure ci-dessous



Ce produit est complètement inodore.

1) *Kelbe*, A. **210**, 54 (1881).

2) *Gundlich*, *Knoevenagel*, B. **29**, 170 (1896).

3) Recherches encore inédites.

4) *Jacobsen*, B. **7**, 1434 (1874); comp. *Töhl*, *Geyger*, B. **25**, 1534 (1892); P. F. 234-235°.

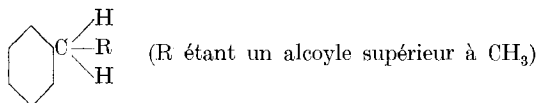
5) *Bartow*, *Sellards*, Am. Soc. **27**, 372 (1905).

6) A. **289**, 165 (1896).

7) A. **289**, 166 (1896).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La synthèse des hydrocarbures aromatiques de constitution



n'est pas possible à l'aide de la réaction de *Friedel et Crafts* par suite de phénomènes d'isomérisation bien connus; aussi avons-nous eu recours à la synthèse de *Wurtz*, utilisée déjà dans ce domaine par *St. Niemczycki*<sup>1)</sup>.

On introduit dans un ballon

- 100 gr. de bromure de xylyle,
- 100 gr. de bromure de n-propyle,
- 35 gr. de sodium en minces tranches.

On chauffe deux jours à reflux sur un bain-marie. Le sodium prend peu à peu une teinte entièrement bleue foncée. Après refroidissement du mélange réactionnel, on y fait couler goutte à goutte par le haut du réfrigérant 100 cm<sup>3</sup> d'alcool pour détruire l'excès du métal alcalin. Lorsque la vive réaction s'est calmée, on termine au bain-marie. Ensuite on laisse refroidir, ajoute (prudemment) de l'eau, extrait le liquide surnageant à l'éther, sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium anhydre, chasse le solvant et fractionne.

On obtient ainsi 23 gr. de butyl-toluène bouillant à environ 84° sous 19 mm.

*Nitration.*

On opère dans un becher à fond rond, muni d'un agitateur, et placé dans un récipient contenant de la glace. On y introduit 62 gr. d'acide nitrique fumant (D. 1,49 à 18° C.). Puis, après refroidissement, on y fait tomber goutte à goutte 23 gr. de n-butyl-toluène, de telle sorte que la température varie entre 10 et 20°, ce qui nécessite  $\frac{3}{4}$  d'heure environ. Lorsque tout l'hydrocarbure a coulé, on ajoute — toujours en travaillant entre 10 et 20° — 70 gr. d'oléum (D. 1,93 à 21° C). Cette addition effectuée, (ce qui exige également environ 45 min.) on remplace le bain réfrigérant par un bain-marie. On laisse monter lentement la température du mélange à 70° au maximum; lorsque cette température est atteinte on maintient les mêmes conditions pendant 6 heures. Ensuite on laisse refroidir, puis on verse le contenu du becher sur de la glace. L'huile qui se sépare ne tarde pas à se figer; on décante l'acide, triture le gâteau cristallin plusieurs fois avec une solution de carbonate de sodium, puis filtre. Le produit brut, ainsi débarrassé des acides minéraux, est recristallisé dans l'alcool; cette opération renouvelée trois fois m'a donné de fines aiguilles de trinitro-butyl-toluène pur, fusibles à 78,5°. Rendement 14 gr. Ce corps est inodore et d'un aspect blanc légèrement verdâtre. Il est sensible à la lumière, qui le fait virer au rose, puis au jaune-brun.

0,1616 gr. subst. ont donné 21,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 731 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$     Calculé N 14,84%  
 Trouvé „ 15%

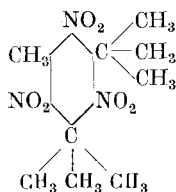
SUR LE 1-MÉTHYL-3,4-DITERTIAIRE-BUTYL-BENZÈNE

Dans ses recherches sur les produits secondaires du tertiaire-butyl-toluène obtenu lors de la synthèse de *Friedel et Crafts*, *A. Baur*<sup>2)</sup> mentionne le ditertiaire-butyl-toluène comme une huile bouillant entre 240 et 245° et qui, traitée par le mélange sulfonitrique, donne sans

<sup>1)</sup> C. 1900, II, 468, (le mémoire dans le Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie ne m'a pas été accessible).

<sup>2)</sup> B. 27, 1608 (1894).

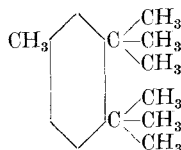
difficulté un dérivé trinitré, fusible à 152—153°, ne sentant que faiblement le musc, chose curieuse si on lui attribue, avec *E. Noelling*<sup>1)</sup>, la constitution suivante :



Ayant constaté que le dibutyl-toluène secondaire, nitré probablement<sup>2)</sup> dans les mêmes conditions, donne un dérivé dinitré solide (inodore)<sup>3)</sup>, il me semblait doublement intéressant de reprendre l'étude du ditertiaire-butyl-toluène et de sa nitration.

Lorsqu'on effectue la synthèse du monotertiaire-butyl-toluène à l'aide de la réaction de *Friedel et Crafts*, on obtient, fait intéressant, le dérivé méta en utilisant du chlorure d'aluminium<sup>4)</sup> et le dérivé para en employant du chlorure ferrique<sup>5)</sup> comme agents de condensation. Vu cette frappante divergence d'action de ces agents, j'ai préparé le dérivé dibutylé des deux façons et, comme je m'y attendais, je n'ai obtenu, dans les deux cas, qu'un seul ditertiaire-butyl-toluène fusible à 31,5—32°, bouillant à 227,5—228° (non corr.) sous 735 mm.

Cette observation nous renseigne immédiatement sur la constitution de ce produit. Etant donné que, sous l'action du chlorure d'aluminium, le premier butyle entre en position méta et que par l'effet du chlorure ferrique il se fixe en para, le produit dibutylé, toujours le même quel que soit le catalyseur utilisé, ne saurait avoir que la constitution ci-dessous :



Ses dérivés nitrés seront décrits ultérieurement.

#### PARTIE EXPERIMENTALE.

a) agent de condensation:  $\text{AlCl}_3$

100 gr. de toluène

200 gr. de chlorure de butyle tertiaire

5 à 6 gr. de chlorure d'aluminium.

<sup>1)</sup> *Chim. et Ind.* **6**, 723 (1921).

<sup>2)</sup> *A. Baur* ne donne pas de précisions.

<sup>3)</sup> Recherches encore inédites.

<sup>4)</sup> *A. Baur*, *B.* **24**, 2832 (1891) (il se forme en même temps aussi un peu du dérivé para, *Noelling*).

<sup>5)</sup> *Bialobrzewski*, *B.* **30**, 1773 (1897).

On ajoute en une journée environ le chlorure d'aluminium au mélange de toluène et de chlorure de butyle; en opérant ainsi, la réaction ne s'emballe pas et le lendemain on peut couler le tout dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. L'huile qui se sépare est lavée avec de l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium. On la sèche sur du sulfate de sodium anhydre et fractionne. Le dibutyl-toluène passe à 117—118° sous 15,5 mm., et à 227,5—228° (non corr.) à la pression atmosphérique (735 mm.). Il sent légèrement mauvais. On ne tarde pas à voir apparaître dans le liquide fraîchement distillé de grands feuillets hexagonaux et en peu de temps tout se prend en une masse fusible à 31,5—32°.

b) agent de condensation: FeCl<sub>3</sub>

92 gr. de toluène (1 Mol)  
 2 × 92 gr. de chlorure de butyle tertiaire (2 Mol)  
 5 à 6 gr. de chlorure ferrique.

L'opération est conduite comme précédemment. A la distillation la fraction principale passe à 111—112° sous 12 mm., et à 227, 5—228° sous 735 mm. Le produit ne tarde pas également à se prendre en masse cristalline fusible à 31,5—32° et se trouve être identique à celui que l'on obtient par action du chlorure d'aluminium, le mélange de ces deux corps de provenance différente présentant le même point de fusion.

0,1504 gr. subst. ont donné 0,4880 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1610 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,2642 gr. subst. ont donné 0,8556 gr. CO<sub>2</sub> et 0,2809 gr. H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub> Calculé C 88,16 H 11,84%  
 Trouvé „ 88,52; 88,35 „ 11,98; 11,90%.

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

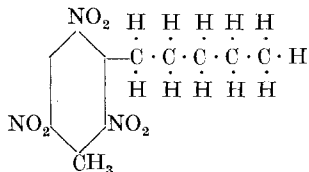
## Recherches dans le groupe des muscs artificiels I (suite)<sup>1)</sup>

par Richard de Capeller.

(3. I. 28.)

*Le 2,4,6-trinitro-3-méthyl-1-normalamylobenzène.*

Le corps de constitution



P. de f. 65,2—65,6°

est, comme son homologue inférieur, absolument inodore. Voici sa préparation:

<sup>1)</sup> Voir Helv. **11**, 166 (1928).

a) *Synthèse du 3-méthyl-1-normalamylbenzène* (m-amyltoluène).

Le 3-méthyl-1-n-amylbenzène a été préparé à l'aide de la réaction de *Wurtz*, en condensant le bromure de xylyle et le bromure de n-butyle en présence de sodium. L'alcool n-butylque dont je me suis servi provenait de la fermentation de matières amylicées<sup>1)</sup> et distillait entre 116° et 116,5°. Le bromure correspondant peut s'obtenir par l'action sur cet alcool de l'acide bromhydrique dégagé lors de la préparation du bromure de m-xylyle. En suivant la méthode indiquée par *Fourmier*<sup>2)</sup> et en employant un excès d'acide bromhydrique, j'ai obtenu, à partir de 405 gr. d'alcool, 615 gr. (rendement 82%) de bromure de butyle normal bouillant entre 98°—101°. Pour éliminer toute trace de bromure de butyle secondaire qui, éventuellement, aurait pu se former, j'ai redistillé cette fraction et rejeté une grande partie des produits distillant entre 98—99°. Point d'ébullition du bromure employé pour la condensation: 99—101° (523 gr.). La condensation s'effectue de la façon suivante: On verse dans un ballon „Pyrex“ pourvu d'un réfrigérant à reflux:

100 gr. de bromure de xylyle,  
123 gr. de bromure de butyle normal.

On refroidit dans un mélange glace et sel et on y introduit peu à peu 35 gr. de sodium en minces tranches. La réaction étant trop vive, j'ai dilué le mélange avec du benzène. On termine la condensation au bain-marie (3 h.), laisse refroidir et détruit l'excès du métal alcalin en faisant couler goutte à goutte par le haut du réfrigérant de l'alcool à 95%. Puis on ajoute (prudemment) de l'eau, sépare la couche supérieure, la sèche, chasse le benzène et distille. Sous 16,5 mm. j'ai obtenu 2 fractions constituées par du m-amyltoluène assez pur, soit:

I. 102—106° environ 13 gr. ( $n_D^{21,6^\circ}$  1,49046; calculé  $n_D^{20^\circ}$  1,49118)

II. 106—108° 4 gr. ( $n_D^{20^\circ}$  1,49049)

La fraction I, redistillée sous 738 mm. passe entre 220,5—222,5° (corr.) et son analyse a donné les chiffres ci-dessous:

20,180 mgr. subst. ont donné 65,475 mgr. CO<sub>2</sub> et 20,510 mgr. H<sub>2</sub>O  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> Calculé C 88,82 H 11,18%  
Trouvé „ 88,52 „ 11,37%

C'est un liquide à vague odeur de fruit, en grande dilution, — comme son homologue inférieur, le méta-n-butyltoluène, décrit auparavant.

b) *Nitration.*

12 gr. d'amyltoluène (Eb<sub>733 mm</sub> 220,5 à 222,5°) sont versés goutte à goutte dans 30 gr. d'acide nitrique fumant (D<sup>22°</sup> 1,49) refroidi au préalable dans le mélange glace-sel. On agite bien et ajoute, après introduction de l'hydrocarbure, 35 gr. d'acide sulfurique fumant (D<sup>21°</sup> 1,93) en ayant bien soin que la température ne dépasse pas 20°. Ensuite on chauffe lentement au bain-marie et on maintient 2 h. à environ 55°, puis on coule sur glace. L'huile jaune qui se forme abandonnée dans la glacière ne cristallisant pas, on la reprend par l'éther, lave cette solution au carbonate de sodium et la sèche sur du chlorure de calcium. On chasse l'éther, et distille dans le vide l'huile résiduelle:

Eb<sub>env. 1,4 mm</sub> 162—170°

3,700 mgr. subst. ont donné 0,402 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 717 mm.)

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 14,14%  
Trouvé „ 11,98%

(Le dérivé dinitré (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) demande N 11,11%)

<sup>1)</sup> Ce produit m'a été obligeamment fourni par la *Distillerie des Deux Sèvres* (à Nelle) à laquelle j'exprime ici mes remerciements les plus vifs.

<sup>2)</sup> Bl. [3] 35, 623 (1906).

La première nitration s'étant révélée comme insuffisante, j'ai répété l'essai absolument dans les mêmes conditions avec les 9 gr. de dérivé dinitré passant entre 162—170° sous 1,4 mm. env. Cette fois, après chauffage de quelques heures au bain-marie, le produit versé sur glace et mis au froid se fige. Pour se débarrasser des acides minéraux, on le dissout dans l'éther et lave au carbonate de sodium. La solution étherée est ensuite séchée sur du sulfate de sodium fondu. Puis on chasse le solvant et met le résidu en glacière quelques jours. La masse cristalline qui se forme est pressée sur une assiette poreuse, puis recristallisée plusieurs fois dans l'alcool à 95%. Cette recristallisation n'est pas aisée, le dérivé nitré se séparant facilement comme huile. On obtient le meilleur résultat en procédant par brusque refroidissement dans un mélange de glace et de sel. Pour les opérations ultérieures, il est indiqué de garder quelques cristaux de la recristallisation précédente qui puissent servir comme germes.

Après six purifications successives, j'ai obtenu un corps de point de fusion constant: 65,2—65,6° (non corr.) que l'analyse indique être le dérivé trinitré, ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous:

4,030 mgr. subst. ont donné 7,120 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,740 mgr. H<sub>2</sub>O

3,630 mgr. subst. ont donné 0,485 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 713 mm.)

3,225 mgr. subst. ont donné 0,402 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 719 mm.)

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>    Calculé C 48,47    H 5,09    N 14,14%

                  Trouvé „ 48,18    „ 4,83    „ 14,55; 13,8%

Ce produit se présente en fines aiguilles blanches qui virent au rose, puis au jaune à la lumière. Il est tout à fait inodore.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique.

## Zur Stereochemie der Carbonyl-bis-aminosäuren

von Ch. Gränacher und G. Wolf.

(29. XI. 27.)

In einer kürzlich publizierten Arbeit<sup>1)</sup> hat der eine von uns darauf hingewiesen, dass das eventuelle Vorkommen von Carbonyl-bis-aminosäurederivaten in Proteinstoffen dadurch festgestellt werden kann, dass bei der sauren Hydrolyse derselben 3,5-substituierte Hydantoinderivate entstehen müssen. Bei der Herstellung und Untersuchung verschiedener Carbonyl-aminosäurederivate ist uns besonders — wie früher schon erwähnt — die Reaktion zwischen Phosgen und racemischem Alaninester aufgefallen, die zu zwei Produkten mit verschiedenen Schmelzpunkten führte, deren Analysenwerte aber genau dieselben waren, und die wir als Stereoisomere auffassten.

Eine unterdessen erschienene Publikation von F. Wessely und M. John<sup>2)</sup>, die gelegentlich der Pyridinzersetzung des Phenyl-alanin-N-carbonsäure-anhydrids zu stereoisomeren Hydantoinderivaten, und

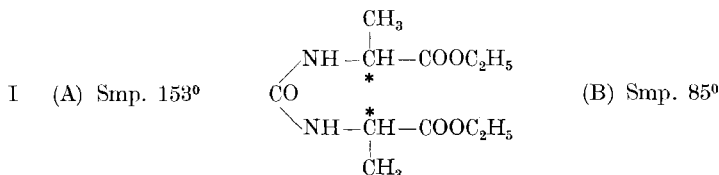
<sup>1)</sup> Helv. **10**, 799 (1927).

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **170**, 167 (1927).



durch Spaltung derselben zu stereoisomeren Carbonyl-bis-phenyl-alaninen gelangt sind, veranlasst uns, unsere Ergebnisse, die wir beim Carbonyl-bis-alaninester gefunden haben, soweit sie gediehen sind, bekannt zu geben.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Alaninester entsteht der Carbonyl-bis-alaninester, der folgende Formel besitzt:



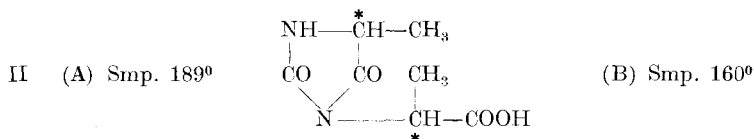
Bei der Betrachtung dieser Formel ersieht man, dass die Verbindung zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, und dass infolgedessen die gleichen sterischen Verhältnisse wie bei der Weinsäure zu erwarten sind, d. h. es müssen zwei aktive Formen, eine Racemform, und eine Mesoform dieser Substanz existieren.

Da wir bei der Synthese von racemischem Alaninester ausgegangen sind, war mit dem Auftreten optisch aktiver Komponenten nicht zu rechnen, und es konnten die beiden erhaltenen Ester nur Racemform und Mesoform darstellen.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Carbonyl-bis-phenyl-alaninestern *Wessely's* unterscheiden sich die beiden Carbonyl-bis-alaninester in ihren Eigenschaften recht erheblich, und sie können verhältnismässig leicht voneinander getrennt werden. Die Schmelzpunktdifferenz der beiden Ester beträgt annähernd  $70^\circ$  (niedrig schmelzende Form  $85^\circ$ , hochschmelzende Form  $153^\circ$ ) und auch die Löslichkeitsunterschiede sind auffallend.

Der hochschmelzende Ester ist in Äther, Benzol und Toluol sehr schwer löslich, während die niedrig schmelzende Modifikation in diesen Lösungsmitteln leicht löslich ist, und beim Verdampfen derselben als ein nach einiger Zeit erstarrendes Öl zurückbleibt. Die beiden Formen entstehen bei der Synthese aus Phosgen und Alaninester nicht im selben Verhältnis; das hochschmelzende Isomere bildet etwa zwei Drittel des Reaktionsproduktes.

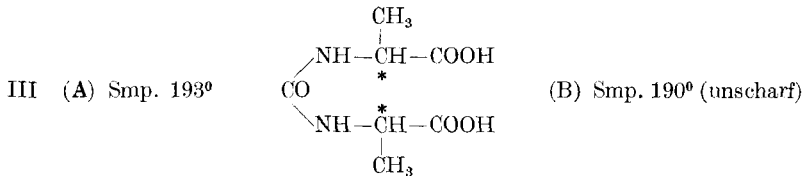
Bei der sauren Hydrolyse dieser Ester liefert, wie zu erwarten ist, jede Form eine verschiedene 5-Methyl-hydantoin-3, $\alpha$ -propionsäure



die sich im Schmelzpunkt scharf voneinander unterscheiden, in der Löslichkeit aber recht ähnlich sind. Diese beiden Hydantoine müssen

zwei isomeren Racemformen entsprechen, da durch den Ringchluss die ursprüngliche Gleichartigkeit der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aufgehoben worden ist. Bei dem von *D. Hahn* und *E. Gilmann*<sup>1)</sup> beschriebenen „Tyrosyl-alanin-hydantoin“ sind ebenfalls zwei isomere Formen bekannt geworden, da ja auch diese Substanz infolge der Gegenwart zweier verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome in zwei Racemformen auftreten kann.

Wir haben dann ferner versucht, die beiden Formen des Carbonyl-bis-alaninesters zu verseifen, um die entsprechenden Säuren zu erhalten, die zu Spaltversuchen dienen sollten.



Die Verseifung wurde durch Erwärmen der Ester mit alkoholischer Kalilauge bewirkt, und ergab folgendes unerwartetes Resultat: Die hochschmelzende Form (A) des Carbonyl-bis-alaninesters lieferte dabei eine scharf bei  $193^\circ$  schmelzende Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure (A); der niedrig schmelzende Ester (B) ergab eine Säure, die zunächst nicht ganz scharf um etwa  $5^\circ$  tiefer schmolz, deren Schmelzpunkt aber nach wiederholtem Umkrystallisieren auf  $190^\circ$  stieg. Das Gemisch der beiden Säuren aus Ester (A) und (B) zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Sie sind, wie sich auch weiter noch bestätigt hat, identisch. Eine einheitliche anders schmelzende Säure konnte nicht isoliert werden. Es ergibt sich somit, dass die Hauptmenge der einen Form sich bei der alkalischen Verseifung zur stabilen Säure vom Schmelzpunkt  $193^\circ$  umgelagert haben muss. Aus dem Umstande, dass die Säure aus dem niedrig schmelzenden Ester nicht zu einem ganz scharfen Schmelzpunkt gebracht werden konnte, war zu vermuten, dass derselben noch Spuren einer Isomeren anhaften, und dass diese sich umgelagert hatte.

Diese Vermutung hat sich dann vollauf bestätigt, indem wir durch Einwirkung von Diazo-äthan auf die Säure vom Schmelzpunkt  $193^\circ$ , die aus dem Ester (A) erhalten worden war, wieder den Ester (A) vom Schmelzpunkt  $153^\circ$  zurückerhielten. Denselben Ester (A) erhielten wir nun aber auch aus der Säure, die durch Verseifen des Esters (B) entstanden war, folglich sind 1. beide aus Ester (A) und (B) erhaltenen Säuren identisch, und 2. muss sich der Ester (B) bei der Verseifung umgelagert haben.

Derartige Umlagerungserscheinungen bei der Einwirkung von Alkalien auf den Carbonyl-bis-phenyl-alaninester sowohl als auch bei der Aufspaltung des entsprechenden Hydantoinderivates haben auch

<sup>1)</sup> C. 1926, I, 1559.

*F. Wessely* und *M. John* beobachtet. Es scheint dagegen aus unserem Versuch hervorzugehen, dass beim rein aliphatischen Alaninderivat sich die Umlagerung rascher und vollständiger vollzieht, so dass als Verseifungsprodukt in fassbarer Menge nur noch die eine stabile Form resultiert.

Aus dem bisherig gesagten ersehen wir nur den genetischen Zusammenhang der Verbindungsreihen (A) und (B). Wir haben nun noch weiter zu entscheiden versucht, ob die einzig erhaltene Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure vom Schmelzpunkt  $193^{\circ}$  resp. die Verbindungsreihe (A) die Mesoform oder die Racemform darstellt.

Wir haben die Spaltung der Säure mittelst deren Strychninsalz versucht. Vorsichtshalber wurde von beiden Säuren, die aus den Estern (A) und (B) erhalten worden waren, getrennt die Strychninsalze hergestellt, obwohl sich die Säuren bereits als identisch erwiesen hatten.

Beide Säuren liefern ein prächtig krystallisierendes schwerlösliches Strychninsalz, das aus 1 Mol. Säure und zwei Mol. Strychnin zusammengesetzt ist, die beide nach wiederholtem Umkrystallisieren genau denselben Drehwert besitzen.

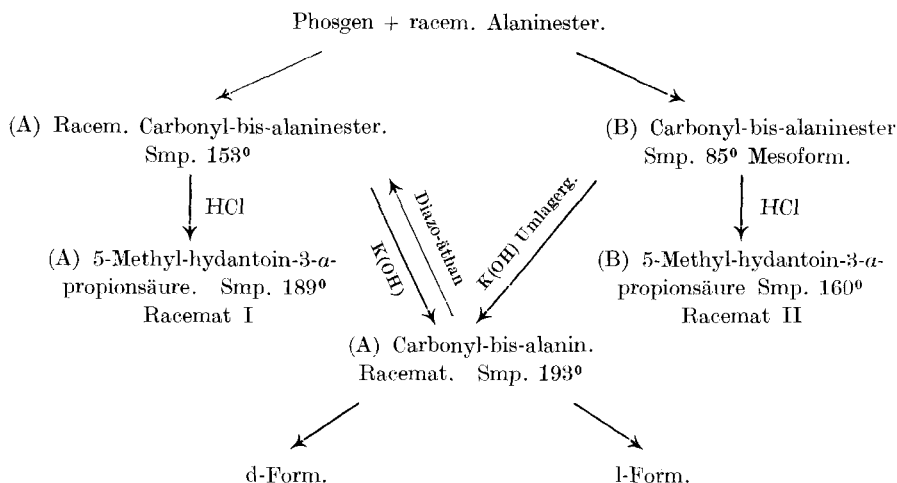
Diese schwerlösliche, gut krystallisierende Fraktion bildet das Strychninsalz der l-Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure, denn nach der Zersetzung dieses Salzes mit der berechneten Menge Lauge konnte die l-Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure isoliert werden, die völlig frei von Strychnin, (Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat negativ) und umkrystallisiert, bei  $189^{\circ}$  bis  $190^{\circ}$  schmilzt, und für welche ein spezifischer Drehwert von  $[\alpha]_D = -21,0^{\circ}$  gefunden worden ist. Das Alkalisalz der Säure dreht die Ebene des polarisierten Lichtes in entgegengesetztem Sinne.

Die Mutterlaugen des schwerlöslichen Salzes wurden mit Natronlauge zersetzt, das Strychnin abfiltriert, und aus dem Filtrat durch Ansäuern die Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure in Freiheit gesetzt. Die Lösung drehte intensiv rechts, so dass sie ohne Zweifel die d-Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure enthielt.

Damit ist einwandfrei festgestellt, dass die Säure vom Schmelzpunkt  $193^{\circ}$  gespalten worden ist, und die Racemform darstellt. Die damit im Zusammenhange stehenden Verbindungen (Reihe A) sind somit Racemate.

Der niedrig schmelzende Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure-ester (B) muss sich folglich von der Mesoform der Säure ableiten, und es ergibt sich aus dem vorhergesagten, dass dieselbe bei der Einwirkung von Phosgen auf den Alaninester in geringerer Menge entsteht, und durch Alkali leicht in die Racemform umgelagert wird.

Der Zusammenhang der beschriebenen Verbindungstypen und Reaktionen ergibt sich aus folgendem Schema:



### Experimenteller Teil.

#### *Racemischer Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure-äthylester.* (Formel I.)

Die Herstellung dieser Verbindung aus freiem Alaninester und Phosgen in ätherischer Lösung ist früher<sup>1)</sup> beschrieben worden.

#### *Meso-carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure-äthylester.* (Formel I.)

Beim Versetzen einer ätherischen Alaninesterlösung mit Phosgen-Toluollösung, bis das Reaktionsgemisch schwach sauer reagiert, fällt aus der Lösung salzsaurer Alaninester und der racemische Carbonyl-bis-alaninester aus. Nach einstündigem Stehen des Gemisches im Eisschrank wird das ausgefallene Produkt von der Mutterlauge abgesaugt, und der Äther sowie das Toluol auf dem Wasserbade abdestilliert, letzteres unter Anwendung von Vakuum. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der nach dem Erkalten und Reiben krystallinisch erstarrt. Er besteht in der Hauptsache aus Meso-carbonyl-bis-alaninester, verunreinigt mit der darin gelösten Racemform.

Zur weiteren Reinigung der Verbindung löst man die Krystallmasse in wenig Benzol auf, und lässt die Lösung während 24 Stunden stehen, wobei nur die Racemform auskrystallisiert. Aus dem Filtrat wird die leicht lösliche Mesoform durch Versetzen desselben mit Ligroin bis zur Trübung in schön krystallisierter Form erhalten. Nach ev. nochmaliger Wiederholung des Reinigungsprozesses ist die Substanz einheitlich.

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 812 (1927).

Der Meso-carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure-äthylester bildet feine weisse Nadelchen, die bei 84° bis 85° schmelzen. Er unterscheidet sich von der Racemform insbesondere durch die Leichtlöslichkeit in Benzol, Toluol und Äther. In Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich.

8,355 mg Subst. gaben 8,953 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,80°, 722 mm)

7,205 mg Subst. gaben 0,738 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 721 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. „ 50,43 „ 10,98%

*5-Methyl-hydantoin-3- $\alpha$ -propionsäure. Racemform II.*

(Formel II.)

Die Überführung des oben beschriebenen Meso-carbonyl-bis-alaninesters vom Smp. 85° in das Hydantoinderivat geschieht in der gleichen Weise mit ätherischer Salzsäure, wie früher schon beschrieben worden ist. Das Einwirkungsprodukt der Salzsäure bildet nach dem Verdampfen des Äthers und der Säure im Vakuum ein Öl, das in sehr wenig Wasser aufgenommen, nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank derbe Krystalle abscheidet. Letztere werden mit Chloroform gewaschen, und noch ein bis zwei Mal aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert. Die Krystallisation erfolgt stets sehr langsam, und braucht im Eisschrank einige Tage Zeit.

Dieses Hydantoinderivat bildet grosse glashelle derbe Krystalle, die bei 158° bis 160° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, die Gewinnung daher sehr verlustreich. Pikrinsäurereaktion intensiv positiv.

6,710 mg Subst. gaben 6,289 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (13,90°, 730 mm)

8,200 mg Subst. gaben 1,130 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 720 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 45,16 N 15,05%

Gef. „ 45,58 „ 14,95%

*Racemische Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure.*

(Formel III.)

2 g des Carbonyl-bis-alaninesters vom Smp. 153° wurden in 20 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol aufgelöst, und 2 g Kaliumhydroxyd, in möglichst wenig Alkohol gelöst, zugegeben. Beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade beginnt nach wenigen Augenblicken das Kaliumsalz der Säure in Flocken auszukrystallisieren. Man erhitzt während einer Viertelstunde weiter, lässt das Reaktionsgemisch erkalten, und saugt das Salz ab.

Wird letzteres in ganz wenig Wasser aufgelöst, und mit konz. Bromwasserstoffsäure bis zur Bläuung von Kongo versetzt, so krystallisiert nach einiger Zeit in der Kälte die rohe Säure aus.

Zur Reinigung der Verbindung wurde dieselbe fünf Mal aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert, wobei sie als farblose, glänzende Kryställchen erhalten wird, die scharf bei 192° bis 193° schmelzen (unter

Gasentwicklung und Zersetzung.) Die Substanz ist ziemlich leichtlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

9,365 mg Subst. gaben 8,163 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (14,0°, 717 mm)

8,365 mg Subst. gaben 1,058 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 711 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 41,18 N 13,73%

Gef. „ 41,60 „ 13,79%

*Verseifung des Meso-carbonyl-bis-alaninesters.*

Die Verseifung dieses Esters mit dem Smp. 85° wurde in genau derselben Weise ausgeführt, wie oben für die Racemform beschrieben worden ist. 5 g des Esters lieferten 6 g Kaliumsalz der Säure. Letzteres in 7 cm<sup>3</sup> Wasser aufgelöst und mit konz. Bromwasserstoffsäure bis zur Bläuung von Kongopapier versetzt, ergab nach einigem Stehen bei 0° 3 g Rohsäure.

Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Säure unscharf bei 187°, nach zweimal wiederholter Umkrystallisation stieg der Smp. auf 189° bis 190°. Mischschmelzpunkt mit der aus dem Racemester gewonnenen Säure unverändert.

7,260 mg Subst. gaben 0,884 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 730 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 13,73% Gef. N 13,62%

*Einwirkung von Diazo-äthan auf die Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäuren.*

Um festzustellen, welchem Ester die Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure vom Smp. 193° entspricht, wurde dieselbe wie folgt mit Diazo-äthan zurückverestert.

0,1 g der Säure, die aus dem bei 153° schmelzenden Ester gewonnen worden war, wurde in wenig reinem Alkohol aufgelöst, und mit ätherischer Diazo-äthanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers und des Alkohols hinterblieb eine weisse Masse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus 20 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser sehr schön ausgebildete, glänzende weisse Nadeln ergab, deren Smp. bei 153° liegt. Damit ist einwandfrei nachgewiesen, dass die Säure vom Smp. 193° dem Ester mit dem Smp. 153° entspricht.

Dasselbe wurde mit der Säure aus dem bei 85° schmelzenden Ester wiederholt. Auch hier resultierte der bei 153° schmelzende Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure-äthylester, womit einerseits bewiesen ist, dass die beiden aus den verschiedenen Estern erhaltenen Säuren identisch sind, und dass der niedrig schmelzende Ester sich bei der Verseifung umgelagert haben muss.

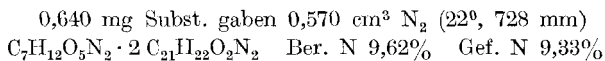
*Versuch zur Spaltung der Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure (Smp. 193°) in die optisch aktiven Komponenten.*

Durch Vorversuche war festgestellt worden, dass die Säure mit Strychnin ein gut krystallisierendes Salz liefert. Zunächst versuchten wir, das saure Strychninsalz der Säure herzustellen, da sich dieser Salz-

typus bei ähnlichen Spaltversuchen schon früher als besonders geeignet erwiesen hat. Es zeigte sich jedoch aus den Analysenwerten des erhaltenen Salzes, dass sich stets das neutrale Strychninsalz bildete, trotzdem die Komponenten im Verhältnis wie sie im sauren Salz vorliegen, zusammengegeben wurden.

1,34 g der Säure werden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser aufgelöst, und in die siedend heisse Lösung 4,36 g (2 Mol.) fein pulverisiertes Strychnin allmählich eingerührt. Das Alkaloid löst sich rasch auf. Sollte ein geringer Rest ungelöst bleiben, so wird von diesem abfiltriert, und die Lösung ruhig stehen gelassen.

Nach 12 Stunden hatten sich reichlich zu Drusen vereinigte nadelige Krystalle abgeschieden, deren Menge, abgesaugt und getrocknet, 2,80 g betrug. Diese wurden noch zwei Mal aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert.



0,5037 g Subst. in 25 cm<sup>3</sup> Wasser aufgelöst, ergaben im 2-dm Rohr eine Drehung von  $-0,82^\circ$ , daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = -20,6^\circ$ .

2 g des Salzes, in der nötigen Menge heissem Wasser aufgelöst, wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge versetzt, das Gemisch abgekühlt, und das ausgefallene Strychnin abfiltriert. Den nach dem Einengen im Vakuum bis fast zur Trockene hinterbleibenden Rückstand lösten wir in sehr wenig heissem Wasser auf, filtrierten nochmals von einer geringen Trübung ab, und versetzten das Filtrat tropfenweise mit konz. Bromwasserstoffsäure, bis Kongo-papier sich eben bläute. Nach einigem Stehen bei 0° krystallisierte die l-Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure als feine blätterige Nadeln aus. Eine Probe derselben in konz. Schwefelsäure gelöst und mit einigen Körnchen Kaliumbichromat versetzt, zeigte keine Spur von Violettfärbung. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser, schmolzen die Nadelchen bei 189° bis 190°.

Es ergab sich für die Säure  $[\alpha]_D = -21,0^\circ$ .

Die Mutterlauge, aus denen das beschriebene schwerlösliche Strychninsalz der l-Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure auskrystallisiert war, wurden stark eingeeengt. Es schied sich eine pulverige Masse ab. Die geringen Mengen an Material gestatteten jedoch nicht eine weitere Reinigung des Produktes. Wir versetzten daher das Ganze mit Natronlauge zur Fällung des Strychnins, und säuerten das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure an. Die Lösung zeigte ausgesprochene Rechtsdrehung, und muss infolgedessen die d-Carbonyl-bis- $\alpha$ -aminopropionsäure enthalten. Als die Lösung wieder alkalisch gemacht wurde, drehte sie in entgegengesetztem Sinne.

## Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen

(VII. Mitteilung über Acetylenderivate)<sup>1)</sup>

von **Paul Ruggli** und **Israel Marszak**.

(12. XII. 27.)

Zu den leicht zugänglichen Substanzen gehören seit einer Reihe von Jahren die sogenannten Acetylenchloride: Acetylen-tetrachlorid (Tetrachloräthan)  $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$  und Trichloräthylen  $\text{CCl}_2\text{=CHCl}$ , welche neben einer weiteren Reihe von Chlorderivaten technisch hergestellt werden. Man kann die Reihe sinngemäß durch das Dichloracetylen  $\text{CCl=CCl}$  ergänzen, welches zwar nicht in Substanz isoliert, aber vielleicht die Ursache ist, dass beim Behandeln von Trichloräthylen mit Alkalien (mit oder ohne Zusatz anderer Substanzen) bisweilen Explosionen<sup>2)</sup> auftreten. Auch findet sich in der Literatur<sup>3)</sup> die Angabe, dass beim Kochen von Trichloräthylen mit starken Alkalilaugen spurenweise selbstentzündliches Dichloracetylen entsteht. Die Bildung von Hexachlorbenzol, welches beim Berühren von Trichloräthylen mit erhitzten Oberflächen entsteht<sup>4)</sup>, kann möglicherweise ebenfalls über das Dichloracetylen verlaufen, doch ist hier auch eine direkte Selbstkondensation von drei Molekeln Trichloräthylen unter Abspaltung von drei Molekeln Chlorwasserstoff möglich.

Die Acetylenchloride sind in neuerer Zeit in der Technik für einige Umsetzungen verwendet worden. Es sei nur an die Darstellung von Glyoxalsulfat<sup>5)</sup>, Glykolsäure<sup>6)</sup>, Dichlorvinyl-äthyl-äther<sup>7)</sup>, Chloressigsäure<sup>8)</sup>, Chloracetylchlorid<sup>9)</sup>, Thioindigo (aus Dichloräthylen, ohne Analogon in der Stickstoffreihe)<sup>10)</sup>,  $\omega$ -Dihalogenvinyl-thiosalicylsäuren und  $\omega$ -Dihalogenvinyl-thionaphthoesäuren<sup>11)</sup>, Chlorpropanen<sup>12)</sup> usw. erinnert. Von wissenschaftlichem Interesse sind ferner die Bildung von Dibrom-phenoxy-äthylen<sup>13)</sup>, von Di-, Tri- und Tetraphenyläthan aus Benzol und Trichloräthylen<sup>14)</sup>, von Mercuri-

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung *Helv.* **9**, 929 (1926).

<sup>2)</sup> *Ch. Z.* **32**, 256, 529 (1908).

<sup>3)</sup> *J. H. Vogel*, *Das Acetylen*, Leipzig 1911, S. 227.

<sup>4)</sup> *H. K. Tompkins* und *The Clayton Aniline Co.* *Frdl.* **9**, 23, 1176.

<sup>5)</sup> *Weiler-ter Meer*, *DRP.* 362 743; *C.* **1925**, II. 743.

<sup>6)</sup> *Consortium für elektrochem. Industrie*, *DRP.* 257 878; *C.* **1913**, I. 137.

<sup>7)</sup> *Consortium für elektrochem. Industrie*, *DRP.* 216 940; *C.* **1910**, I. 308.

<sup>8)</sup> *Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*, *Franz. Pat.* 519 813, *C.* **1921**, IV. 653; **1923**, II. 404.

<sup>9)</sup> *Consortium*, *DRP.* 340 872, *C.* **1921**, IV. 404.

<sup>10)</sup> *E. Münch* (BASF), *Z. angew. Ch.* **21**, 2059 (1908); *DRP.* 205 324; *Frdl.* **9**, 575; *DRP.* 237 773, *Frdl.* **10**, 465.

<sup>11)</sup> *Bad. Anilin- und Sodafabrik*, *DRP.* 210 644, *Frdl.* **9**, 552.

<sup>12)</sup> *H. J. Prins*, *DRP.* 261 689, *Frdl.* **11**, 1207.

<sup>13)</sup> *Sabanejeff* und *Dworkowitsch*, *A.* **216**, 282 (1883).

<sup>14)</sup> *Bösesken* und *Bastet*, *R.* **32**, 194 (1913); *C.* **1914**, I. 647.



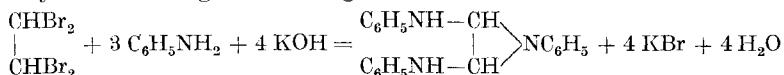
trichloräthylenid aus Trichloräthylen und alkalischer Mercuricyanidlösung<sup>1)</sup> und die Kondensation von zwei Molekeln Trichloräthylen<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit soll die Reaktion der Acetylenchloride mit Aminen behandelt werden. Acetylentetrachlorid spaltet beim Erwärmen mit Aminen Chlorwasserstoff ab, so dass die Reaktion gleich für Trichloräthylen diskutiert werden kann.

Trichloräthylen reagiert mit Aminen ohne weiteren Zusatz nur sehr schwer. Bei längerem Kochen von Tribromäthylen mit Anilin erhielten *Elbs* und *Newman*<sup>3)</sup> in kleinen Mengen Fuchsin, ein Beispiel für die bekannte Tatsache, dass solche Zweikohlenstoffketten in gewissen Fällen unter Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen gespalten werden können.

In präparativ brauchbarem Masstabe reagiert Trichloräthylen mit Anilin erst bei Gegenwart von Alkali. Ob man bei dieser Reaktion von Acetylen-tetrabromid, Acetylen-tetrachlorid, Tribrom- oder Trichloräthylen ausgeht, ist im Prinzip gleichgültig.

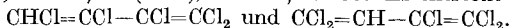
Im Jahre 1875 hat *A. Sabanejeff*<sup>4)</sup> bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemisch von Acetylen-tetrabromid und Anilin ein krystallisiertes Produkt von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{19}N_3$  und dem Smp.  $190^{\circ}$  erhalten<sup>5)</sup>. Er bezeichnete diesen Körper als „Acetylen-triphenyl-triamin“ und formulierte ihn auf Grund folgender Gleichung als äthylimin-artigen Dreiring:



Die Base wird auch in späteren Patentschriften als Acetylen-triphenyl-triamin bezeichnet, doch wollen wir sie vorläufig einfach „*Sabanejeff's* Base“ nennen. Bei der Reaktion bemerkte der genannte Forscher die Bildung einer isonitrilartigen Substanz<sup>6)</sup>. Als er später die gleiche Reaktion unter Zusatz von Schwefel durchführte, erhielt er neben der Base reichliche Mengen Dithio-oxanilid, Dithio-oxanil und ein leicht oxydables Öl, das er nicht in reinem Zustand isolieren konnte, dem er aber die Formel a) zuerteilte. Dieses „cyclische Isonitril“, Phenyl-dicarbylamin, soll das eigentliche Zwischenprodukt bei der Darstellung der Base sein<sup>7)</sup>; die Base selbst stellt der Autor in Analogie zu dem „ $\alpha$ -Triphenyl-guanidin“ oder Carbo-triphenyl-triamin von *A. W. v. Hofmann*<sup>8)</sup> (Formel b), das allerdings durch spätere Untersuchungen

<sup>1)</sup> *K. H. Hofmann* und *Kirmreuther*, B. **41**, 315 (1908).

<sup>2)</sup> *F. Kaufler*, A. **433**, 48 (1923), C. **1924**, I. 158. Es entsteht dabei



<sup>3)</sup> J. pr. [2] **58**, 245 (1898).

<sup>4)</sup> A. **178**, 125 (1875).

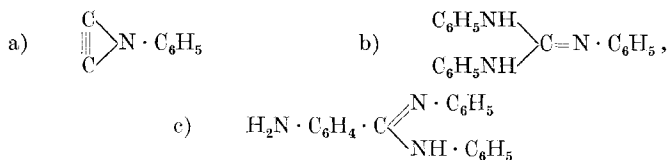
<sup>5)</sup> In einer späteren Arbeit ist der Smp. zu  $170^{\circ}$  angegeben, *Æ.* **33**, 230—235 (1901); **34**, 398—408 (1902). Bei der Reaktion entstand auch etwas selbstentzündliches „Brom-acetylen“.

<sup>6)</sup> A. **178**, 125, 127, 128 (1875).

<sup>7)</sup> *Æ.* **33**, 230—235 (1901); **34**, 398—408 (1902).

<sup>8)</sup> C. **1858**, 863.

von *W. Weith*<sup>1)</sup> und von *K. C. Shah*<sup>2)</sup> als Diphenyl-amidin der p-Aminobenzoessäure (Formel c) aufgeklärt wurde. Aber gerade auf Grund dieser letzteren Feststellung bleibt die Analogie bestehen, indem wir später sehen werden, dass auch die Base von *Sabanejeff* ein Amidin ist.



Im Jahre 1905 nahmen *G. Imbert* und das *Konsortium für Elektrochemische Industrie* in Nürnberg ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von „Acetylen-triphenyl-triamin“ (*Sabanejeff's Base*) aus Trichloräthylen und Anilin<sup>3)</sup>. Der Vorteil des Verfahrens besteht in dem Ersatz der Bromide durch die billigeren Chloride; ferner wurden statt alkoholischer Kalilauge wässrige Lösungen oder Suspensionen der Alkalihydroxyde oder alkalisch reagierender Salze verwendet.

Nach einer neueren englischen Patentschrift<sup>4)</sup> der *British Dyestuffs Corporation*, *H. Levinstein* und *G. Imbert* kann man aus Anilin und Tetrachloräthan bzw. Trichloräthylen in einem einzigen Verfahren Phenylglycin erhalten. Man erhitzt die Komponenten in wässriger Suspension mit einem basischen Mittel, vorzugsweise Kalkmilch, unter Druck bei 140—190° bis zur vollständigen Umwandlung der zunächst entstandenen Zwischenprodukte in Phenylglycin.

Da die Umsetzung des Trichloräthylens anscheinend nur für Anilin patentiert wurde, war es von Interesse festzustellen, wie weit sich diese Reaktion auch auf andere Amine übertragen lässt. Wir suchten also zunächst den Geltungsbereich der Reaktion kennen zu lernen. Weiter wurden Derivate der *Sabanejeff-Base* dargestellt und endlich ihre Konstitutionsformel einer näheren Prüfung unterzogen, wobei sich auch neue Methoden zu ihrer Darstellung ergaben.

Untersucht wurde das Verhalten von Trichloräthylen gegen folgende Amine: Anilin, o-, m-, p-Toluidin, p-Bromanilin, Sulfanilsäure, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Amino-dimethylanilin, 1,2,4-Xylidin, m-Nitranilin, Dehydro-thiotoluidin, p-Aminobiphenyl, p-Aminophenol, o-Phenylendiamin, 1,2,4-Toluylendiamin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin, 1-Amino-anthrachinon, Amino-anthrachinonküpe,  $\alpha$ -Aminopyridin, Benzylamin, Isoamylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin.

Sämtliche Versuche wurden unter 30—40stündigem Erhitzen der Amine mit Trichloräthylen und überschüssiger 15—20-proz. wässriger Natronlauge am Rückfluss durchgeführt. (Ein Zusatz von Pyridin,

1) B. **10**, 358, 402 (1877); **12**, 101 (1879).

2) C. **1925**, I. 659; Journ. of the Indian Inst. of Science **7**, 205—223 (1924).

3) DRP. 180 011, Frdl. **8**, 58, C. **1907**, I. 1364.

4) E. P. 173 540; C. **1923**, IV. 760.

der gelegentlich zwecks besserer Durchmischung der beiden Komponenten versucht wurde, erwies sich als unzweckmässig, da er vermehrte Harzbildung zur Folge hatte.) Bei den leicht oxydablen Aminen liess man die Reaktion im Stickstoffstrom verlaufen, zum Teil auch deshalb, weil gelegentlich Explosionen auftraten (z. B. bei dem nicht reagierenden Amino-anthrachinon regelmässig jede Viertelstunde), die mit scharfem Knall, aber sonst völlig harmlos verliefen; das Gefäss wurde nie zertrümmert, es zeigte sich dann nur eine geringe Abscheidung von Russ.

Aus Anilin erhielten wir so mit 60—65% Ausbeute der Theorie (bezogen auf das angewandte Trichloräthylen) die *Sabanejeff*-Base, wobei das überschüssige Anilin durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnen wurde. Zur Reinigung der Base erwies sich Aufnehmen mit 3-proz. Salzsäure und Fällung mit Ammoniak als günstig. Die Base verhielt sich also gegen verd. Säuren etwas beständiger als wir nach der Literatur erwartet hatten; immerhin wird sie durch stärkere Behandlung mit Säure gespalten, wobei Anilin und Glykolsäure entsteht<sup>1)</sup>.

Auffallend verschieden ist das Verhalten der drei Toluidine gegen Trichloräthylen. o-Toluidin bildet in reichlicher Menge eine amorphe Substanz, welche in organischen Lösungsmitteln und verd. Salzsäure löslich und durch Ammoniak wieder amorph fällbar ist. m-Toluidin reagiert unter den üblichen Bedingungen überhaupt nicht mit Trichloräthylen; die Komponenten werden unverändert zurückgewonnen. Mit p-Toluidin tritt normale Reaktion ein; das in guter Ausbeute entstehende kristallisierte Produkt vom Smp. 157° hat die Zusammensetzung  $C_{23}H_{25}N_3$ ; es ist etwas säureempfindlicher als die aus Anilin erhaltene Base und wird daher direkt durch Kristallisation aus verd. Alkohol gereinigt. Nachträglich fanden wir, dass auch *Sabanejeff* aus Tetrabromäthan und p-Toluidin eine Base dieser Zusammensetzung, aber vom Smp. 145° erhalten hat<sup>2)</sup>.

p-Anisidin ergab in befriedigender Ausbeute eine analoge Base  $C_{23}H_{25}O_3N_3$ ; sie wurde vom unveränderten Anisidin durch Ausziehen des letzteren mit Äther befreit, da sie gegen Säure wesentlich empfindlicher als das Anilinderivat ist und sich daher aus saurer Lösung nur mit grossen Verlusten umfällen lässt.

Aus p-Phenetidin und Trichloräthylen entstand in befriedigender Ausbeute eine Base  $C_{26}H_{31}O_3N_3$ .

Mit p-Amido-biphenyl entstand eine Base der Zusammensetzung  $C_{38}H_{31}N_3$ .

Mit p-Amino-dimethylanilin reagierte Trichloräthylen unter Bildung einer harzigen Substanz, ebenso mit p-Aminophenol und den Diaminen o-Phenylendiamin und 1,2,4-Toluyldiamin sowie mit  $\alpha$ -Aminopyridin.

<sup>1)</sup> *Sabanejeff*, A. **178**, 127 (1875).

<sup>2)</sup> *Ж.* **34**, 404 (1902).

Als nicht reaktionsfähig erwiesen sich p-Bromanilin, Sulfanilsäure, die beiden Naphtylamine und 1-Amino-anthrachinon. Auch die Küpe des Amino-anthrachinons ergab neben unveränderter Substanz nur einen amorphen Körper.

Ein Amin mit aliphatisch gebundener Aminogruppe, das Benzylamin, zeigte keine merkliche Reaktion. Isoamylamin als Beispiel eines rein aliphatischenamins ergab kleine Mengen eines dicken, nicht destillierbaren Öles. Auch Phenylhydrazin reagierte kaum bzw. zeigte nur eine allmähliche Harzbildung, welche auch mit Alkali allein eintritt.

Hydrazinhydrat ohne Alkali reagiert nicht mit Trichloräthylen. Gibt man jedoch festes grob gepulvertes Kaliumhydroxyd zu und erwärmt gelinde, so tritt unter Aufschäumen eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein, welche von selber weitergeht. Es entsteht ein Gas, welches beim Anzünden mit stark russender Flamme brennt und durch die Bildung von Acetylenkupfer<sup>1)</sup> als Acetylen erkannt wurde. Es war anscheinend mit Stickstoff gemischt.

Bei Versuchen mit viel Kaliumhydroxyd war jedoch das Gas selbstentzündlich; jede aus dem Sperrwasser austretende Blase verpuffte mit einem Knall unter Ausstossung eines Ringes von schwarzer Kohle. Es lag offenbar Monochloracetylen  $\text{HC}\equiv\text{CCl}$  oder Dichloracetylen  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$  vor. Nachdem die Gase der letzteren Reaktion über Wasser aufgefangen waren, liess sich ein Teil durch ammoniakalische Cuprosalzlösung unter Bildung von rotem Acetylenkupfer absorbieren. Da aber auch im abgeschlossenen Luftraum, anscheinend ohne Luftzutritt, Verpuffungen eintraten, wurde von einer quantitativen Gasanalyse abgesehen.

Da Trichloräthylen mit festem Kali beim Erwärmen kaum reagiert<sup>2)</sup>, muss das Hydrazin an der Reaktion beteiligt sein. Da ein direkter Austausch des am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehenden Chlors unwahrscheinlich ist, formulieren wir den Vorgang als abwechselnde Hydrazin-addition an Trichloräthylen und Abspaltung von Chlorwasserstoff. Die Bildung von Acetylen beruht dann in letzter Linie auf einer Reduktion, der eine Oxydation des Hydrazins zu Stickstoff gegenübersteht.

Überblicken wir den Geltungsbereich der *Sabanejeff*'schen Reaktion, so sehen wir, dass Anilin und seine para-Substitutionsprodukte, welche Methyl, Methoxy, Äthoxy und Phenyl als Substituenten enthalten, mit Trichloräthylen krystallisierte Körper geben, während bei den

<sup>1)</sup> Auch Monochloracetylen gibt eine Cuproverbindung (*Wallach*, A. **203**, 90 (1880)), doch ist diese mehr gelbrot. Chloracetylen dürfte also bei dieser Versuchsanordnung höchstens in Spuren auftreten.

<sup>2)</sup> Nach *Sastry* (C. **1916**, II. 306) ist Trichloräthylen gegen festes und wässriges Alkali verhältnismässig beständig. Wir haben beim Arbeiten mit festem Kali nur selten, mit wässriger Kalilauge gelegentlich Explosionen wahrgenommen, während solche mit alkoholischer Kalilauge nach *K. A. Hofmann* und *Kirmreuther* (B. **41**, 316 (1908)) leicht eintreten.

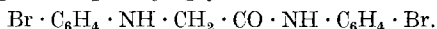
übrigen von uns untersuchten Aminen teils amorphe Körper entstehen, teils keine Reaktion eintritt. Da unsere anfängliche Vermutung, die grössere oder geringere Löslichkeit bzw. Mischbarkeit der Amine mit wässriger Natronlauge sei massgebend, keinesfalls zutrifft, scheint uns eine Abhängigkeit von der Haftfestigkeit der Radikale bzw. von der Restaffinität am Stickstoff naheliegend, doch ist die vorliegende Reaktion zu genaueren Studien hierüber nicht geeignet.

Was weiterhin das Verhalten der Base von *Sabanejeff* anbelangt, so ist sie bekanntlich in Säuren löslich, wird aber dabei leicht aufgespalten. Immerhin konnte der genannte Autor ein Gold- und Quecksilber-komplexsalz analysieren. Wir erhielten bei Einwirkung von wässrig-alkoholischer Pikrinsäure ein Monopikrat in gut krystallisierter Form; durch Zerlegung mit Natronlauge wurde die Base in sehr reinem Zustand gewonnen.

Gegen wässrige Alkalien ist sie beständig, wie schon aus ihrer Darstellung hervorgeht. Beständig ist sie auch gegen kalte Permanganatlösung, gegen Wasserstoff und Nickelkatalysator (Zimmertemperatur, geringer Überdruck), gegen sechsständiges Kochen mit Schwefelkohlenstoff und gegen Schwefelwasserstoff (sechsständiges Einleiten in die kochende Toluollösung). Letztere beiden Reagentien wurden angewandt, weil sie mit Äthylenimin bekanntlich lebhaft reagieren.

Durch Benzoylierung in Pyridin erhielten wir ein Mono-benzoyl-derivat der Formel  $C_{27}H_{23}ON_3$ .

Lässt man Brom auf die Chloroformlösung der Base einwirken, so findet rasche Substitution statt, doch bewirkt der entstehende Bromwasserstoff eine Spaltung, so dass man Bromanilin erhält. Verhindert man aber die Anreicherung von Bromwasserstoff durch gleichzeitiges Schütteln mit trockenem Natriumcarbonat, so erhält man ein Bromderivat, doch leitet sich dieses nicht von der unveränderten Base ab, sondern ist ein Produkt teilweiser Spaltung. Es erwies sich als das p-Bromanilid des p-Bromphenyl-glycins



Daneben wurde auch hier eine kleine Menge p-Bromanilin gefasst.

Mit Rücksicht auf die oben besprochene Bildung von „Carbotriphenyl-triamin“ (anstelle des erwarteten Triphenyl-guanidins) aus Tetrachlorkohlenstoff und Anilin versuchten wir nun weiter eine Umlagerung der *Sabanejeff*-Base durch Kochen mit Anilin-chlorhydrat und Anilin in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen, d. h. unter denselben Bedingungen, unter welchen Dianilino-methan



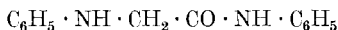
in p,p'-Diaminodiphenylmethan



übergeht<sup>1)</sup>. Es entstand hierbei eine Substanz vom Smp. 112°, doch

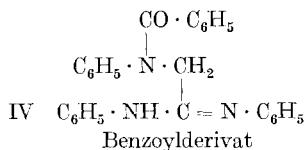
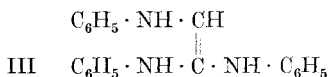
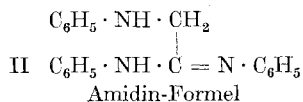
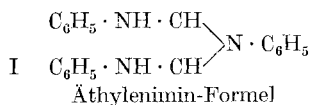
<sup>1)</sup> Eberhardt und Walther, B. 27, 1810 (1894).

zeigte sie keine Eigenschaften eines primären Amins, sondern liess sich als Anilido-acetanilid (Phenylglycin-anilid)



identifizieren. Es war also keine Umlagerung, sondern *Abspaltung eines Anilinrestes* eingetreten. Bei weiteren Versuchen stellte sich dann heraus, dass diese Abspaltung schon durch längeres Kochen der Base mit Alkohol bewirkt werden kann. (Hieraus erklären sich vielleicht die verschiedenen Literatur-Angaben über den Schmelzpunkt der Base.)

Die leichte Bildung von Anilido-acetanilid unter Abspaltung einer Molekel Anilin brachte uns nun der Frage nach der Konstitution der *Sabanejeff'schen* Base näher, und zwar kommen wir in Anbetracht der leichten Bildung eines Essigsäure-derivates zu der Überzeugung, dass in der Base selbst bereits ein Abkömmling der Essigsäure vorliegt, nämlich das Diphenyl-amidin der Anilino-essigsäure (Phenylglycin-diphenyl-amidin) der Formel II. (Die weiterhin noch mögliche Formel III, welche zu dem gesättigten Charakter der Base nicht stimmt, wäre nur eine tautomere Nebenform, welche sich im Falle ihrer Bildung wohl von selbst in die beständigere Amidinform II umlagern würde.)

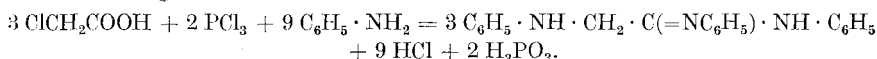


Gegen die bisher geltende Äthylenimin-Formel I lässt sich zunächst anführen, dass Äthylenimin mit Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff sehr lebhaft reagiert, während die vorliegende Base hiervon nicht angegriffen wird; dies besagt jedoch nicht viel, da sich phenylierte Derivate wahrscheinlich anders verhalten würden. Ferner bildet die Base nur ein Monobenzoylderivat, während wir bei dem symmetrischen Bau von I eher ein Dibenzoylderivat erwarten könnten. Nach Formel II ist hingegen die Monobenzoylierung, und zwar an der  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe, das Wahrscheinliche, da die Amidgruppe als Abkömmling der Säureamidgruppe schwer benzoylierbar ist. Wir erteilen also dem Benzoylderivat die Formel IV.

Der leichte Übergang in Anilido-acetanilid beim Kochen mit Alkohol unter Abspaltung eines Anilinrestes lässt sich nach Formel I nur mit einer Umlagerung erklären, während er bei der Amidinformel II als partielle Verseifung der Amidgruppe selbstverständlich ist.

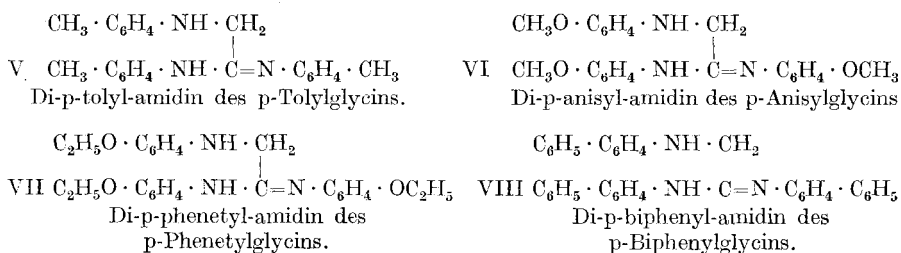
Da sich nun in der Literatur die Angabe findet, dass Amidine gegen Säure und Alkali empfindlich sind, hatten wir mit Rücksicht auf die Beständigkeit der *Sabanejeff*-Base gegen wässriges Alkali zunächst noch Bedenken gegen die Amidinformel. Weitere Versuche zeigten aber, dass auch das bekannte Diphenyl-acetamidin bei 48-stündigem Kochen mit wässriger Natronlauge beständig bleibt und nach dem Auswaschen sogar noch den richtigen Schmelzpunkt besitzt. Ebenso geht aus den Versuchen von *Shah*<sup>1)</sup> hervor, dass auch das Diphenyl-amidin der Aminobenzoesäure alkalibeständig ist. Die phenylierten Amidine sind also gegen wässriges Alkali beständig, was wohl in erster Linie auf ihre Schwerlöslichkeit in Wasser bzw. Natronlauge zurückzuführen ist. Wie sehr übrigens die Beständigkeit bei derartigen Körpern von der Substitution abhängt, haben *J. v. Braun*, *F. Jostes* und *A. Haymons*<sup>2)</sup> bei den Imidchloriden gezeigt.

Eine wohl endgültige Bestätigung der Amidinformel II fanden wir, als es gelang, die *Sabanejeff*-Base nach den zur Darstellung von Amidinen üblichen Methoden aufzubauen. Zuerst erhielten wir sie aus Anilidoacetanilid durch Behandeln mit Anilin und Phosphortrichlorid bei 140°, zweitens erhielten wir sie aus Phenylglycin, Anilin und Phosphortrichlorid, und endlich konnten wir sie in einer Operation direkt aus Chloressigsäure, Anilin und Phosphortrichlorid aufbauen, entsprechend der Gleichung

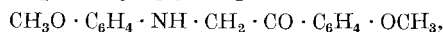


In diesen drei Methoden sind also ein, zwei und drei Aniliumreste in das System der Essigsäure eingeführt worden.

Die aus andern Aminen dargestellten Basen erhalten entsprechend die folgenden Formeln:



Wenn die Amidin-Darstellung mit Hilfe von Phosphortrichlorid auch zur Konstitutionsaufklärung gute Dienste leistete, so ist sie als „saure“ Methode präparativ doch weniger geeignet als die „alkalische“ Methode nach *Sabanejeff* oder der oben erwähnten Patentschrift. So gelang es nicht, aus p-Anisyl-glycin-p-anisidid



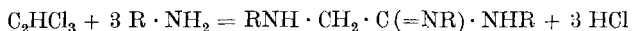
<sup>1)</sup> C. 1925, I. 659.

<sup>2)</sup> B. 60, 92 (1927).

welches wir aus Chloressigester und p-Anisidin darstellten, durch weitere Behandlung mit Phosphortrichlorid und Anisidin das entsprechende Amidin zu erhalten, da dieses, wie oben bereits erwähnt, viel säureempfindlicher als die Anilinbase ist.

Weiterhin versuchten wir, ob sie nach dem Phosphortrichloridverfahren gemischte Amidine<sup>1)</sup> dieser Gruppe darstellen liessen. Wir stellten zu diesem Zweck aus Anilin und dem Chloressigsäure-p-bromanilid das Phenylglycin-p-bromanilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$  dar; bei der nachfolgenden Behandlung mit Phosphortrichlorid und Anilin ging es aber nicht in ein gebromtes Amidin über, sondern ergab die bromfreie *Sabanejeff*-Base, indem der Bromanilinrest durch den Anilinrest verdrängt wurde.

Versuchen wir uns zum Schlusse ein Bild über den Verlauf der Reaktion von Trichloräthylen mit Aminen (und Alkali) zu machen, so können wir für die allgemeine Reaktion



drei Möglichkeiten annehmen: 1) eine einfache Substitution der Chloratome durch Aminreste, 2) eine anfängliche Abspaltung von Chlorwasserstoff durch das Alkali und nachfolgende Umsetzung des Dichloracetylens  $ClC=CCl$  mit dem Amin, und endlich 3) eine primäre Addition des Amins an die Doppelbindung des Trichloräthylens, wodurch das Chlor austauschbar und durch Aminreste ersetzt wird.

Die erste Möglichkeit, der direkte Ersatz von Chlor, ist unwahrscheinlich, da Halogenatome an doppelt gebundenem Kohlenstoff im allgemeinen nicht direkt substituierbar sind. Alle scheinbar in diesem Sinn verlaufenden Reaktionen beruhen wahrscheinlich auf einer primären Addition<sup>2)</sup>. Auch in andern Fällen verliert die Substitutionstheorie immer mehr an Boden.

Die zweite Möglichkeit, Abspaltung von Chlorwasserstoff und folgende Addition von Amin an Dichloracetylen, erscheint formell plausibel, und könnte für das Arbeiten mit alkoholischem Kali nach der ursprünglichen Vorschrift von *Sabanejeff* vielleicht in Frage kommen, da hier selbstentzündliche Gase auftreten<sup>3)</sup>. Da aber *K. A. Hofmann* und *H. Kirmreuther* aus Trichloräthylen und alkoholischem Kali ein Gasgemisch erhielten, aus dem sie das explosive Monochloracetylen in Form seines Mercurisalzes isolieren konnten, so müssen wir bei dieser Reaktion wenigstens teilweise eine kompliziertere Zersetzung des Trichloräthylens annehmen. Die genannten Autoren erklären sie so, dass

<sup>1)</sup> Über gemischte Amidine vergl. u. a. *A. W. v. Hofmann*, *J.* **1865**, 415; *Bernthsen*, *A.* **184**, 358 (1877); *E. Täuber*, *DRP.* 80 568, *Frld.* **4**, 1177; *Vuytsteke*, *C.* **1927**, I, 888.

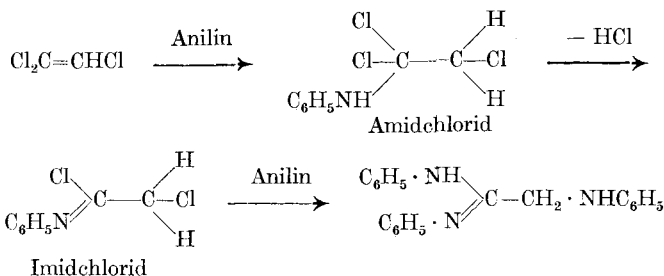
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. *Staudinger* und *Anthes*, *B.* **46**, 1417, 1426 (1913).

<sup>3)</sup> Nach einer Patentschrift des Konsortiums f. El. Ind. (*C.* **1922**, II, 807; *DRP.* 345 868) spaltet Trichloräthylen schon beim Kochen mit etwas Wasser im Sauerstoffstrom Bruchteile eines Prozentes Chlorwasserstoff ab, und zwar desto mehr, je unreiner es ist. Vergl. auch *W. Elsner*, *Ch. Z.* **41**, 901 (1917).



alkoholisches Kali nicht nur Halogenwasserstoff entzieht, sondern auch reduzierend wirkt, was wohl im Sinne einer Bromabspaltung aufzufassen ist. *Sabanejeff*<sup>1)</sup> fand unter den Zersetzungsprodukten des Tribromäthylens mit alkoholischer Kalilauge unter anderm Perbromäthylen C<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Acetylen und Bromacetylen C<sub>2</sub>HBr. In ähnlichem Sinne spricht sich *Nef*<sup>2)</sup> aus; auf die Frage der Acetylid-Formulierung soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Nach diesen Tatsachen neigen wir am meisten zu der dritten Erklärung, dass primär eine Addition von Anilin an Trichloräthylen stattfindet und dann das reaktionsfähig gewordene Chlor gegen Anilinreste ausgetauscht wird:



Entsprechend lässt sich die bekannte Bildung von Glykolsäure, Chloressigsäure, Dichlorvinyl-äthern, Dichlorvinyl-mercaptanen usw. aus Trichloräthylen einheitlich formulieren.

Wenn auch die Additionsfähigkeit der Äthylenbindung in den Chloräthylenen gegenüber Halogen stark vermindert ist<sup>3)</sup>, so bezieht sich das wohl vorwiegend auf negative Addenden; gegen Amine hingegen werden die Chloräthylene additionsfähig sein, nur dass anschliessend leicht Chlorwasserstoff abgespalten wird und dadurch ein Substitutionsprodukt entsteht. Einen analogen Fall haben wir bei der Dibrom-maleinsäure HOOC—CBr=CBr—COOH bezw. ihrem Anhydrid, welches gegen Halogen völlig gesättigt ist, mit Anilin aber (jedenfalls infolge primärer Addition) unter Bildung von Anilino-maleinsäuren reagiert<sup>4)</sup>. Auch *Hofmann* und *Sand*<sup>5)</sup> sind der Ansicht, dass sich Mercurisalze oder Quecksilberoxyd an Äthylenbindungen primär addieren. Eine primäre Addition wird ebenfalls von *Böeseken* und *Bastet*<sup>6)</sup> für die Entstehung von Tetraphenyl-äthan aus Trichloräthylen und *Benzol*, und von *H. Lepouse*<sup>7)</sup> für die Bildung von Chlor-sulfo-acetaldehyd aus Dichloräthylen und rauchender Schwefelsäure angenommen. Interessantes

1) *H.* **34**, 398—404 (1902); *A.* **216**, 281 (1883).

2) *A.* **298**, 339 (1897).

3) *K. A. Hofmann* und *H. Kirmreuther*, *B.* **42**, 4481 (1909).

4) *Salmony* und *Simonis*, *B.* **38**, 2580 (1905).

5) *B.* **33**, 1341 (1900).

6) *R.* **32**, 184 (1913); *C.* **1914**, I. 648.

7) *Bull. Soc. Chim. Belg.* **34**, 133; *C.* **1925**, II. 538.

Material über die Bildung von Additionsverbindungen beim scheinbaren „Austausch“ von Chlor am doppelt gebundenen Schwefelatom hat neuerdings *F. Ebel*<sup>1)</sup> mitgeteilt.

### Experimentelles.

*Diphenyl-amidin des Phenylglycins*, „*Sabanejeff-Base*“ (Formel II).

#### A) Darstellung aus Trichlor-äthylen.

Hier sei in der Hauptsache auf das Patent<sup>2)</sup> verwiesen. Wir erhitzen 279 g Anilin (3 Mol), 130 g Trichloräthylen (1 Mol) und 800 cm<sup>3</sup> 15-proz. wässrige Natronlauge (3 Mol) in einem zweifach tubulierten verzinkten eisernen Kessel; die mittlere Öffnung trug eine Stopfbüchse mit Rührer, die seitliche war mit Rückflusskühler versehen. Die Masse wurde unter Rühren 40 Stunden gekocht und gab darauf durch Destillation mit Wasserstoff 105 g unverändertes Anilin zurück. Im Kolben verblieb das krystallinische, zunächst noch hellbraune Amidin (*Sabanejeff's Base*) in einer Rohausbeute von 190 g. Sie wurde nach dem Absaugen zur Reinigung in 3-proz. Salzsäure von 70—80° gelöst und mit Ammoniak gefällt; dies erwies sich als vorteilhafter als das direkte Umkrystallisieren, obwohl die Substanz säureempfindlich ist. Die Base zeigte dann zunächst den Smp. 180°; durch rasches Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte sich derselbe auf 189—190°. Da Alkohol aber allmählich einwirkt (vergl. theoret. Teil), bevorzugen wir zum Umkrystallisieren Essigester.

#### B) Darstellung aus Anilido-acetanilid, Phosphortrichlorid und Anilin.

Anilido-acetanilid wurde aus Chloressigester und Anilin (Molverhältnis 1:4) durch zweistündiges Erwärmen auf 160—180° in sehr guter Ausbeute erhalten, während bei Verwendung von Chloracetylchlorid nennenswerte Verharzung eintrat. 5,6 g Anilido-acetanilid wurden in 15 g Anilin eingetragen und 2 g Phosphortrichlorid zugegeben, worauf die Masse am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss zwei Stunden auf 150° (Badtemperatur) erwärmt wurde. Die braune dickflüssige Masse wurde dann einige Male mit viel heisser 3-proz. Salzsäure ausgezogen, wobei nur eine sehr kleine Menge einer roten harzigen Substanz ungelöst blieb. Durch Ammoniak wurden darauf 5,4 g eines farblosen voluminösen Niederschlags gefällt, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester farblose Nadeln vom Smp. 189—190° ergab und durch Analyse, Eigenschaften und Mischprobe als *Sabanejeff-Base* identifiziert wurde.

0,2632 g Subst. gaben 0,7693 g CO<sub>2</sub> und 0,1509 g H<sub>2</sub>O

0,2180 g Subst. gaben 26,45 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 731 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 79,69 H 6,36 N 13,95%  
Gef. C 79,74 „ 6,42 „ 13,90%

<sup>1)</sup> B. **60**, 2079 (1927).

<sup>2)</sup> DRP. 180 011, Frdl. **8**, 58; C. **1907**, I. 1364.

C) Darstellung aus Phenylglycin, Phosphortrichlorid und Anilin.

10 g Phenylglycin wurden in 50 cm<sup>3</sup> Anilin eingetragen und unter guter Kühlung und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise 10 g Phosphortrichlorid hinzugegeben. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Masse zwei Stunden auf 160° erwärmt. Die braune dickflüssige Substanz wurde mehrfach mit heisser 3-proz. Salzsäure ausgezogen, mit Ammoniak gefällt und aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 50% d. Th., Smp. 189°. Gef. C 79,77; H 6,36; N 13,95%; Ber. C 79,69 H 6,36 N 13,95%.

D) Darstellung aus Chloressigsäure, Phosphortrichlorid und Anilin.

10 g Chloressigsäure wurden in 70 g Anilin eingetragen und unter Kühlung tropfenweise 15 g Phosphortrichlorid hinzugegeben. Die Masse wurde über Nacht stehen gelassen und darauf 3 Stunden auf 160° erwärmt. Durch Ausziehen mit heisser Salzsäure, und Fällen mit Ammoniak wurden 6 g *Sabanejeff*-Base erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 189° schmolzen.

0,1422 g Subst. gaben 0,4148 g CO<sub>2</sub> und 0,0826 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 79,69 H 6,36%  
 Gef. „ 79,56 „ 6,50%

*Pikrat des Phenylglycin-diphenyl-amidins.*

2 g Base wurden mit 50 cm<sup>3</sup> gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung geschüttelt, filtriert und mit 6 cm<sup>3</sup> gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Reiben scheidet sich allmählich das Pikrat aus. Nach einigem Stehen wurden die gelben Krystalle abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten den Zersetzungspunkt 135—140°.

0,1230 g Subst. gaben 17,08 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 728 mm)  
 C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub> Ber. N 15,85 Gef. N 15,77%

1,0000 g Pikrat wurden in 50 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol gelöst und mit 100 cm<sup>3</sup> kalter wässriger 2-proz. Natronlauge die Base gefällt; sie wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und wog nach dem Trocknen 0,5700 g = 57,0%; ber. 56,8%.

*Diphenyl-amidin des N-Benzoyl-phenyl-glycins* (Formel IV).

3 g *Sabanejeff*-Base wurden in 30 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit einer Kältemischung gekühlt, worauf unter gutem Umrühren tropfenweise eine gekühlte Lösung von 5,5 g Benzoylchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Pyridin hinzugegeben wurde. Nach beendigter Einwirkung wurde die Mischung noch 60 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf in viel kaltes Wasser gegossen. Noch besser war das Ergebnis beim Eingiessen in ein Gemisch von 6 Teilen Wasser, 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther oder in 2-proz. wässrige Natronlauge. Es fielen dann etwa

3,5 g eines farblosen krystallinischen Körpers aus, während beim Eintragen in Wasser oft Verschmierung eintrat. Wesentlich für die Reinheit ist auch, dass die Pyridinlösung vorher genügend lange gestanden hat. Die Substanz bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Smp. 142°. Sie ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Alkohol und Chloroform.

0,2034 g Subst. gaben 0,5977 g CO<sub>2</sub> und 0,1004 g H<sub>2</sub>O

0,1467 g Subst. gaben 13,40 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 734 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 79,96 H 5,72 N 10,37%

Gef. „ 80,14 „ 5,52 „ 10,37%

*Bromierung des Phenylglycin-diphenyl-amidins; p-Bromanilid des p-Brom-phenylglycins.*

2 g Phenylglycin-diphenyl-amidin (*Sabanejeff-Base*) wurden in 180 cm<sup>3</sup> absolutem Chloroform gelöst und 3 g wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben. Unter gutem Umschütteln wurden dann 3,4 g Brom (ber. 3,21 g für 3 Mol. Br<sub>2</sub>) in 45 cm<sup>3</sup> abs. Chloroform eingetragen. Im Anfang verschwand die Farbe sofort, dann blieb die Lösung gelb, jedoch konnte freies Brom mit Kaliumjodid-Stärkepapier erst auf Zugabe der letzten 5 cm<sup>3</sup> nachgewiesen werden. Die gesamte Chloroformlösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Thio-sulfatlösung geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und auf schwach siedendem Wasserbad bis auf etwa 50 cm<sup>3</sup> eingedunstet. Der Rest des Chloroforms verdunstete bei Zimmertemperatur, wobei eine etwas verharzte Substanz hinterblieb, welche durch Verreiben mit Alkohol in ein farbloses krystallinisches Pulver verwandelt wurde. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol sublimierte die Substanz bei ca. 145°; Ausbeute 2,0 g. Aus dem Alkohol, mit welchem das Rohprodukt verrieben worden war, liess sich eine kleine Menge p-Bromanilin gewinnen, die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde.

0,1562 g Subst. gaben 0,1529 g AgBr

0,1042 g Subst. gaben 6,74 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 738 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber. Br 41,63 N 7,30%

Gef. „ 41,67 „ 7,48%

Die Substanz war in ihren Eigenschaften identisch mit dem p-Bromphenylglycin-p-bromanilid vom Sublimationspunkt 145°, welches *Dennstedt*<sup>1)</sup> aus Chloracetylchlorid und Bromanilin dargestellt hatte.

*Abspaltung von 1 Mol. Anilin aus der Sabanejeff-Base; Anilido-acetanilid.*

A) Mit Anilin und Anilin-chlorhydrat.

6 g *Sabanejeff-Base* wurden mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol übergossen und nach Zugabe von 6 g Anilin und 6 g Anilin-chlorhydrat 24 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen

<sup>1)</sup> B. 13, 237 (1880).

wurde die Reaktionsmasse zur Bindung des Chlorwasserstoffs mit 200 cm<sup>3</sup> 5-proz. Natriumcarbonatlösung versetzt. Dabei fielen 2 g eines farblosen Niederschlags aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester durch den Smp. 189° und die Mischprobe als unveränderte *Sabanejeff*-Base erwies. Der dritte Teil war also unverändert geblieben.

Die Alkohol-Sodalösung wurde mit Wasserdampf von Anilin und Alkohol befreit; die zurückbleibende feste, noch etwas rötliche Substanz (2,1 g) war sehr leicht löslich in heissem Alkohol. Zur Reinigung wurde sie aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bildete darauf farblose Nadeln vom Smp. 112—113°. Sie erwies sich durch Analyse, Eigenschaften, Smp. und Mischprobe als identisch mit einem aus Chloressigester und Anilin in bekannter Weise dargestellten Präparat von Anilidoacetanilid.

0,1418 g Subst. gaben 15,31 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 736 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 12,39 Gef. N 12,46%

B) Mit Alkohol allein.

4 g Base wurden mit 150 cm<sup>3</sup> Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluss während 60 Stunden gekocht; anfangs war nur ein Teil gelöst, allmählich trat vollständige Lösung ein. Nachdem der grösste Teil des Alkohols abdestilliert war, wurde die Masse mit 5-proz. Soda-lösung verdünnt und mit Wasserdampf behandelt, wobei Anilin überging.

Im Kolben hinterblieb eine feste Substanz, die sich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol als Anilido-acetanilid (Smp. 112—113°) erwies. Ausbeute 2 g. Ber. N 12,39; Gef. 12,52%.

Zur Vermeidung des Alkalis kann man auch aus der eingeengten alkoholischen Lösung des Anilin mit sehr verdünnter wässriger Salzsäure ausziehen; das Anilido-acetanilid bleibt dann ungelöst zurück.

*Di-p-tolyl-amidin des p-Tolyl-glycins* (Formel V).

107 g p-Toluidin (3 Mol), 47 g Trichloräthylen (1 Mol) und 420 cm<sup>3</sup> 15-proz. wässrige Natronlauge (3 Mol) wurden in gleicher Weise wie beim Versuch mit Anilin unter Rühren 40 Stunden gekocht. Da sich das überschüssige p-Toluidin durch Wasserdampfdestillation nicht gut entfernen lässt, wurde der ganze Kolbeninhalt in eine Schale gegossen und erkalten gelassen. Dabei schied sich eine feste Substanz ab, die abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen p-Toluidins mit Alkohol gewaschen wurde. Die gewaschene Substanz wog dann 45 g und zeigte roh den Smp. 135—137°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester schied sie sich in schönen farblosen Stäbchen vom Smp. 157° ab; derselbe blieb bei weiterem Umkrystallisieren konstant.

Die Substanz war schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Ferner löste sie sich als Base in verd. Salzsäure; sie zersetzte sich aber dabei ziemlich rasch, da sie mit Ammoniak nur zum Teil wieder gefällt wurde.

Der vorher zum Waschen verwendete Alkohol hinterliess nach dem Verdunsten etwa 50 g reines p-Toluidin, welches wieder verwendet wurde.

0,1462 g Subst. gaben 0,4302 g CO<sub>2</sub> und 0,0975 g H<sub>2</sub>O  
 0,1362 g Subst. gaben 14,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10,5°, 726 mm)  
 C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 80,42 H 7,34 N 12,24%  
 Gef. „ 80,25 „ 7,46 „ 12,17%

Bei einem ähnlichen Versuch mit 160 g o-Toluidin verblieb nach dem Abtreiben des überschüssigen Toluidins mit Wasserdampf 120 g feste, teilweise verharzte Substanz, welche in organischen Lösungsmitteln leicht löslich war, aber aus diesen Lösungen und ebenso durch Umfällen aus Salzsäure mit Ammoniak nur amorph erhalten werden konnte. Unterliess man das Rühren oder verwendete man verdünntere Lauge, so blieben die Ausgangsmaterialien im wesentlichen unverändert.

*Di-p-anisyl-amidin des p-Anisyl-glycins* (Formel VI).

62 g p-Anisidin, 47 g Trichloräthylen und 200 cm<sup>3</sup> 15-proz. Natronlauge wurden unter Rühren 40 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre gekocht. Nach dem Ausgießen in eine Schale und längerem Stehen schied sich eine feste dunkle harzhaltige Substanz ab. Sie wurde abgesaugt und zur Reinigung mehrmals mit wenig Äther verrieben. (Der Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten etwa 50 g einer schmierigen Masse, die viel Anisidin enthielt.) Die mit Äther gewaschene Substanz war grau und krystallinisch; sie wog 11 g und zeigte roh den Smp. 156°. Sie war schwer löslich auch in heissem Alkohol, liess sich aber doch daraus umkrystallisieren. Die hierdurch erhaltenen feinen farblosen Nadeln zeigten den konstanten Smp. 158—159°.

Als vorteilhaft erwies sich, die Substanz in heissem Chloroform zu lösen und mit Alkohol zu fällen; auch kann man sie aus heissem Toluol, Benzol oder noch besser aus Essigester umkrystallisieren. Sie ist auch in sehr verdünnter Salzsäure löslich, wird aber mit Ammoniak nur zum Teil gefällt.

0,1333 g Subst. gaben 0,3442 g CO<sub>2</sub> und 0,0768 g H<sub>2</sub>O  
 0,1362 g Subst. gaben 12,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 753 mm)  
 C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,55 H 6,44 N 10,74%  
 Gef. „ 70,42 „ 6,43 „ 10,78%

*Di-p-phenetyl-amidin des p-Phenetyl-glycins* (Formel VII).

46 g p-Phenetidin, 31 g Trichloräthylen und 200 cm<sup>3</sup> Natronlauge wurden unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 40 Stunden lang gekocht. Am Ende der Reaktion hatte sich über der Natronlauge ein dickes Öl abgeschieden, welches von der Natronlauge abgetrennt und einige Male mit wenig Äther oder Alkohol geschüttelt bzw. verrieben wurde. Dabei schieden sich 10 g einer grauen festen Substanz ab. (Die Ätherlösung hinterliess 35 g einer stark phenetidinhaltigen Schmiere.) Die feste Substanz wurde aus heissem Alkohol oder Essigester umkrystallisiert und schied sich dabei in schönen farblosen Nadeln vom Smp. 112—113° ab. Sie ist unlöslich in Benzin, leicht löslich in

heissem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol. Nach Auflösen in verd. Salzsäure wird sie durch Ammoniak nur noch teilweise gefällt.

0,1505 g Subst. gaben 0,3976 g CO<sub>2</sub> und 0,0996 g H<sub>2</sub>O  
 0,2060 g Subst. gaben 18,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 732 mm)  
 C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 72,01 H 7,21 N 9,70%  
 Gef. „ 72,05 „ 7,40 „ 9,83%

*Di-p-biphenyl-amidin des p-Biphenyl-glycins (Formel VIII).*

20 g p-Amido-biphenyl, 20 g Trichloräthylen und 150 cm<sup>3</sup> 15-proz. Natronlauge wurden unter Rühren im Stickstoffstrom 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten befand sich unter der wässrigen Lauge ein dickes dunkles Öl, das auch bei starker Kühlung nicht erstarrte. Nach dem Abgiessen der wässrigen Schicht wurde das Öl mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol geschüttelt. Dabei schied sich ein fester Körper ab, der zur weiteren Reinigung mit wenig Äther verrieben wurde. Es hinterblieben darauf 5 g helle krystallinische Substanz, welche roh bei 180—183° schmolz. Die Substanz wurde in 200 cm<sup>3</sup> heissem Chloroform gelöst, filtriert und das Filtrat mit 200 cm<sup>3</sup> heissem abs. Alkohol versetzt. Beim Erkalten schieden sich schöne farblose Nadeln ab, welche unlöslich in Ligroin, schwerlöslich in heissem Alkohol, leichter löslich in heissem Chloroform, Benzol und Essigester sind. Als Base löst sich die Substanz auch in verd. Säuren. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus Essigester umkrystallisiert, worauf sie den Smp. 189—190° zeigte.

0,1216 g Subst. gaben 0,3830 g CO<sub>2</sub> und 0,0654 g H<sub>2</sub>O  
 0,1102 g Subst. gaben 7,50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 740 mm)  
 C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 86,16 H 5,90 N 7,94%  
 Gef. „ 85,90 „ 6,02 „ 7,76%

Der Alkohol, welcher bei der Reinigung des Rohproduktes verwendet worden war, hinterliess beim Verdunsten 15 g Substanz, welche in der Hauptsache aus p-Amido-diphenyl bestand, das durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in reinem Zustande zurückgewonnen wurde.

*Trichloräthylen und Hydrazinhydrat.*

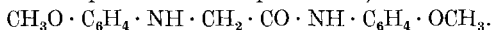
3 g Hydrazinhydrat, 30 cm<sup>3</sup> Trichloräthylen und 5 g festes, grob gepulvertes Kaliumhydroxyd wurden auf dem Wasserbad in einem Kolben unter Rückfluss erwärmt. Der Kühler war mit einem Ableitungsrohr versehen, so dass die entwickelten Gase über Wasser aufgefangen werden konnten. Es trat mässige Gasentwicklung ein; das Gas brannte beim Anzünden mit stark russender Flamme.

Bei einem weiteren Versuch nahm man 5 g Hydrazinhydrat, 14 g Trichloräthylen und 10 g Kaliumhydroxyd und erwärmte mit freier Flamme. Gleich zu Anfang trat starke Gasentwicklung ein; nachdem dieselbe kurze Zeit im Gang war, wurden 450 cm<sup>3</sup> über Wasser aufgefangen. Nachdem die Entwicklung nachgelassen hatte, wurden zu der Masse weitere 15 g Kaliumhydroxyd zugegeben, worauf ohne äusseres Erwärmen eine sehr starke Reaktion eintrat. Es entwickelte sich ein selbstentzündliches Gas, von dem jede Blase mit scharfem Knall unter Ausstossung von Kohle verpuffte. Beim Abnehmen des Ableitungsrohres nach Beendigung der Reaktion trat wieder eine heftige Explosion ein.

Das aufgefangene Gas war teilweise durch ammoniakalisches Cuprosalz unter Abscheidung eines roten Niederschlages absorbierbar, dann trat im abgeschlossenen Rest eine kräftige Verpuffung ein.

Es scheint also mit wenig Kaliumhydroxyd vorwiegend Acetylen, mit viel Kaliumhydroxyd Chlor- oder Dichloracetylen zu entstehen. Das Verhältnis von Hydrazin zu Trichloräthylen schien weniger massgebend zu sein.

*p-Anisidido-acet-p-anisidid*<sup>1)</sup>.



100 g p-Anisidin wurden mit 25 g Chloressigester unter Rückfluss 5 Stunden auf 180–190° erhitzt. Die Masse wurde hierauf zur Entfernung des überschüssigen Anisidins mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen; es hinterblieb eine krystallinische Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose Prismen vom Smp. 132° bildete. Die Substanz war schwerlöslich in Äther und Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Ausbeute 65–75% bezogen auf Chloressigester.

0,1977 g Subst. gaben 0,4872 g CO<sub>2</sub> und 0,1147 g H<sub>2</sub>O

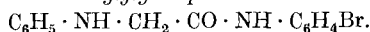
0,1494 g Subst. gaben 13,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 735 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 67,10 H 6,34 N 9,79%

Gef. „ 67,21 „ 6,49 „ 9,98%

Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid und weiterem Anisidin (Versucheiner Amidinbildung) blieb die Substanz im wesentlichen unverändert; bei Temperaturen über 190° verharzte sie.

*Phenylglycin-p-brom-anilid.*



Das p-Bromanilid der Chloressigsäure wurde aus Chloracetylchlorid und p-Bromanilin in ätherischer Lösung dargestellt. 25 g dieser Verbindung und 50 g Anilin wurden zwei Stunden auf 140–160° erwärmt. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde die Reaktionsmasse dann einige Male mit kalter 3-proz. Salzsäure ausgezogen. Es hinterblieb eine krystallinische Substanz, welche zunächst in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt und darauf aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz bildete feine farblose Nadeln vom Smp. 153–154°. Sie war schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

0,1460 g Subst. gaben 0,0902 g AgBr

0,2053 g Subst. gaben 16,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 728 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br Ber. Br 26,20 N 9,18%

Gef. „ 26,29 „ 9,27%

---

<sup>1)</sup> Die Verbindung ist im DRP. 79 868 (Frdl. 4, 1175) erwähnt, aber noch nicht beschrieben.



## Berichtigung betreffend die Sulfuration des Anthrachinons

von Hans Eduard Fierz-David.

(19. XII. 27.)

Auf S. 216 der *Helvetica Chimica Acta* des verflossenen Jahres (Band 10) wurden einige Angaben über die Monosulfuration des Anthrachinons gegeben (mit *W. Anderau*). Eine wiederholte Nachprüfung jener Daten zeigte, dass die dort erwähnten Ausbeuten an reinem  $\beta$ -sulfosaurem Natrium etwas zu hoch sind. Ferner ist ein sinnstörender Druckfehler unterlaufen, indem es statt 20-proz. Oleum 30-proz. heissen muss.

Es ist im Laboratorium nach meinen Feststellungen ausserordentlich schwer, auch unter scheinbarer Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen vollkommen übereinstimmende Zahlen zu bekommen, und die Ergebnisse können auch bei sorgfältigem Arbeiten bis zu 10% schwanken. Jedenfalls ist es nicht gelungen, die hohen Ausbeuten an Monosulfosäure wieder zu erhalten, so dass vermutet werden muss, dass ein Irrtum unterlaufen ist.

Das als Rohsalz bezeichnete Natriumsalz (S. 217) enthält noch eine gewisse Menge an Kochsalz und disulfosauren Salzen, so dass sich die Ausbeute etwas reduziert. Nachstehend ist ein Versuch angegeben, nach welchem es gelingt, reines monosulfosaures Natriumsalz zu bekommen. Die *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, welche diese Versuche angeregt hat, war so liebenswürdig, ebenfalls die Frage nach den möglichen Ausbeuten zu untersuchen, und man ist dort zu den gleichen Ergebnissen gekommen. Ich möchte auch an dieser Stelle für die mir zugekommenen Nachrichten bestens danken.

### *Monosulfuration des Anthrachinons.*

208 g reines trockenes Anthrachinon werden unter gutem Rühren in 280 g Oleum von 30% eingetragen und während 6 Stunden auf 145° erwärmt. Die erkaltete Sulfurationsmasse wird in 2 Liter Wasser gegossen und vom unveränderten Anthrachinon abfiltriert. Die Aufarbeitung erfolgt nach den auf S. 217 angegebenen Richtlinien.

Zurückgewonnenes Anthrachinon . . . . .	65 g
Verbrauchtes Anthrachinon . . . . .	143 g

Aus 100 g verbrauchtem Anthrachinon wurden erhalten 138,1 g rohes wasserfreies Natriumsalz (früher angegeben 133,8 g). Dieses Produkt enthielt 7% Kochsalz. Gesamtausbeute aus 143 g verbrauchtem Anthrachinon **182,3 g**.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man zum Schlusse 128,1 g praktisch reines  $\beta$ -sulfosaures Salz. Der Umkrystallisierungsverlust beträgt nach dem ersten Umkrystallisieren 31%, beim zweiten noch 6%. Reines, sogenanntes „Silbersalz“ gibt einen Verlust von ca. 5%. Man bekommt also mit andern Worten auf verbrauchtes Anthrachinon berechnet nur **64,0%** der Theorie an genügend reinem Natriumsalz der  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäure. Treibt man den Sulfurationsgrad noch höher, dann bildet sich noch mehr Disulfosäure.

Reines Natriumsalz der  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäure löst sich wie folgt:

100 cm<sup>3</sup> Wasser von 15° lösen 0,59 g, oder ein Gramm löst sich in 169 g Wasser von 15°.

Die Löslichkeiten der andern Salze, wie sie angegeben wurden, erleiden keine Änderungen.

Zürich, Organisch-Technisches Laboratorium  
der Eidgen. Techn. Hochschule.

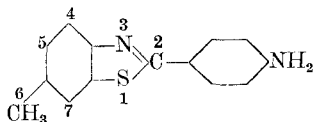
### Zur Kenntnis der 2-(Aminophenyl)-benzthiazole<sup>1)</sup>

von Hermann Hauser.

(20. XII. 27.)

Die Veröffentlichungen von *Marston Taylor Bogert* und *Roger William Allen*<sup>2)</sup> veranlassen uns, die Ergebnisse unserer Untersuchungen hier kurz mitzuteilen<sup>3)</sup>.

2-(Aminophenyl)-benzthiazole haben eine gewisse technische Bedeutung, weil daraus wertvolle Farbstoffe hergestellt werden können. Das am längsten bekannte Zwischenprodukt für dieselben ist das erstmals<sup>4)</sup> von der Firma *Dahl & Co.* hergestellte Dehydro-thio-p-toluidin von untenstehender Formel:



Smp. = 191° (unkorr.)  
fluoresciert blauviolett in Alkohol.

2-(p-Aminophenyl)-6-methyl-benzthiazol.

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Dr. *H. E. Fierz*, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für seine wohlwollende Unterstützung und seine vielseitigen Anregungen.

<sup>2)</sup> Die Synthese neuer Isomeren des Dehydro-thio-p-toluidins und einiger verwandter Verbindungen. Die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und färberischen Eigenschaften in der Thioflavin- und Chloraminyelbgruppe. (*Am. Soc.* **49**, 1315–1323 (1927)).

<sup>3)</sup> Näheres siehe Diss. *H. Hauser*, E. T. H. Zürich 1928.

<sup>4)</sup> D. R. P. 35 790 (*Dahl & Co.*).

Es wurde erhalten durch Schmelzen von 200 Teilen p-Toluidin mit 119 Teilen Schwefel bei einer Temperatur von 200—250°<sup>1)</sup>. Dabei entstehen aber noch andere Produkte, insbesondere das sogenannte Bis-dehydro-thio-p-toluidin, aus dem man durch Sulfuration einen gelben Farbstoff erhält, der Baumwolle direkt anfärbt. Es ist dies der unter dem Namen Primulin erstmals von der Firma *Brooke, Simpson & Spiller* 1887 in den Handel gebrachte Farbstoff. Das Bis-dehydro-thio-p-toluidin, das noch einen Thiazolring mehr enthält als das Dehydro-thio-p-toluidin, hat seine einstige Bedeutung fast ganz verloren, dagegen sind die Farbstoffe aus der letzterwähnten Base bis heute wichtige Handelsprodukte geblieben. Es sind dies vor allem die Chloramingelb (auch Naphtamingelb, Diaminechtgelb u. a. Marken mehr), Erika und Thioflavine. Das Chloramingelb erhält man durch Oxydation der Sulfosäure des Dehydro-thio-p-toluidins, die Erika durch Diazotierung und Kupplung mit Naphtolsulfosäuren und die Thioflavine durch Alkylieren oder Aralkylieren des Dehydro-thio-p-toluidins.

Die Ausgangsmaterialien für diese Farbstoffe sind Dehydro-thio-p-toluidin sowie homologe Produkte, die auch heute noch durch Schwefelung von Aminen erhalten werden. Diese Darstellungsmethode setzt voraus, dass sich im Benzolkern ausser der Aminogruppe noch mindestens eine Methylgruppe befindet. Sie ist daher beschränkt auf Toluidine, Xylidine und Cumidine. Es hat sich hierbei gezeigt, dass nur p-Toluidin, m-Xylidin und Pseudo-Cumidin wertvolle Thiazolbasen liefern, aber auch hier entstehen wenig wertvolle Basen als Nebenprodukte, wie z. B. das Iso-dehydro-thio-m-xylidin. Die Isomeren des p-Toluidins, m-Xylidins und Pseudocumidins liefern Thiazolbasen, die wie das Iso-dehydro-thio-m-xylidin keine Baumwolle direkt färbende Farbstoffe ergeben. Sie haben daher technisch eine geringe Bedeutung. Der Grund für dieses Verhalten ist erst vor einigen Jahren eindeutig festgestellt worden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich bei diesen wenig wertvollen Basen die Aminogruppe nicht in p-Stellung zum C-Atom 2 befindet<sup>2)</sup>.

Wir haben nun versucht, neue Methoden auszuarbeiten, um neue weitere Homologe (bezw. Analoge) des Dehydro-thio-p-toluidins herzustellen. Wir gingen dabei von einer Beobachtung *A. W. Hofmann's* aus. Lässt man nämlich ein Säurechlorid (Säure-anhydrid, Ester, Aldehyd oder Aldehyd liefernder Körper<sup>3)</sup>) auf o-Amino-thio-phenol einwirken, so entsteht der Thiazolring ausserordentlich leicht<sup>4)</sup>. Es hat sich gezeigt, dass es leicht gelingt, nach dieser Methode neue Thiazolbasen herzustellen. Die Schwierigkeit liegt einzig bei der Darstellung der o-Amino-thio-phenole. *Marston Taylor Bogert* hat zur Darstellung der isomeren De-

<sup>1)</sup> D. R. P. 47 102 (*Dahl & Co.*).

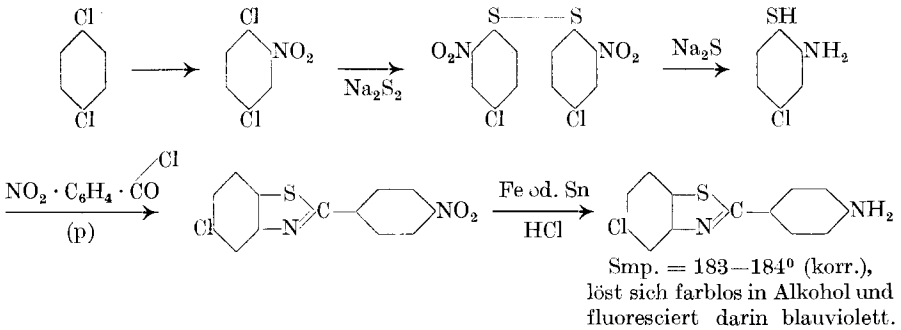
<sup>2)</sup> B. **22**, 580—586 (1889); B. **58**, 64 (1925); J. Soc. Dyers Colourists **41**, 223 (1925).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **47**, 3078—83 (1925); **48**, 248—54 (1926).

<sup>4)</sup> B. **13**, 1236 (1880).

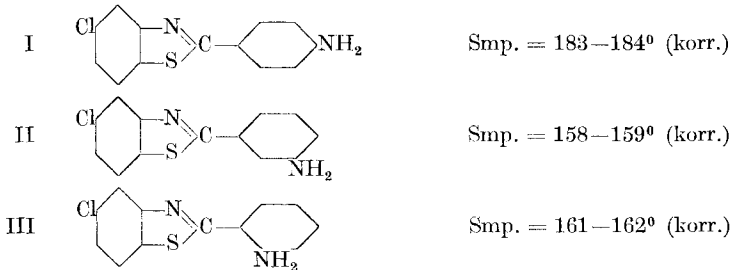
hydro-thio-p-toluidine Methoden angewandt, die nur wissenschaftliches Interesse haben. Er geht z. B. aus von o-Nitrotoluidin, ersetzt die Aminogruppe durch Jod und tauscht dieses mit Natriumbisulfid gegen Schwefel aus.

Wir gingen zunächst von dem billigen p-Dichlorbenzol aus, das wir nach folgendem Schema in 2-(p-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol überführten:



Diese Darstellungsmethode zeichnet sich von den bis jetzt bekannten durch Einfachheit und Billigkeit aus; sie liefert allerdings keine quantitativen Ausbeuten. Man erhält aus dem Dinitro-dichlor-diphenyl-disulfid 65% der theoretisch möglichen Menge an reiner Thiazolbase.

Auf analoge Weise wurden durch Anwendung von o- und m-Nitrobenzoylchlorid weitere neue Thiazolbasen erhalten. Vergleicht man die drei Verbindungen:



miteinander, so findet man in bezug auf physikalische Eigenschaften folgende interessante Verhältnisse:

I	zeigt in Alkohol blauviolette Fluoreszenz
II	„ „ „ grüne „
III	„ „ „ blaue „

Stellt man aus diesen Verbindungen durch Diazotieren und Kuppeln mit Naphtol-disulfosäure-1,3,8 (= Epsilonsäure) Farbstoffe dar, so geben die Absorptionsspektren folgendes Bild:

Farbstoff aus	I: 2	Absorptionsstreifen bei	$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 508$ und $542 \mu\mu$
„ „	II: 2	„ „	$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 488$ und $522 \mu\mu$
„ „	III: 2	„ „	$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 497$ und $532 \mu\mu$

Analog wie die Fluoreszenzfarben z. B. bei o- und p-Derivat nur wenig von einander abweichen, trifft dies auch für die Absorptionsstreifen der Farbstoffe zu. Dieser Zusammenhang ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Fluoreszenzfarbe dadurch zustande kommt, dass Licht bestimmter Wellenlänge absorbiert und dann als solches anderer Wellenlänge wieder emittiert wird. Da die alkoholischen Lösungen absolut farblos sind, so findet offenbar die Absorption im Ultraviolett statt. Das für unser Auge nicht sichtbare absorbierte Licht wird dann von den Thiazolmolekeln in langwelligeres, sichtbares umgewandelt. Durch Umwandlung der Aminogruppe in die Azogruppe rückt also die Wellenlänge des absorbierten Lichtes in den sichtbaren Teil des Spektrums vor.

Untersucht man die Farbstoffe in bezug auf ihre färberischen Eigenschaften, so findet man, dass nur das p-Thiazol Farbstoffe liefert, die Affinität zur vegetabilischen Faser zeigen, während die beiden anderen Farbstoffe sozusagen nicht aufziehen. Eine Erklärung für diese sehr interessante Tatsache, die *Marston Taylor Bogert* auch bei den isomeren Dehydro-thio-p-toluidinen (mit verschiedener Stellung der Aminogruppe) und *Richard Anschütz* und *Gustav Schultz* beim Iso-dehydro-thio-m-xylidin gefunden haben<sup>1)</sup>, lässt sich schwer geben. Solche Verhältnisse findet man z. B. auch bei den Farbstoffen aus o-, m- und p-Phenylendiaminen, wobei nur die letzteren Direkteigenschaften haben.

Aus p-Chlorbrombenzol stellten wir ein 2-(p-Aminophenyl)-5-brombenzthiazol dar. Dasselbe liefert Farbstoffe, die von denen der entsprechenden Chlorverbindung nur wenig abweichen.

Durch Anwendung von o-Chlor-m-nitro-benzoylchlorid und p-Chlor-m-nitro-benzoylchlorid erhielten wir ebenfalls neue Thiazolbasen. Die erste Base zeigt grüne Fluoreszenz in Alkohol, die zweite Base zeigt gar keine Fluoreszenz. Offenbar wirkt hier das o-ständige Chlor störend. Die durch Diazotieren und Kuppeln erhaltenen Farbstoffe haben ebenfalls keine Affinität zur vegetabilischen Faser.

Gestützt auf diese Erfahrungen haben wir dann versucht, neue Thiazolbasen mit der Aminogruppe in p-Stellung herzustellen durch Anwendung anderer o-Aminothiophenole.

Diese waren bis vor kurzem technisch schwer zugänglich. *Richard Herz* hat einen Weg gefunden, auf dem man eine grosse Anzahl o-Aminothiophenole technisch billig herstellen kann. Diese Erfindung hat einen neuen Aufschwung in die Entwicklung der indigoiden Küpenfarbstoffe gebracht. Sie ist daher der Gegenstand zahlreicher Patente geworden<sup>2)</sup>.

Behandelt man nach dieser Erfindung die Chlorhydrate von Aminen, die wenigstens eine o-Stellung zur Aminogruppe frei haben, mit einem grossen Überschuss von Schwefelchlorür, so entstehen unter Austritt

<sup>1)</sup> B. **22**, 580 (1889). J. Soc. Dyers Colourists **41**, 223 (1925).

<sup>2)</sup> D.R.P. 360 690, 367 344, 367 345, 367 346, 370 854. (*Frdl.* **14**, 908 u. folg.).

von Chlorwasserstoff stark gefärbte Verbindungen, die sich in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung in o-Amino-thiophenole überführen lassen. Wir haben nun nach diesen Angaben folgende Verbindungen in o-Amino-thiophenole übergeführt:

o-Anisidin  
o-Toluidin  
p-Phenetidin  
2,4-Dichloranilin  
2,5-Dichloranilin

Hierbei findet unter Umständen noch Chlorierung statt. Wir haben gefunden, dass dann Chlorierung eintritt, wenn die p-Stellung zur Aminogruppe frei ist, unabhängig davon, ob schon ein oder mehrere Substituenten da sind. So erhält man z. B. aus 2,4-Dichloranilin ein Dichlor-amino-thiophenol, aus 2,5-Dichloranilin aber ein Trichlor-amino-thiophenol. Die Überführung der Amino-thiophenole in die Nitrothiazole gelingt leicht; es ist hierbei nicht unbedingt notwendig, dass dieselben isoliert werden. Will man es aber doch tun, so geschieht dies am besten über die Zinkmercaptide, die sich leicht rein herstellen lassen. Man erhält dann ein viel reineres Nitrothiazol, das nach der Reduktion ein technisch reines Aminothiazol liefert. Reinigt man die Thiophenole bzw. Zinksalze nicht, so muss das Aminothiazol eventuell mehrmals umkrystallisiert werden.

Alle diese Basen zeigen in Alkohol blauviolette Fluorescenz. Sie lösen sich ebenfalls in konz. Schwefelsäure und teilweise in konz. Salzsäure, wobei die Thiazolbase aus p-Phenetidin eine prachtvolle grüne Fluorescenz zeigt, während alle andern bisher erwähnten Basen in diesen Lösungsmitteln nicht fluorescieren. In verdünnten Säuren bilden sich die Salze, die ebenfalls keine Fluorescenz zeigen, auch nicht beim Thiazol aus p-Phenetidin. Dieses eigentümliche Verhalten ist offenbar der in p-Stellung zur Aminogruppe bzw. zum Stickstoffatom 3 stehenden Äthoxygruppe zuzuschreiben. Diese Thiazolbase ist auch die einzige, die kein Halogen enthält. Das Auftreten einer anderen Fluorescenzfarbe findet seine Erklärung in der Salzbildung am Stickstoff 3, worauf wahrscheinlich auch die Löslichkeit in konz. Säuren beruht.

Alle bisher erwähnten Thiazolbasen sind in der Kälte in Alkohol, Benzol, Chloroform, Toluol schwer, besser in der Hitze löslich. Leicht löslich sind sie in Nitrobenzol, Pyridin und Anisol. Die Löslichkeit nimmt ab mit der Einführung von Halogen. Das Trichlor-thiazol ist in kaltem Alkohol fast vollständig unlöslich.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit Epsilonsäure wurden die entsprechenden Farbstoffe erhalten. Es zeigt sich hierbei, dass die Nuance durch Einführung anderer Substituenten nur wenig beeinflusst

wird. Folgende Tabelle erläutert die Verhältnisse (Kupplungskomponente ist die Epsilonsäure):

Farbstoff aus	Absorption
2-(p-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 506$ und $542 \mu\mu$
„ „ 2-(m-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 488$ und $522 \mu\mu$
„ „ 2-(o-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 497$ und $532 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-5-brom-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 505$ und $542 \mu\mu$
„ „ 2-(o-Chlor-m-amino-phenyl)-5-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 492$ und $524 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Chlor-m-amino-phenyl)-5-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 489$ und $520 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-4-methyl-6-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 506$ und $542 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-4-methoxy-6-chlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 505$ und $545 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-4,6-dichlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 507$ und $541 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-4,6,7-trichlor-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 490$ und $521 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-6-äthoxy-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 515$ und $547 \mu\mu$
„ „ 2-(p-Aminophenyl)-benzthiazol	$\lambda_{H_2O} = 504$ und $542 \mu\mu$

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass im allgemeinen die Nuance wenig beeinflusst wird, wenn man irgendwelche Substitutionen in der 2-(o-, m- oder p-Aminophenyl)-benzthiazolmolekel vornimmt; dagegen sind die Änderungen bedeutend, wenn man die Aminogruppe verschiebt. Eine Ausnahme macht vor allem das Trichlor-thiazol; vielleicht ist die bei allen andern Basen nicht substituierte 7-Stellung besonders befähigt, einen Einfluss auf die Nuance auszuüben.

Die Löslichkeit der Farbstoffe nimmt ab mit der Einführung von Halogen. Sie sinkt beim Trichlor-thiazolfarbstoff unter 1 g in einem Liter heissem Wasser.

Alle diese zuletzt erwähnten Thiazolbasen liefern Baumwolle direkt färbende Farbstoffe. Die Ausfärbungen auf Baumwolle werden im allgemeinen um so schwächer, je mehr Halogen in der entsprechenden Thiazolbase enthalten ist.

Das schönste Rot liefert das 2-(p-Aminophenyl)-6-äthoxy-benzthiazol. Es ist bedeutend reiner und blaustichiger als das Erika 2 GN (*Agfa*, siehe *Schultz*, Farbstofftabellen Nr. 117), das aus dem Dehydrothio-p-toluidin erhalten wird. Die Lichtechtheit ist aber nicht besser, wie vergleichende Belichtungsproben gezeigt haben.

Durch Sulfuration dieser Basen erhält man leicht eine Monosulfosäure, wenn man ein hochprozentiges Oleum anwendet und bei tiefer Temperatur arbeitet. Geht man mit der Temperatur höher, so entstehen leicht Disulfosäuren.

Es hat sich ferner gezeigt, dass die am wenigsten substituierten Thiazolbasen am leichtesten sulfuriert werden. Am schwersten geht die Sulfuration bei der Trichlorbase; die Temperatur, bei der man hier gerade eine Monosulfosäure erhält, beträgt  $90^{\circ}$ , während sich alle andern Basen teilweise schon bei  $25-30^{\circ}$  oder dann sicher bei  $50^{\circ}$  sulfurieren lassen.

Durch Oxydation der Natriumsalze der Sulfosäuren mit Hypochlorit erhält man gelbe Farbstoffe, die ebenfalls Baumwolle

direkt anfärben, sofern sich die Aminogruppe in p-Stellung zum C-Atom 2 befindet. Die Sulfosäuren aller andern Basen liefern nur schwach gefärbte Körper, die absolut keine Affinität zur vegetabilischen Faser zeigen. Der Einfluss der Substituenten auf die Nuance ist sehr gering. Die Absorptionsspektren in konz. Schwefelsäure, in welcher sich diese Farbstoffe orange-rot lösen, weichen nur wenig voneinander ab.

Die Ausfärbungen auf Baumwolle wurden verglichen mit solchen von Siriusgelb RR<sup>1)</sup>. Dies ist ein Farbstoff, der von der J. G.-Farbenindustrie an Stelle von Chloramingelb in den Handel gebracht wird.

Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Ausfärbungen im allgemeinen etwas schwächer sind als diejenigen von Siriusgelb RR. Eine Ausnahme hievon macht der Farbstoff aus 2-(p-Aminophenyl)-4-methyl-6-chlor-benzthiazol-sulfosäure. Er färbt ein sehr kräftiges Goldgelb, das dem Siriusgelb RR bedeutend überlegen ist.

*Marston Taylor Bogert* (siehe S. 198) hat beobachtet, dass die Tiefe der Nuance, die bei der direkten Baumwollfärbung erhalten wird, abnimmt, sofern sich die Methylgruppe in der Richtung 5,6,7 verschiebt. Das oben erwähnte Chloramingelb (das allerdings noch ein Chlor enthält) hat nun die Methylgruppe in 4-Stellung. Das Siriusgelb RR mit der Methylgruppe in 6-Stellung färbt ein bedeutend weniger tiefes Gelb, als das von uns hergestellte. Wir können also die Beobachtungen des oben erwähnten Verfassers bestätigen und durch ein neues Isomeres erweitern. Die Einführung von Halogenen in die Molekel von 2-(p-Aminophenyl)-benzthiazol (unsubstituiert!) hat im allgemeinen keinen Einfluss auf die Tiefe der Nuance.

### Experimenteller Teil.

1. 2-(p-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol: Smp. 183—184°, fast farblose Nadelchen aus Alkohol.

0,1283 g Subst. gaben 13,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 721 mm)

0,1567 g Subst. gaben 0,0835 g AgCl

0,1817 g Subst. gaben 0,1623 g BaSO<sub>4</sub>

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>ClS Ber. N 10,75 Cl 13,60 S 12,27%

Gef. „ 10,91 „ 13,18 „ 12,27%

Darstellung: Man stellt nach den Literaturangaben Dinitrodichlor-di-phenyl-disulfid dar. Zur Reduktion dieses Produktes eignet sich am besten Natriumsulfid. Man arbeitet wie folgt:

<sup>1)</sup> Erhitzt man das Siriusgelb RR mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr während 20 Stunden auf 230°, so wird der Farbstoff zum grössten Teil reduziert und die Sulfogruppe abgespalten. Man erhält aus dem Rückstand nach dem Alkalisich-machen durch Extraktion mit Alkohol eine blau-violett fluorescierende Base, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle rein erhalten wird. Sie erwies sich als identisch mit Dehydro-thio-p-toluidin (Mischprobe, eigene Versuche).



188 g Dichlor-dinitro-diphenyl-disulfid vom Smp. 211<sup>o</sup> werden allmählich unter Rühren in die siedend heisse Lösung von 450 g Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in 1000 g Wasser eingetragen. Die Reaktion setzt sofort ein unter starker Wärmeentwicklung. Nachdem alles eingetragen, kocht man noch 3 Stunden unter Rückfluss. Die hellbraune klare Lösung des Natriumsalzes des o-Amino-thiophenols wird nun etwas abkühlen gelassen und unter starkem Rühren werden allmählich 250 g reines, pulverisiertes p-Nitro-benzoylchlorid eingetragen. Das Nitro-thiazol scheidet sich sofort aus. Nachdem alles eingetragen, rührt man noch eine halbe Stunde weiter und erhitzt nachher kurz zum Sieden und rührt kalt. Die Reaktion auf Thiazolpapier muss dauernd positiv sein, sonst gibt man noch etwas Natronlauge zu. Der so gebildete Nitrokörper ist gelb gefärbt und fein krümelig; manchmal ist er auch zu einem harten Kuchen zusammengebacken. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Alkohol erhält man ihn in farblosen Krystallen vom Smp. 211—212<sup>o</sup> (korr.).

Zur Reduktion wird der rohe Nitrokörper fein pulverisiert und mit 250 g gran. Zinn, 1000 g konz. Salzsäure (22 Bé) und 800 g denatur. Alkohol während 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der schwer lösliche Nitrokörper wird allmählich in das ebenfalls schwer lösliche Chlorhydrat der Base umgewandelt. Der Zusatz von Alkohol hat sich als löslichkeit erhöhend erwiesen und dadurch erzielt man die Reduktion in kürzerer Zeit. Ferner erhält man ein fast chemisch reines Chlorhydrat, weil Nebenprodukte im Alkohol gelöst bleiben.

Die Reduktion mit Eisen wird wie folgt ausgeführt:

Man versetzt den feinst gepulverten Nitrokörper mit 800 g Alkohol und 200 g groben Eisenspänen. Unter Rühren und Kochen am Rückfluss lässt man allmählich 1200 cm<sup>3</sup> Salzsäure (22<sup>o</sup> Bé) zulaufen. Die Reduktion dauert ca. 10 Stunden. Das Eisen ist dann vollkommen aufgelöst und das Chlorhydrat der Base und die Verunreinigungen des Eisens sind ungelöst. Man krystallisiert die freie Base 2—3 Mal aus Alkohol um. Ausbeute: ca. 65%.

2. 2-(*m*-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol: Smp. 158—159<sup>o</sup> (korr.). Schwach gelbe Nadeln aus Alkohol.

0,1685 g Subst.	gaben	17,2 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(23 <sup>o</sup> , 719 mm)
0,1830 g Subst.	gaben	0,1021 g AgCl	
0,1685 g Subst.	gaben	0,1510 g BaSO <sub>4</sub>	
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> ClS	Ber.	N 10,75	Cl 13,60
		S 12,30%	
	Gef. „	10,90	„ 13,79
		„ 12,31%	

Darstellung analog 1. Nitrokörper Smp. 202—203<sup>o</sup> (korr.).

Das Chlorhydrat der Base fällt erst in der Kälte vollständig aus.

3. 2-(*o*-Aminophenyl)-5-chlor-benzthiazol: Smp. 161—162<sup>o</sup> (korr.) aus Benzol in halbkugelförmig gruppierten, schwach gelbgrünen Nadelchen.

0,1964 g Subst. gaben 19,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23<sup>o</sup>, 722 mm)  
 0,1611 g Subst. gaben 0,0884 g AgCl  
 0,1611 g Subst. gaben 0,1450 g BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>ClS Ber. N 10,75 Cl 13,60 S 12,27%  
 Gef. „ 10,75 „ 13,57 „ 12,36%

Darstellung analog 1. Nitrokörper Smp. 196—197<sup>o</sup> (korr. u. Zers.).

4. 2-(*p*-Aminophenyl)-5-brom-benzthiazol: Smp. 188—189<sup>o</sup> (korr.)  
 aus Benzol in ganz schwachgelben Nadelchen.

0,0956 g Subst. gaben 8,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 725 mm)  
 0,2010 g Subst. gaben 0,1223 g AgBr  
 0,1938 g Subst. gaben 0,1459 g BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>BrS Gef. N 9,18 Cl 26,19 S 10,51%  
 Gef. „ 9,46 „ 25,90 „ 10,34%

Darstellung analog 1.

5. 2-(*p*-Aminophenyl)-4-methyl-6-chlor-benzthiazol: Smp. 150—151<sup>o</sup>  
 (korr.), lange, schwach gelbe Nadelchen aus Alkohol.

0,1379 g Subst. gaben 13,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 723 mm)  
 0,1520 g Subst. gaben 0,0790 g AgCl  
 0,1520 g Subst. gaben 0,1320 g BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>ClS Ber. N 10,20 Cl 12,91 S 11,67%  
 Gef. „ 10,36 „ 12,86 „ 11,93%

Darstellung: 50 g des nach dem D. R. P. 360 690<sup>1)</sup> erhaltenen Einwirkungsproduktes von Chlorschwefel aus *o*-Toluidin werden in 500 g Wasser eingetragen und mehrere Stunden gerührt; darauf wird abfiltriert und das erhaltene Umwandlungsprodukt (rötliche Krystalle) mit 50 g Natronlauge von 40<sup>o</sup> Bé und 20 g Natriumhydrosulfit angerührt. Diese Masse (ein Teil ist gelöst) wird nun in 400 g Wasser plus 50 g Natronlauge eingetragen, 1—2 Stunden gerührt und dann auf 70—80<sup>o</sup> erwärmt. Das Amino-thiophenol ist nach dieser Zeit fertig gebildet. Es wird filtriert und in die braunrote, klare Lösung werden 50 g *p*-Nitro-benzoylchlorid eingetragen und wie bei Beispiel 1 weiter aufgearbeitet.

6. 2-(*p*-Aminophenyl)-4-methoxy-6-chlor-benzthiazol: Smp. 220 bis 221<sup>o</sup> (korr.), farblose Nadelchen aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin.

0,1444 g Subst. gaben 12,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 725 mm)  
 0,1428 g Subst. gaben 0,0708 g AgCl  
 0,2153 g Subst. gaben 0,1766 g BaSO<sub>4</sub>  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>ClS Ber. N 9,62 Cl 12,20 S 11,03%  
 Gef. „ 9,68 „ 12,26 „ 11,27%

Darstellung: Es wird wie im Beispiel 5 das Schwefelchlorür-Anlagerungsprodukt an *o*-Anisidin hergestellt. Man arbeitet hier zweckmässig etwas anders: 60 g Anlagerungsprodukt werden mit 250 g Al-

<sup>1)</sup> Frdl. 14, 908.

kohol angerührt. Die erhaltene Suspension (ein Teil ist gelöst) wird eingetragen in:

500 cm<sup>3</sup> Alkohol  
 150 g Natronlauge (30° Bé)  
 30 g Hydrosulfit

Die Temperatur soll unter 20° sein. Die alkoholische dunkelrote Suspension wird durch die obige Reduktionslösung sofort entfärbt. Es bildet sich hierbei ein nur schwach gefärbter Niederschlag. Man rührt ca. 10 Stunden bei Zimmertemperatur und steigert dann die Temp. innert 8 Stunden auf 60—70°. Verdünnt man nach dieser Zeit eine Probe der alkoholischen Lösung mit Wasser, so tritt Trübung ein, d. h. die Umwandlung ist noch unvollständig. Man rührt bei dieser Temperatur weiter (Rückfluss), bis sich eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr trübt, was nach meinen Versuchen 100 Stunden dauert. Auch nach dieser Zeit ist die Umwandlung noch nicht vollkommen, nach einiger Zeit trübt sich die mit Wasser verdünnte Lösung immer noch. Man destilliert nun den Alkohol ab, filtriert und behandelt die noch schwach braunrote Lösung mit p-Nitro-benzoylchlorid wie im vorigen Beispiel. Zweckmässiger ist es aber, das Amino-thiophenol mit Zinkchlorid zu fällen. Man erhält dann ein mehr oder weniger stark gelb gefärbtes Produkt, das durch Auflösen in konz. Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol und wieder Ausfällen mit Natriumacetat rein erhalten wird. Zur Umwandlung in das Nitro-thiazol ist dieses Produkt sehr geeignet. Man suspendiert z. B. das bei obigem Ansatz erhaltene Zinkmercaptid in ca. 500 cm<sup>3</sup> Wasser und rührt sehr stark. Bei 70—80° gibt man allmählich 90 g pulverisiertes p-Nitro-benzoylchlorid zu, das sich sofort verflüssigt. Die milchig-trübe Lösung wird allmählich klar. Es entstehen Klümpchen von Nitro-thiazol. Man erhitzt noch eine Stunde zum Sieden, um das überschüssige Nitro-benzoylchlorid zu verseifen und filtriert nachher. Durch Auswaschen mit Wasser und verdünnter Lauge oder Soda entfernt man die überschüssige Nitro-benzoesäure, die man aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern zurückgewinnt. Das so erhaltene Nitro-thiazol liefert nach der Reduktion mit Zinn oder Eisen ohne Umkrystallisation eine technisch reine Base.

7. 2-(*p*-Aminophenyl)-6-äthoxy-benzthiazol: Smp. 199,5—200,5° (korr.), schwach gelbe Nadelchen aus Alkohol.

0,2100 g Subst. gaben 20,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 724 mm)

0,1458 g Subst. gaben 0,1288 g BaSO<sub>4</sub>

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S Ber. N 10,37 S 11,86%

Gef. „ 10,42 „ 12,13%

Darstellung: Das Schwefelchlorür-Anlagerungsprodukt wurde nach mehreren Methoden in das Nitro-thiazol übergeführt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass man sehr schlechte Ausbeuten erhält, wenn man nach der Vorschrift des Patentes arbeitet. Das Schwefelchlorür-An-

lagerungsprodukt erweist sich hier als bedeutend stabiler als beim o-Toluidin. o-Anisidin verhält sich übrigens analog. Folgendes Verfahren lieferte eine Ausbeute von über 50% an reiner Thiazolbase auf p-Phenetidin berechnet.

60 g gelboranges Anlagerungsprodukt werden allmählich in 500 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen. Der grösste Teil ist suspendiert. Dann gibt man portionenweise Zinkstaub zu und lässt innerhalb 2 Stunden 120 g Eisessig (oder eine äquivalente Menge verd. Essigsäure) zulaufen. Es bildet sich zunächst ein klebriges Umwandlungsprodukt. Man rührt aber bei gewöhnlicher Temperatur weiter, wobei sich allmählich grünlige Kügelchen von Zinkmercaptid zu Boden setzen. Nach 6—8 Stunden ist die Umsetzung fertig. Das Zinkmercaptid wird abfiltriert und in konz. Salzsäure und etwas Alkohol eingetragen. Es entweicht sehr viel Schwefelwasserstoff. Das reine Mercaptid wird aus der filtrierten Lösung auf Zusatz von Natriumacetat erhalten, und wird wie bei Beispiel 6 in das Thiazol übergeführt.

8. 2-(*p*-Aminophenyl)-4,6-dichlor-benzthiazol: Smp. 198<sup>o</sup> (korr.), schwach grüne Nadelchen aus Benzol und Ligroin.

0,1381 g Subst. gaben 12,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 721 mm)

0,1781 g Subst. gaben 0,1736 g AgCl

0,1243 g Subst. gaben 0,0981 g BaSO<sub>4</sub>

C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S	Ber. N	9,46	Cl	23,95	S	10,83%
	Gef. „	9,67	„	24,11	„	10,84%

Darstellung wie 5.

9. 2-(*p*-Aminophenyl)-4,6,7-trichlor-benzthiazol: Smp. 224—225<sup>o</sup> (korr.).

0,0880 g Subst. gaben 7,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 722 mm)

0,1056 g Subst. gaben 0,1317 g AgCl

0,1056 g Subst. gaben 0,0760 g BaSO<sub>4</sub>

C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> S	Ber. N	8,45	Cl	32,08	S	9,67%
	Gef. „	8,57	„	30,85	„	9,88%

Das Trichlor-thiazol ergab auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nie einen höheren Chlorgehalt. Möglicherweise ist noch etwas Dichlor-thiazol darin.

10. 2-(*m*-Amino-*o*-chlor-phenyl)-5-chlor-benzthiazol: Smp. 176—177<sup>o</sup> (korr.), aus Alkohol farblose Nadelchen.

0,1080 g Subst. gaben 9,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 724 mm)

0,1550 g Subst. gaben 0,1519 g AgCl

0,1642 g Subst. gaben 0,1277 g BaSO<sub>4</sub>

C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S	Ber. N	9,46	Cl	23,95	S	10,83%
	Gef. „	9,73	„	24,24	„	10,68%

Darstellung: Analog Beispiel 1. Das m-Nitro-*o*-chlor-benzoylchlorid wurde durch sorgfältiges Nitrieren von *o*-Chlor-benzoesäure erhalten und mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und aus Äther und Petroläther umkrystallisiert. (Nitrierung siehe *H. E. Fierz*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 152.)

11. 2-(*m*-Amino-*p*-chlor-phenyl)-5-chlor-benzthiazol: Smp. 164,5 bis 165,5° (korr.), aus Alkohol in feinen Nadelchen.

0,1011 g Subst. gaben 8,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 724 mm)

0,2197 g Subst. gaben 0,2115 g AgCl

0,1776 g Subst. gaben 0,1414 g BaSO<sub>4</sub>

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S Ber. N 9,46 Cl 23,95 S 10,83%

Gef. „ 9,46 „ 23,80 „ 10,93%

Darstellung: Analog Beispiel 10. Das *m*-Nitro-*p*-chlor-benzoylchlorid erhält man durch Nitrieren von *p*-Chlor-benzoesäure.

Zürich, Organisch-Technisches Laboratorium,  
Eidg. Techn. Hochschule.

## Synthèse du lactose

par Amé Pietet et Hans Vogel.

(21. XII. 27.)

Après avoir obtenu le maltose<sup>1)</sup> en chauffant dans le vide un mélange de glucose  $\alpha$  et de glucose  $\beta$ , nous avons pensé que ce procédé si simple pourrait se prêter à la synthèse d'autres disaccharides. Il ne nous semblait pas impossible, par exemple, d'arriver au lactose en soumettant à une condensation semblable un mélange de galactose  $\beta$  et de glucose  $\beta$ . Nous avons eu la satisfaction de voir cette prévision confirmée par l'expérience.

Nous avons préparé le glucose  $\beta$  par le procédé de *Behrend*<sup>2)</sup> et le galactose  $\beta$  par celui de *C. Tanret*<sup>3)</sup> perfectionné par *Hudson*<sup>4)</sup>. 10 gr. de chacun de ces deux sucres ont été intimement mélangés, additionnés d'un peu de chlorure de zinc, et chauffés sous une pression de 15 mm. de mercure. A 145—150° la masse fond, puis se boursoufle en dégageant de la vapeur d'eau, et enfin se solidifie lentement en brunissant légèrement. Nous avons maintenu la température à 175° jusqu'à ce que la substance ait perdu 5% de son poids, ce qui a lieu au bout d'une demi-heure environ<sup>5)</sup>.

Après refroidissement dans le vide, la masse est dissoute dans peu d'eau chaude; on fait bouillir cette solution, d'abord avec un peu de carbonate d'argent pour précipiter le chlore et le zinc, puis avec du

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 588 (1927).

<sup>2)</sup> A. **353**, 106 (1907).

<sup>3)</sup> Bl. [3] **15**, 199 (1896).

<sup>4)</sup> Am. Soc. **39**, 1021 (1917).

<sup>5)</sup> Nous nous sommes assurés qu'une prolongation du chauffage n'a plus pour effet qu'un dégagement d'eau insignifiant.

charbon animal, et on l'évapore à sec sur le bain-marie. Le résidu est traité par l'anhydride acétique et l'acétate de soude, et le produit purifié par dissolution dans le benzène et précipitation par l'éther de pétrole. Rendement 2,8 gr.

Nous n'avons pas cru devoir pousser plus loin la purification et l'étude de cette substance. En effet, ses propriétés (point de fusion, pouvoir rotatoire) nous ont fait supposer qu'elle était formée d'un mélange de deux acétates,  $\alpha$  et  $\beta$ , d'un même disaccharide. Leur séparation nous a donc paru superflue, puisqu'ils devaient fournir par saponification le même sucre; nous avons donc préféré opérer d'emblée cette saponification. Effectuée selon le procédé de *Zemplén*<sup>1)</sup>, elle nous a fourni un sucre réducteur qui, recristallisé dans l'alcool à 50% jusqu'à point de fusion constant et séché dans le vide sur du chlorure de calcium, a présenté les propriétés suivantes:

Poudre formée de petits cristaux incolores, assez peu soluble dans l'eau froide (dans 6 parties), davantage dans l'eau bouillante (dans 2,8 parties), peu soluble à froid dans l'alcool à 70%, insoluble dans l'alcool absolu, ainsi que dans l'éther et le chloroforme, presque insoluble dans l'alcool méthylique, un peu soluble dans l'acide acétique chaud.

Point de fusion 201°. Saveur à peine sucrée.

Réduit la solution de *Fehling* à une douce chaleur; ne décolore pas le permanganate à froid.

Analyse: 0,1242 gr. subst. ont donné 0,1812 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0736 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 „ 39,79 „ 6,63%

Cryoscopie: 0,5140 gr. subst. — 12,025 gr. eau — Abaiss. 0,22°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub> 360

trouvé 359

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 2,7520$	$l = 2$	$t = 23^\circ$
$\alpha$ après 10 min. . .	= + 4,44°	$[\alpha]_D = + 80,67^\circ$
40 „ . . .	4,00°	72,67°
1 heure . . .	3,86°	70,13°
5 heures . . .	2,98°	54,14°
24 „ . . .	2,85°	51,78°

*Osazone.* — Préparée en chauffant pendant trois quarts d'heure au bain-marie 3 parties de sucre, 3 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 2 parties d'acétate de soude et 150 parties d'eau. Se dépose par le refroidissement en belles aiguilles jaune vif, groupées en étoiles. Après recristallisation dans l'eau chaude (où elle est remarquablement peu soluble pour l'osazone d'un disaccharide, soit dans 75—80 parties), son point de fusion est situé à 200°.

<sup>1)</sup> B. 59, 1258 (1916).

*Acétate.* — Obtenu en chauffant un instant à l'ébullition 1 partie du sucre avec 1 partie d'acétate de soude et 6 parties d'anhydride acétique, en coulant dans l'eau glacée et en faisant recristalliser le produit dans un mélange de 1 partie d'alcool et de 4 parties d'éther.

Longs prismes incolores, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole, très peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, très solubles dans l'alcool chaud, le benzène et le chloroforme.

Point de fusion 85°.

Analyse: 0,1302 gr. subst. ont donné 0,2362 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0667 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour l'octacétate C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> C 49,53 H 5,65%

Trouvé „ 49,48 „ 5,73%

Cryoscopie: 0,4030 gr. subst. -- 16,18 gr. benzène -- Abaiss. 0,19°

Poids moléculaire calculé pour l'octacétate C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> 678

trouvé 669

Pouvoir rotatoire en solution dans le chloroforme:

$c = 3,770 \quad l = 1 \quad t = 21^{\circ} \quad \alpha = -0,17^{\circ} \quad [\alpha]_D = -4,5^{\circ}$

*Nitrate.* — Préparé selon *Will et Lenze*<sup>1)</sup> en broyant dans un mortier 1 partie du sucre avec 5 parties d'acide nitrique et 10 parties d'acide sulfurique, et en coulant le produit, après une demi-heure, dans l'eau glacée. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des tables fusibles à 144°. Fait explosion par le choc. Presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans les dissolvants organiques usuels. Possède une saveur très amère.

Nous réunissons, dans le tableau suivant, les principales données numériques qui précèdent, et nous les mettons en regard de celles que la littérature ou nos propres observations fournissent pour le lactose.

	de notre sucre	du lactose	de leur mélange
Point de fusion . . . . .	201°	202°	202°
Solubilité dans l'eau froide . . . . .	dans 6 parties	dans 5,9 parties <sup>2)</sup>	
„ „ „ bouillante . . . . .	dans 2,8 parties	dans 2,5 parties <sup>2)</sup>	
Pouvoir rotatoire initial . . . . .	+ 80,7°	de + 80,0 à 82,9° <sup>3)</sup>	
„ „ final . . . . .	+ 51,8°	de + 50,3 à 54,6° <sup>3)</sup>	
Point de fusion de l'osazone . . . . .	200°	201°	201°
„ „ „ de l'octonitrate . . . . .	144°	145–146°	145°
„ „ „ du $\beta$ -octacétate . . . . .	85°	86°	85–86°
Pouvoir rotatoire du $\beta$ -octacétate . . . . .	-4,5°	-4,7° <sup>4)</sup>	

La comparaison de ces chiffres nous paraît démontrer nettement la parfaite identité de notre sucre avec le lactose. La synthèse de ce disaccharide se trouve ainsi réalisée.

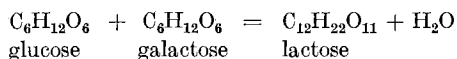
<sup>1)</sup> B. **31**, 68 (1898).

<sup>2)</sup> *Dubrunfaut*, C. r. **42**, 228 (1856).

<sup>3)</sup> *v. Lippmann*, Die Chemie der Zuckerarten, 3me édition, p. 1528.

<sup>4)</sup> *Hudson et Johnson*, Am. Soc. **37**, 1270 (1915).

Quant à la réaction qui lui donne naissance (condensation du glucose  $\beta$  et du galactose  $\beta$  avec départ de 1 mol. d'eau), nous ne pensons pas qu'elle doive être exprimée par l'équation:

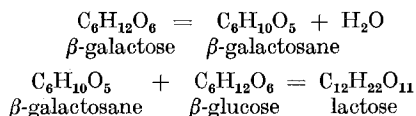


d'après laquelle les deux hexoses en présence fourniraient les éléments de la molécule d'eau.

Nous basant sur les observations que nous avons faites à propos de la synthèse du maltose, nous croyons devoir interpréter comme suit le mécanisme de la condensation:

Lorsqu'on porte à 175° la température d'un mélange de  $\beta$ -glucose et de  $\beta$ -galactose, le premier de ces sucres reste inaltéré, le second seul perd de l'eau en se transformant en un anhydride. Cet anhydride possède des propriétés additives semblables à celles de la glucosane  $\alpha$ , et dues à la facile rupture du cycle anhydridique. Cette rupture a pour effet de permettre l'union des deux molécules par simple addition et sans nouveau départ d'eau.

La formation du lactose aurait donc lieu en deux phases consécutives, conformément aux équations suivantes:



Il était facile de vérifier cette interprétation en faisant réagir sur le  $\beta$ -glucose, non plus le  $\beta$ -galactose, mais son anhydride. Malheureusement celui-ci n'était pas connu; nous avons donc dû commencer par le préparer.

#### SUR LA $\beta$ -GALACTOSANE.

Nous avons pu obtenir la  $\beta$ -galactosane, comme tous les anhydrides du même genre, en chauffant le  $\beta$ -galactose à 150° sous une pression de 14 mm. de mercure, et sans addition de chlorure de zinc, jusqu'à ce qu'il ait perdu 10% de son poids. La substance ne fond pas; elle se colore seulement un peu en jaune. Après refroidissement, on la broie plusieurs fois avec de l'alcool absolu, puis on la dissout dans l'alcool méthylique, on la précipite par l'éther et on la sèche dans le vide sur du chlorure de calcium.

Cette nouvelle hexosane présente sous le microscope un aspect cristallin; elle possède une saveur faiblement sucrée, avec arrière-goût âcre; elle fond à 154—155°.

Elle est très hygroscopique. Elle se dissout assez facilement dans la pyridine et dans l'alcool méthylique, surtout à chaud; elle est un peu soluble dans l'acide acétique bouillant, d'où elle recrystallise par re-



froidissement; elle est presque insoluble dans l'alcool absolu et tout à fait dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétone.

Analyse: 0,2052 gr. subst. ont donné 0,3317 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1183 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,10 „ 6,43%

Cryoscopie: 0,5366 gr. subst. — 14,51 gr. H<sub>2</sub>O — Abaiss. 0,41°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> 162

trouvé 166

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 2,0332$	$l = 1$	$t = 20^{\circ}$
$\alpha$ après 6 min. . .	+ 0,62°	$[\alpha]_D + 30,49^{\circ}$
„ 24 heures . . .	+ 1,64°	„ + 80,66°

Il ne s'agit point ici d'une mutarotation, mais d'une retransformation en galactose par hydratation. Nous avons constaté, en effet, que la  $\beta$ -galactosane est convertie intégralement en galactose presque instantanément par l'acide sulfurique très dilué et froid, après une demi-heure d'ébullition de sa solution aqueuse, au bout de quelques heures dans sa solution aqueuse maintenue froide.

Son cycle anhydrique est donc peu stable. Cela se manifeste aussi par le fait

qu'elle réduit la solution de *Fehling* dès 35—40°,

qu'elle fournit avec la phénylhydrazine la galactosazone (point de fusion 194°, mélange 194°),

qu'elle décolore rapidement à froid la solution neutre de permanganate,

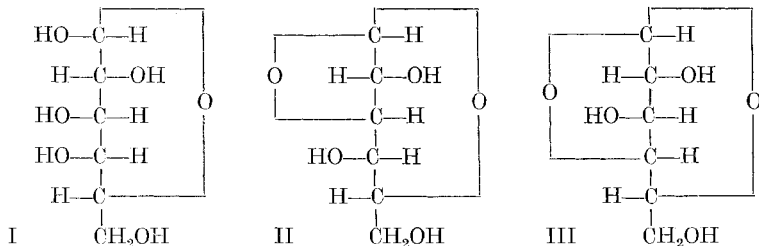
que l'anhydride acétique et l'acétate de soude la convertissent en  $\beta$ -pentacétyl-galactose (point de fusion 142°, mélange 142°,  $-\alpha]^{22}_D = + 7,05^{\circ}$ ).

Ses propriétés sont donc très différentes de celles de l' $\alpha$ -galactosane<sup>1)</sup>. Elle s'en distingue aussi par une tendance beaucoup moins grande à la polymérisation.

En ce qui concerne la constitution de la  $\beta$ -galactosane, on peut dire que, étant donnée la configuration du  $\beta$ -galactose (formule I), on ne peut concevoir son anhydrisation que par le départ d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle 1 d'une part, et les hydroxyles 3, 4 ou 6 d'autre part. La formation d'un cycle 1—6 nous semble exclue; elle conduirait à un anhydride d'une constitution analogue à celle de la lévoglucosane, qui serait très probablement lévogyre, et en tous cas

<sup>1)</sup> A. Pictet et H. Vernet, Helv. 5, 444 (1922).

très stable et non hydrolysable par l'eau. Restent donc les deux autres possibilités, 1—3 et 1—4, correspondant aux formules II et III.



Nous ne pouvons, à l'heure actuelle, invoquer aucun fait expérimental en faveur de l'une ou de l'autre de ces deux formules. Si l'on veut procéder par analogie, et comparer, par exemple, les propriétés de la  $\beta$ -galactosane à celles d'autres anhydrides (maltosane, lichosane), dans lesquels on admet des cycles 1—3 ou 1—4, on n'arrive pas non plus à des conclusions bien satisfaisantes. Nous préférons donc laisser pour le moment cette question en suspens, d'autant plus que sa solution ne présenterait pas d'intérêt pour la réaction qu'il nous reste à examiner.

#### CONDENSATION DE LA $\beta$ -GALACTOSANE ET DU $\beta$ -GLUCOSE.

5 gr. de  $\beta$ -glucose, 4,5 gr. de  $\beta$ -galactosane et quelques centigrammes de chlorure de zinc, ont été mélangés et chauffés pendant une demi-heure à 150° sous une pression de 14 mm. de mercure. La masse entre en fusion, puis se ressolidifie peu à peu. On n'observe aucun dégagement d'eau et le poids de la substance reste le même. Le produit est traité exactement comme dans la première expérience, et transformé en acétate (rendement 15%).

La saponification de cet acétate nous a fourni un disaccharide qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

0,2656 gr. subst.	ont donné	0,3866 gr. CO <sub>2</sub>	et	0,1574 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		„ 39,71	„ 6,83%	

et que nous avons pu identifier au lactose par son pouvoir rotatoire, par son point de fusion et par celui de son osazone.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse :

$c = 3,005$	$l = 2$	$t = 22^{\circ}$
$\alpha$ après 9 min. . .	+ 4,86°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = +80,87°
„ 24 heures . . .	+ 3,08°	+ 51,25°

Ces chiffres sont exactement les mêmes que ceux que nous avons obtenus dans notre première expérience et concordent de même avec ceux qui expriment le pouvoir rotatoire du lactose.

Point de fusion de notre sucre . . . . .	201°
de son mélange avec le lactose obtenu dans notre 1ère opération	201°
„ „ „ „ le lactose naturel . . . . .	202°
Point de fusion de l'osazone de notre sucre . . . . .	200°
de son mélange avec l'osazone du lactose de notre 1ère opération	200°
„ „ „ „ „ „ „ „ naturel . . . . .	201°

Il nous semble être ainsi prouvé que le lactose prend naissance par condensation du  $\beta$ -glucose, aussi bien avec la  $\beta$ -galactosane qu'avec le  $\beta$ -galactose, et que par conséquent le mécanisme de la réaction est bien, dans ce second cas, celui que nous avons indiqué plus haut.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

### Sur la dépolymérisation de l'inuline

par Hans Vogel et Amé Pictet.

(21 XII. 27.)

L'expérience ayant montré<sup>1)</sup> que l'amidon se dépolymérise lorsqu'on le chauffe avec de la glycérine, en se transformant successivement en hexahexosane, en trihexosane et en glucosane, nous avons voulu rechercher si l'inuline se comporterait de la même manière. Un essai de ce genre a déjà été fait, il y a fort longtemps, par *Hönig* et *Schubert*<sup>2)</sup>; en opérant en vase ouvert, à des températures comprises entre 130° et 185°, ces auteurs ont obtenu une série de produits, qu'ils considérèrent comme des dextrans, mais dont ils ne poursuivirent point l'étude.

En effectuant la même opération dans le vide, nous sommes arrivés à des résultats plus nets, et tout à fait analogues à ceux qu'a fournis l'amidon: nous avons obtenu en premier lieu une *trifructosane*, puis un mélange de *difructosane* et de *monofructosane*.

Nous nous sommes servis d'une inuline du commerce, possédant un point de fusion de 178° et un pouvoir rotatoire de  $-37,3^\circ$ .

#### TRIFRUCTOSANE.

10 gr. d'inuline ont été mélangés à 15 gr. de glycérine et chauffés pendant 3 heures à 120° sous une pression de 15 mm. de mercure. Après refroidissement dans le vide, la masse est dissoute dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, séparée par filtration d'une petite quantité (0,8 gr.) d'inuline non transformée, et additionnée de 300 cm<sup>3</sup> d'éther. Il se

<sup>1)</sup> Helv. **5**, 640 (1922); **7**, 932 (1924); **10**, 276 (1927).

<sup>2)</sup> M. **8**, 529 (1887).

précipite une poudre jaune clair; on la lave plusieurs fois à l'alcool absolu et on la sèche à 50° dans le vide. Son poids est de 9 gr.

Analyse: 0,2274 gr. subst. ont donné 0,3726 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1289 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C 44,42	H 6,22%
Trouvé	„ 44,68	„ 6,34%

Cryoscopie: 0,2716 gr. subst. — 17,248 gr. eau — Abaiss. 0,06°

Poids moléculaire calculé pour (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	486
trouvé	485

La trifructosane se présente sous la forme d'une poudre légère, de couleur jaune pâle et de saveur fade. Elle fond à 165° et se décompose à 173°. Elle est extrêmement soluble dans l'eau, sans être hygroscopique; elle est un peu soluble dans l'alcool méthylique et dans la pyridine, insoluble dans les autres dissolvants organiques.

Son pouvoir rotatoire est, en solution aqueuse, le suivant:

$c = 2,900 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = -0,86^\circ \quad [\alpha]_D = -29,66^\circ$

La trifructosane ne réduit pas la liqueur de *Fehling* et ne donne pas d'osazone. Chauffée à 100° avec de l'acide sulfurique à 5%, elle est intégralement convertie en fructose, ainsi que le montre le pouvoir rotatoire de la solution:

$c = 2,017 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = -1,68^\circ \quad [\alpha]_D = -83,3^\circ$

Nous avons préparé l'*acétate* de la trifructosane en en dissolvant 3 gr. dans 25 cm<sup>3</sup> de pyridine et en ajoutant 25 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Après 24 heures de repos, la solution est versée dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. Il se dépose une poudre cristalline que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique.

Analyse: 0,1707 gr. ont donné 0,3097 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0844 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub>	C 49,98	H 5,60%
Trouvé	„ 49,50	„ 5,53%

Cryoscopie: I. 0,3251 gr. subst. — 14,25 gr. benzène — Abaiss. 0,14°

II. 0,100 gr. subst. — 18,44 gr. acide acétique — Abaiss. 0,025°

Poids moléculaire calculé pour [C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	864
trouvé	831, 846

Il s'agit donc d'un *nono-acétate*. Ce composé est insoluble dans l'eau, dans l'éther et dans l'éther de pétrole. Il est facilement soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, très peu soluble à froid. Il se dissout facilement dans le benzène et le chloroforme. Son point de fusion est situé à 91°.

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$c = 2,027 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = -0,72 \quad [\alpha]_D = -35,52^\circ$

Cet acétate régénère la trifructosane par saponification selon la méthode de *Zemplén*.

Pouvoir rotatoire du produit, en solution aqueuse:

$c = 1,775 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ \quad \alpha = -0,53^\circ \quad [\alpha]_D = -29,85^\circ$

L'existence de la trifructosane, et sa formation à partir de l'inuline dans la proportion de 90% de son poids, apportent une confirmation expérimentale aux idées de *Pringsheim*<sup>1)</sup> sur la nature de cet hydrate de carbone, qui serait formé, selon lui, de l'union de 3 groupes (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

### DIFRUCTOSANE.

Lorsqu'on chauffe la solution glycérique de l'inuline à plus haute température et plus longtemps dans le vide, soit à 140° au lieu de 120° et pendant 6 heures au lieu de 3, on n'obtient plus de trifructosane, mais deux autres corps. On dissout, comme dans la première opération, le produit dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et on ajoute 300 cm<sup>3</sup> d'éther; le premier de ces corps se précipite, le second reste en solution.

La substance précipitée est triturée plusieurs fois avec de petites quantités d'alcool absolu, puis séchée dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement 51%. L'analyse et la cryoscopie lui assignent la formule d'une *difructosane*.

0,1381 gr. subst. ont donné 0,2236 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0769 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	C 44,42	H 6,22%
Trouvé	„ 44,16	„ 6,20%

0,8852 gr. subst. — 24,2 gr. eau — Abaiss. 0,21°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	324
trouvé	322

La difructosane forme une poudre cristalline jaune pâle, fusible à 96° et très hygroscopique. Sa saveur est fade et non sucrée. Elle est extrêmement soluble dans l'eau froide (dans une demi-partie), facilement dans l'alcool méthylique et dans la pyridine, un peu dans l'acide acétique bouillant, d'où elle se redépose par le refroidissement, insoluble dans l'alcool éthylique et dans l'éther.

Elle réduit la solution de Fehling à chaud et décolore très rapidement la solution froide de permanganate.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

I. c = 1,0288	l = 2	t = 20°	a = -0,51°	[α] <sub>D</sub> = -24,8°
II. 3,3700	2	20°	-1,65°	-24,5°

La difructosane est convertie intégralement en fructose lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse pendant 6 heures près de l'ébullition. Le pouvoir rotatoire de cette solution tombe alors à -81,9° et elle fournit avec le phénylhydrazine exclusivement la glucosazone (point de fusion 206°, mélange 206°).

Cette même glucosazone prend aussi naissance lorsqu'on chauffe une solution de difructosane pendant près d'une heure avec le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de soude; mais elle est alors accompagnée d'une autre osazone, qui ne se dépose que pendant le

<sup>1)</sup> B. 54, 1281 (1921); 55, 1409, 1414 (1922).

refroidissement de la solution. Elle forme de courtes aiguilles jaunes, réunies en boules, et dont le point de fusion est situé à 170°. Cela semble indiquer que l'hydrolyse de la difructosane a lieu en deux phases, et que dans la première il se forme un disaccharide.

*Acétate.* — 2 gr. de difructosane sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> de pyridine; on ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, et on laisse reposer 16 heures à la température du laboratoire; puis on coule dans l'eau glacée. Il se précipite un corps cristallin, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool méthylique.

Poudre blanche, fusible à 92°, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique, mieux à chaud, très soluble dans l'alcool méthylique, le chloroforme et le benzène, insoluble dans l'éther.

Ce corps est un *hexacétate*:

Analyse: 0,1872 gr. subst. ont donné 0,3419 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0930 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> C 49,98 H 5,60%

Trouvé „ 49,81 „ 5,56%

Cryoscopie: 0,4891 gr. subst. -- 17,35 gr. benzène -- Abaiss. 0,27°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> 576

trouvé 533

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$c = 0,9732 \quad l = 2 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = -0,58^{\circ} \quad [\alpha]_D = -29,8^{\circ}$

Par saponification selon le procédé de *Zemplén*, cet acétate régénère la difructosane. Toutes les propriétés du produit le prouvent: point de fusion 96°, solubilités, réactions, pouvoir rotatoire:

$c = 0,9790 \quad l = 1 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = -0,24^{\circ} \quad [\alpha]_D = -24,5^{\circ}$

Il est presque superflu d'ajouter que cet hexacétate de trifructosane n'a rien de commun avec le corps de même composition que *Bergmann*<sup>1)</sup> et *Hess*<sup>2)</sup> ont obtenu par acétylation de l'inuline, et qu'ils ont prétendu régénérer l'inuline par saponification. Cette remarque n'a du reste plus guère de raison d'être depuis que *Bergmann* a observé<sup>3)</sup> que dans les solutions acétiques des dérivés acétylés des hydrates de carbone il se passe des phénomènes qui sont de nature à fausser les données de la cryoscopie.

#### MONOFRUCTOSANE.

Il a été dit plus haut que dans la préparation de la difructosane on obtient un produit accessoire, qui reste dissous lorsqu'on précipite la solution méthylalcoolique de la difructosane par l'éther. En évaporant dans le vide le liquide filtré, on se trouve en présence d'un sirop épais. Nous avons cherché à le purifier en le redissolvant dans l'alcool et en le reprécipitant par l'éther, mais nous n'avons pas réussi à le faire cristalliser.

Ce sirop est, en solution aqueuse, dextrogyre:

$c = 1,605 \quad l = 0,25 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = +0,05^{\circ} \quad [\alpha]_D = +12,5^{\circ}$

<sup>1)</sup> A. 449, 302 (1926).

<sup>2)</sup> A. 455, 104 (1927).

<sup>3)</sup> A. 458, 93 (1927).

Chauffée avec du bisulfate de sodium, cette substance dégage l'odeur de l'acroléine; avec la phénylhydrazine elle fournit la glucosazone. Nous croyons donc qu'elle constitue une combinaison d'une monofructosane avec la glycérine, analogue à celle que donne la glucosane<sup>1)</sup>.

Ce qui nous confirme dans cette idée, c'est qu'en prenant la fructosane (lévulosane) préparée selon *Pictet* et *Reilly*<sup>2)</sup> par déshydratation du lévulose, en la chauffant pendant 4 heures avec de la glycérine, en isolant le produit comme il a été dit plus haut, nous avons obtenu un corps sirupeux qui nous a paru identique au précédent, et dont le pouvoir rotatoire était en tous cas très voisin:

$$c = 2,7730 \quad l = 0,25 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = + 0,09^{\circ} \quad [\alpha]_D = + 12,9^{\circ}$$

De tous ces essais nous croyons pouvoir conclure que la dépolymérisation de l'inuline par la chaleur en présence de glycérine a lieu en plusieurs phases successives, analogues à celles que présente la dépolymérisation de l'amidon dans les mêmes conditions. Il se forme en premier lieu une trifructosane qui, lorsque l'action de la chaleur se prolonge, se dédouble en 1 mol. de difructosane et 1 mol. de monofructosane. Cette dernière est probablement identique à la lévulosane que l'on peut obtenir en chauffant le lévulose dans le vide. Elle possède comme elle, et comme la glucosane, un noyau d'oxyde d'éthylène qui lui confère des propriétés additives prononcées. C'est pour cela qu'on ne peut l'obtenir, dans les conditions de l'expérience, qu'en combinaison avec la glycérine, combinaison que nous n'avons pas encore réussi à détruire sans hydrater en même temps l'anhydride.

Afin d'obtenir une confirmation de ces vues, nous avons cherché à reproduire la difructosane par polymérisation de la lévulosane de *Pictet* et *Reilly*. 9 gr. de cette lévulosane ont été chauffés pendant 4 heures à 120° sous une pression de 14 mm. de mercure, après adjonction d'un peu de chlorure de zinc. La masse fond d'abord, puis se boursoufle en perdant de l'eau, et enfin se ressolidifie. Après refroidissement dans le vide, on la pulvérise, on la dissout dans un peu d'eau froide et on ajoute un mélange d'alcool et d'éther. Il se précipite une poudre jaune pâle, amorphe, que l'on sèche dans le vide sur du chlorure de calcium.

L'analyse et la cryoscopie de ce corps conduisent à la formule d'une *dilévulosane*:

0,1833 gr. subst. ont donné	0,3001 gr. CO <sub>2</sub> et	0,1009 gr. H <sub>2</sub> O
Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	C 44,42	H 6,22%
Trouvé	„ 44,65	„ 6,16%
0,6088 gr. subst. —	15,228 gr. eau —	Abaiss. 0,22°
Poids moléculaire calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	324	
trouvé	336	

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 276 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **4**, 613 (1921).

Cette dilévulosane est très soluble dans l'eau froide et assez hygroscopique. Elle se dissout facilement à chaud dans l'alcool méthylique, la pyridine et l'acide acétique; elle y est peu soluble à froid. Elle est insoluble dans l'alcool éthylique absolu, dans l'éther et dans le benzène.

Son point de fusion est situé à 138—140°.

Elle réduit la liqueur de Fehling à une douce chaleur et elle décolore rapidement le permanganate à froid.

Elle ne se transforme en lévulose que par une longue ébullition de sa solution aqueuse, et elle ne fournit que très lentement la glucosazone.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$$c = 1,396 \quad l = 1 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = + 0,03^{\circ} \quad [\alpha]_D = + 21,5^{\circ}$$

Traitée en solution pyridique par l'anhydride acétique, elle fournit un *hexacétate*. Celui-ci forme une poudre microcristalline incolore, légèrement amère, fusible à 83—84°, insoluble dans l'eau froide, soluble dans tous les dissolvants organiques usuels.

Analyse: 0,2050 gr. subst. ont donné 0,3758 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1028 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	C 49,98	H 5,60%
Trouvé	„ 49,99	„ 5,61%

Cryoscopie: 0,3240 gr. subst. — 15,71 gr. benzène — Abaiss. 0,18°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	576
trouvé	584

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$$c = 1,8616 \quad l = 1 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = + 0,13^{\circ} \quad [\alpha]_D = + 6,98^{\circ}$$

On voit d'après ces chiffres que la difructosane (dilévulosane) obtenue par polymérisation de la lévulosane est totalement différente de celle que fournit la dépolymérisation de l'inuline. Le mode de liaison des deux groupes C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> n'est donc pas le même dans les deux substances.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.



## Über das Grenzflächenpotential von Textilfasern in Wasser

von P. Karrer und P. Schubert.

(23. XII. 27.)

Die unter dem Namen „Elektroosmose“ bekannte Erscheinung ist von *Wiedemann*<sup>1)</sup>, *Quincke*<sup>2)</sup>, *Tereschin*<sup>3)</sup> und *Perrin*<sup>4)</sup> experimentell untersucht worden, ihre Theorie wurde von *Quincke*<sup>2)</sup> aufgestellt, und von *Helmholtz*<sup>5)</sup>, *Gouy*<sup>6)</sup>, *Smoluchowsky*<sup>7)</sup> und *Freundlich*<sup>8)</sup> erweitert.

Wird in einer mit Wasser gefüllten Kapillare aus einem festen, wasserunlöslichen Stoff ein elektrisches Feld erzeugt, so verschiebt sich die Flüssigkeit im Innern der Kapillare. Die Grösse der Verschiebung ist proportional der Feldstärke und wechselt bei Umkehrung des Feldes ebenfalls ihre Richtung. Die Kapillare kann durch ein dicht gestopftes Diaphragma aus dem zu untersuchenden Stoff ersetzt werden, welches wie ein Bündel von Kapillaren wirkt. In Röhren aus Quarz, Glas, Ton, Asbest, Wolle, Seide und Baumwolle wandert Wasser zu dem äusseren negativen Pol, in Röhren aus Oxyden, Hydroxyden und Carbonaten zum positiven Pol.

Nach der *Helmholtz*'schen „Hypothese der einerseits beweglichen Doppelschicht“ wird angenommen, dass sich unter dem Einfluss der von der festen Wand ausgehenden Kräfte die mit elektrischen Ladungen behafteten Molekeln zu einer elektrischen Doppelschicht anordnen, deren eine (äussere) Belegung an der festen Wand haftet, während die andere (innere) Belegung in einer sehr dünnen Fläche im Abstand eines Molekeldurchmessers ihr gegenüber steht und in der zur Wand parallelen Richtung beweglich ist (Fig. 1).

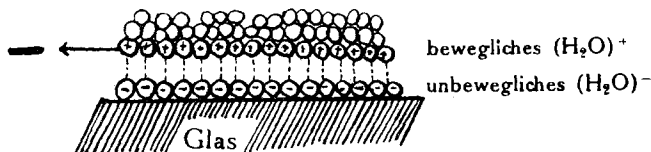


Fig. 1.

1) Pogg. Ann. **87**, 321 (1852); **99**, 177 (1856).

2) Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).

3) Wied. Ann. **32**, 333 (1887).

4) J. chim. phys. **2**, 601 (1904); **3**, 50 (1905).

5) Wied. Ann. **7**, 337 (1879).

6) J. phys. **9**, 457 (1910).

7) *Graetz*, Handb. d. Elektr. Bd. II, 366 (1914).

8) *Freundlich*, Kapillarchemie, 1909, S. 244ff.

Wird in dieser Richtung ein elektrisches Feld überlagert, so wandern die mit Ladungen behafteten Molekeln der beweglichen Schicht dem ihrer Ladung entgegengesetzten äusseren Pol zu und nehmen durch Reibung die gesamte in den Kapillaren befindliche Flüssigkeit mit. Im stationären Zustand wird die äussere elektrische Kraft lediglich zur Überwindung der inneren Reibung der Flüssigkeit verbraucht; die Gleichsetzung dieser beiden Grössen und die Betrachtung der Doppelschicht als Kondensator vom Potential  $\zeta$  in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante  $D$  liefert für das in der Zeiteinheit ausströmende Volumen  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  die Gleichung

$$\text{I.} \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{r^2 \zeta E D}{4 \eta a}$$

worin  $r$  den Radius der Kapillaren,  $E$  das äussere Potential,  $a$  den Abstand der beiden äusseren Elektroden und  $\eta$  den Viskositätskoeffizienten der Flüssigkeit bedeutet. Bei Verwendung eines Diaphragmas wird dessen Querschnitt  $q$  für  $r^2\pi$  eingesetzt. Es folgt aus dieser Gleichung, dass die ausfliessende Wassermenge proportional dem elektrischen Feld  $\frac{E}{a}$ , proportional dem Querschnitt der Kapillaren und unabhängig von deren Länge ist, was die Experimente bestätigen.

Der Absolutwert des Grenzflächenpotentials  $\zeta$  („elektroosmot. Potential“, „elektrokinet. Potential“) liegt für Glas-Wasser etwa in der Grösse von 50 Millivolt<sup>1)</sup>. Über sein Vorzeichen ist bekannt, dass die Wandschicht von Stoffen mehr sauren Charakters (Glas, Quarz, Wolle) sich negativ gegen reines Wasser lädt, während sich die Wandschicht mehr basischer Stoffe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) positiv gegen die Flüssigkeit verhält; reines Wasser ist also in Glaskapillaren + geladen und bewegt sich zur Kathode, in Diaphragmen aus Oxyden ist das bewegliche Wasser mit – Ladungen behaftet und läuft zur Anode.

Da dieses Grenzflächenpotential eine typische Oberflächenfunktion ist, und da wir gefunden hatten<sup>2)</sup>, dass die Oberfläche von Viscoseseiden verschiedener Ausfällung bestimmte Unterschiede aufweist, da weiterhin mit dieser Methode der basische Charakter des von *P. Karrer* und *W. Wehrli*<sup>3)</sup> hergestellten Amingarns kontrolliert und gemessen werden konnte, interessierten uns Grösse und Vorzeichen des Grenzflächenpotentials verschiedener Textilfasern in Wasser.

Zur Messung bedienten wir uns, mit geringen Modifikationen, der von *Perrin*<sup>4)</sup> angegebenen Methode. Der Apparat (Fig. 2) besteht aus einem U-Rohr aus Jenaglas von ca. 0,7 cm Durchmesser, dessen rechter Schenkel in drei, durch gute Schriffe verbundene Stücke zerlegt ist. In das untere Stück ist eine Platin-Elektrode eingeschmolzen,

<sup>1)</sup> *Quincke, Tereschin*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *P. Karrer* und *P. Schubert*, *Helv.* **10**, 430 (1927).

<sup>3)</sup> *Helv.* **9**, 591 (1926).

<sup>4)</sup> *J. chim. phys.* **2**, 601 (1904).

das mittlere hat eine Länge von 6 cm und dient zur Aufnahme des Fasermaterials, das obere trägt die andere Platin-Elektrode, eine ganz schwach nach oben gerichtete graduierte Kapillare, welche  $0,01 \text{ mm}^3$  abzulesen und  $0,001 \text{ mm}^3$  zu schätzen gestattet, und einen zur Füllung dienenden Hahn.

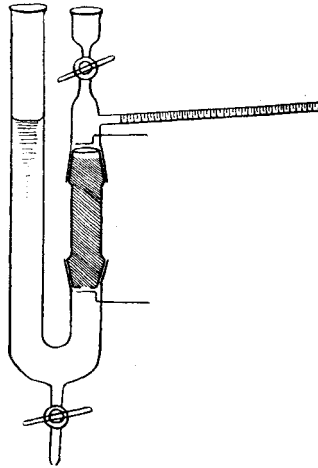


Fig. 2.

Nach sorgfältiger Reinigung und Dichtung wird der Apparat bis zur Höhe der unteren Elektrode mit Leitfähigkeitswasser gefüllt. Dann setzt man unter Vermeidung einer Luftblase das mit dem zu untersuchenden Material dicht gestopfte Mittelstück, sowie den oberen Teil auf, füllt den linken Schenkel bis etwa zur Höhe der Kapillare mit Flüssigkeit, neigt den ganzen Apparat nach links und gibt durch den geöffneten oberen Hahn soviel Wasser, dass die Kapillare etwa zur Hälfte und der obere Teil des Apparates gänzlich damit gefüllt ist. Nach dem Schliessen des oberen Hahnes wird der Apparat senkrecht gestellt und bleibt einige Zeit sich selbst überlassen. Je nach den hydrostatischen Verhältnissen stellt sich der Meniskus in der Kapillare in einer bestimmten Lage ein; die Einstellung kann durch Ablassen von Wasser durch den unteren Hahn oder durch Zufügen einiger Tropfen in den linken Schenkel sehr beschleunigt werden. Beträgt die Verschiebung des Meniskus weniger als  $1 \text{ mm}^3$  in der Minute, so wird der Strom eingeschaltet und der Stand des Wassers in der Kapillare von Minute zu Minute abgelesen.

Da die von einer elektrolytischen Zersetzung des Wassers herührende Gasbildung ein starkes Steigen des Meniskus zur Folge haben würde, wurde stets mit bestem Leitfähigkeitswasser gearbeitet. Die Gasentwicklung beschränkt sich dann auch bei längerem Stromschluss auf wenige an den Elektroden haftende Bläschen. Die älteren Autoren

**Tabelle I.**

*Bestimmung der Elektroosmose bei mercerisiertem Baumwollgarn.*

Zeit	Stand des Meniskus	Verschiebung in mm <sup>3</sup> /Min.	Bemerkungen
9.50	634		Temperatur 17°
10.10	614	1	
10.15	612	$\frac{2}{5}$	
10.16	612	—	
10.17	612	—	
			10.17: Nullpunkt bei 612
10.18	586	26	Strom eingeschaltet. Obere Elektrode des Apparats ist + Pol. Das Wasser fällt in der Kapillare
10.19	559	27	
10.20	532	27	
10.21	505	27	
10.22	480	25	
10.23	456	24	
10.24	432	24	
10.25	435	3	10.25: Strom eingeschaltet
10.26	465	30	Obere Elektrode ist - Pol. Das Wasser steigt in der Kapillare
10.27	493	28	
10.28	521	28	
10.29	548	27	
10.30	576	28	
10.31	603	27	
10.32	630	27	
10.33	657	27	
10.34	684	27	
10.35	710	26	
10.36	735	25	
			10.36: Strom ausgeschaltet

Fortsetzung von Tabelle I.

Zeit	Stand des Meniskus	Verschiebung in mm <sup>3</sup> /Min.	Bemerkungen
10.37	733	2	10.37 Strom ein- geschaltet
10.38	704	29	Obere Elektrode ist + Pol
10.39	675	29	
10.40	648	27	
10.41	621	27	
10.42	594	27	
.	.	.	
.	.	.	
.	.	.	
.	.	usw.	

machen in dieser Hinsicht keinerlei Angaben, und es ist nicht ersichtlich, ob und bis zu welchem Grade sie diese Fehlerquelle ausgeschaltet haben. Das Fasermaterial wurde durch Kochen mit destilliertem Wasser, Kochen mit Leitfähigkeitswasser und Spülen mit Leitfähigkeitswasser gereinigt und in feuchtem Zustand durch kräftiges Nachdrücken mit einem unten abgeplatteten Glasstab in immer möglichst gleicher Festigkeit eingestopft. Die Ablesungen erfolgten durch öfteres Umkehren des Stromes stets mehrfach nach beiden Richtungen, wodurch sowohl der aus der geringen Gasentwicklung herrührende Fehler als auch eine bei nicht ganz genauer hydrostatischer Einstellung vorhandene Begünstigung einer Richtung aufgehoben wird.

Alle Versuche sind bei Zimmertemperatur (16—19°) ausgeführt. Das äussere Potential betrug 60 Volt bei einem Elektrodenabstand von 6,5 cm. Ein Beispiel unserer Messungen ist in Tabelle I angeführt. Man ersieht aus der Bewegung des Meniskus zunächst die langsame Einstellung auf eine Höhe 612. Der erste Wert nach dem Einschalten des Stromes ist meist ungenau. Wenn das Diaphragma dicht genug gestopft ist, bewegt sich dann die Flüssigkeit mehrere Minuten mit konstanter Geschwindigkeit, bis die eintretende hydrostatische Druckdifferenz der Verschiebung merklich entgegenwirkt. Wird dann ausgeschaltet und der Apparat eine Minute ohne Strom gelassen, so kann die Grösse dieser hydrostatischen Kraft abgelesen und zum letzten Wert addiert oder vom ersten Wert in der umgekehrten Messrichtung subtrahiert werden, wodurch sich ebenfalls der zuerst gefundene Wert ergibt. Als zuverlässigste Grösse wurde die jeweils beim Passieren der anfangs ermittelten Nullstellung sich ergebende Geschwindigkeit

**Tabelle II.**  
*Grenzflächenpotential verschiedener Textilfasern.*

Nr.	Material	Austretendes Flüssigkeitsvolumen in mm <sup>3</sup> pro Min.	Wanderungsrichtung H <sub>2</sub> O geht zu:	ζ in Volt, berechnet nach der I. Formel	ζ in Volt, berechnet n. Smolukowsky
1	Naturside, entbastet . . . . .	2; 1	- Pol	- 0,0005	- 0,0008
2	Baumwollgarn, mercerisiert . . . . .	26; 27	- Pol	- 0,0009	- 0,015
3	Immungarn, <i>Sandoz</i> . . . . .	39	- Pol	- 0,013	- 0,022
4	Watte . . . . .	38; 42	- Pol	- 0,013	- 0,022
5	Baumwollgarn, nicht mercerisiert . . . . .	66	- Pol	- 0,022	- 0,038
6	Wolle . . . . .	75; 72	- Pol	- 0,028	- 0,048
7	Kupferside, feinfaserig, Zellvag . . . . .	9	- Pol	- 0,003	- 0,005
8	Chardonseide, Tubize . . . . .	12	- Pol	- 0,004	- 0,0069
9	Acetatseide . . . . .	54	- Pol	- 0,021	- 0,036
10	Viscose Köln-Rottweil, feinfaserig . . . . .	4; 5	- Pol	- 0,0015	- 0,0026
11	Emmenbrücke „Celta“ . . . . .	5	- Pol	- 0,0017	- 0,003
12	Glanzstoff . . . . .	9; 9; 10	- Pol	- 0,003	- 0,005
13	„ nicht gekocht . . . . .	4	- Pol	- 0,0012	- 0,002
14	„ mit Alk.-Äther entfettet . . . . .	9	- Pol	- 0,003	- 0,005
15	Köln-Rottweil, 190 den. . . . .	14	- Pol	- 0,0047	- 0,008
16	„ schwach färbbar . . . . .	9	- Pol	- 0,003	- 0,005
17	„ „ mittel . . . . .	11	- Pol	- 0,0037	- 0,0064
18	„ „ gut . . . . .	8,5	- Pol	- 0,0028	- 0,0048
19	Küttner, 150 den. . . . .	6; 6	- Pol	- 0,002	- 0,0034
20	Glanzstoff 1 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	3	- Pol	- 0,001	- 0,0017
21	„ 7 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	8	- Pol	- 0,0027	- 0,0046
22	„ 9 (150 g MgSO <sub>4</sub> ) . . . . .	6	- Pol	- 0,002	- 0,0034
23	„ 10 (250 g MgSO <sub>4</sub> ) . . . . .	6	- Pol	- 0,002	- 0,0034
24	„ 11 (350 g MgSO <sub>4</sub> ) . . . . .	8	- Pol	- 0,0027	- 0,0046
25	„ 14 (350 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	9,5	- Pol	- 0,0032	- 0,0055
26	Viscose, pyridiniert . . . . .	15	+ Pol	+ 0,005	+ 0,0086
27	Baumwollgarn, pyridiniert (Amingarn) . . . . .	34	+ Pol	+ 0,011	+ 0,019
28	Zinkoxyd . . . . .	40	+ Pol	+ 0,013	+ 0,022
29	Watte, pyridiniert . . . . .	42	+ Pol	+ 0,014	+ 0,024

angenommen. In Tabelle II sind die auf diese Weise gefundenen Werte für eine Anzahl von Faserstoffen zusammengestellt; die in Spalte 3 angegebenen Zahlen bedeuten das durch das Diaphragma getretene Wasservolumen in  $\text{mm}^3$  pro Minute und sind Mittelwerte aus je etwa 4 Messungsreihen. Wenn zwei Zahlen angegeben sind, handelt es sich um getrennte Versuche mit neuer Füllung des Apparats. Tabelle II lässt folgendes erkennen:

Seide (Nr. 1) verhält sich nach dieser Methode von allen Textilfasern am meisten als elektrisch kompensierter Stoff.

Mercerisiertes Baumwollgarn (Nr. 2) ist deutlich weniger sauer als Watte (Nr. 4) und gewöhnliches Baumwollgarn (Nr. 5).

Wolle (Nr. 6) nimmt in Wasser stark negativen Charakter an.

Von den Kunstseiden laden sich Kupfer-, Chardonnnet-, und Viscoseseide nur schwach negativ mit etwa gleicher Intensität ( $v = 4-14$ ); Acetatseide dagegen ist stark negativ ( $v = 54$ ).

Verschiedene mit gleichem Material doppelt ausgeführte Versuche zeigen, dass die Werte gut reproduzierbar sind.

Eine Vorreinigung der Kunstseide ist nötig (Nr. 12 und 13). Die abweichenden Daten bei den ungereinigten Kunstseiden 12 und 13 dürften im Fettgehalt der Oberfläche begründet sein, denn nach Entfettung (Nr. 14) ergibt sich der für das betreffende Material charakteristische Wert.

Den Unterschieden zwischen gut anfärbbaren und schlecht anfärbbaren, zwischen enzymatisch gut abbaubaren und schlecht abbaubaren und zwischen aus sauren und aus salzhaltigen Fällbädern gesponnenen Viscoseseiden entsprechen keine eindeutigen Änderungen des Grenzflächenpotentials (Nr. 10—25).

Alle amidierten Garne nehmen, im Gegensatz zu den andern Fasern, gegen Wasser positive Ladung an. Die Basizität der amidierten Watte (Nr. 29) entspricht etwa derjenigen des Zinkoxyds (Nr. 28). Sehr bemerkenswert scheint uns das Ergebnis zu sein, dass das negative Grenzflächenpotential von nativer Baumwolle zu mercerisierter und von dieser zu umgefällter Cellulose (Kunstseide) stark abfällt. Es scheint also umso geringer zu sein, je mehr die natürliche Struktur der Cellulose zerstört ist. Ob dies mit chemischen oder micellaren Veränderungen zusammenhängt, lassen wir dahingestellt.

#### *Berechnung des Absolutwertes des Grenzflächenpotentials.*

Auf Grund der Seite 222 angegebenen Formel ist der Absolutwert des Grenzflächenpotentials ( $\xi$ ) nach Messung folgender Grössen zu berechnen:

$V$ = Volumen des Diaphragmenzylinders	= 6,6 cm <sup>3</sup>
$m$ = Masse der Faserstoffe	= 3,6 g absolut trocken
$\rho$ = Dichte der Faserstoffe	= 1,5 für Kunstseiden 1,5 „ Baumwolle 1,36 „ Naturseide 1,3 „ Wolle 1,3 „ Acetatseide pyknometrisch in Benzol bestimmt
$l$ = Länge des Diaphragmenzylinders	= 5,5 cm
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ = Volumen des durchgeströmten Wassers	vergl. Tabelle 2
$E$ = Äusseres Potential	= 60 Volt
$D$ = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit	= 81
$\eta$ = Viscositätskoeffizient der Flüssigkeit	= 0,01 Dyn. Sek./cm <sup>2</sup>
$a$ = Abstand der Elektroden	= 6,5 cm.

Für mercerisiertes Baumwollgarn gestaltet sich die Rechnung z. B. folgendermassen: Aus dem durch Auswägen bestimmten Volumen des Diaphragmengefässes (6,6 cm<sup>3</sup>) und dem aus Masse und Dichte berechneten Volumen der trockenen Baumwolle (2,4 cm<sup>3</sup>) berechnet sich das von Wasser ausgefüllte Volumen zu 4,2 cm<sup>3</sup>; dies ist das Volumen eines Kapillarenbündels von der Länge 5,5 cm, dessen Querschnitt  $q$  sich somit zu 0,76 cm<sup>2</sup> ergibt, wenn die — willkürliche — Annahme gemacht wird, dass alle diese Kapillaren in der Richtung des äusseren elektrischen Feldes stehen. Diese Grösse  $q$  kann in die Gleichung

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{q \zeta E D}{4 \pi \eta a}$$

eingesetzt werden, in der dann ausser  $\zeta$  alle Grössen bekannt sind. Es muss noch berücksichtigt werden, dass die Messung des austretenden Wasservolumens in mm<sup>3</sup> pro Minute erfolgte und durch Division mit 60.10<sup>3</sup> auf cm<sup>3</sup>/sek. umzurechnen ist. Ferner ist das äussere Potential (60 Volt) durch Multiplikation mit  $\frac{1}{300}$  in elektrost. CGS-Einheiten zu verwandeln. Das Grenzflächenpotential ergibt sich dann in elektrost. CGS-Einheiten und kann durch Multiplikation mit 300 in Volt umgerechnet werden.

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta a V_{\text{H}_2\text{O}}}{q E D} = \frac{4 \pi \cdot 10^{-2} \cdot 6,5 \cdot 27 \cdot 300}{0,76 \cdot 60 \cdot 81 \cdot 60 \cdot 10^3} = 0,00002986 \text{ elektrost. CGS-Einh.} = 0,009 \text{ Volt}$$

Zur Kontrolle wurde der Absolutwert noch nach der von *Smoluchowsky*<sup>1)</sup> angegebenen Formel berechnet, welche den Vorteil hat, dass in ihr der etwas unbestimmte Querschnitt des Kapillarenbündels nicht enthalten ist. Sie lautet in gleicher Bezeichnung wie oben:

$$\text{II. } V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I \sigma \zeta D}{4 \pi \eta}$$

<sup>1)</sup> Graetz, Handbuch d. Elektr. Bd. II, 366 (1914).



$I$  ist die elektrische Stromstärke,  $\sigma$  der spezifische Widerstand der Flüssigkeit. In unserm Versuch für mercerisierte Baumwolle betrug:

$$I = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Amp.} = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^9 \text{ elektrostat. CGS-Einheiten}$$

$$\sigma = 1/3 \cdot 10^5 \text{ Ohm} = 1/3 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{9} \cdot 10^{-11} \text{ elektrostat. CGS-Einheiten}$$

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta V_{\text{H}_2\text{O}}}{I \sigma D} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 10^{-2} \cdot 27 \cdot 3 \cdot 9 \cdot 10^{11}}{10^3 \cdot 60 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^9 \cdot 10^5 \cdot 81} = 0,0000522 \text{ elektrostat. CGS.} \\ = \mathbf{0,0156} \text{ Volt}$$

In Tabelle II wurden die Werte von  $\zeta$  nach beiden Methoden berechnet. Die erhaltenen Zahlen sind von gleicher Grössenordnung; dass die Werte nach Formel I sich kleiner ergeben als nach Formel II, stimmt damit überein, dass die in Formel I enthaltene Voraussetzung, alle Kapillaren seien in Richtung des äusseren Feldes angeordnet, sicher nicht vollständig zutrifft. Da  $q$  und  $\zeta$  umgekehrt proportional sind, so ergibt das Einsetzen eines Maximalwertes von  $q$  einen Minimalwert von  $\zeta$ .

Herrn Prof. *E. Meyer* (Zürich) danken wir für verschiedene Ratschläge verbindlichst.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

### Polysaccharide XXXVII<sup>1)</sup>.

#### Über das Verhalten verschiedener Cellulosen gegen Schnecken-cellulase

von **P. Karrer** und **P. Schubert**.

(23. XII. 27.)

Bekanntlich zeigen Viscoseseiden, je nach der Art ihrer Herstellung, z. T. sehr grosse Differenzen in ihrer Enzymfestigkeit<sup>1)</sup>. Auch zwischen Watte, Filtrierpapier und anderen Celluloseformen haben sich in dieser Hinsicht schon Unterschiede feststellen lassen<sup>2)</sup>. Es war daher erwünscht, zu untersuchen, ob die grössere oder geringere enzymatische Abbau-fähigkeit verschiedener Holzzellstoffe parallel anderen Eigenschaften, z. B. den Viscositäten, Kupferzahlen etc. dieser Substrate geht.

Wie die folgende Tabelle zeigt, haben sich solche Regelmässigkeiten, wenigstens in vorgeschrittenen Stadien des Abbaus nicht auf-finden lassen. Es ist möglich, dass bei beginnender Hydrolyse die Zahlen vergleichsweise etwas andere sind. Höchstens Zellstoff Nr. 7 bietet viel-leicht etwas Bemerkenswertes, indem hier der hohe Abbau parallel dem kleinsten Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose geht. Die Zellstoffmuster verdanken

<sup>1)</sup> XXXVI. Mitteilung, Helv. **10**, 430 (1927).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *P. Karrer* und *P. Schubert*, Helv. **9**, 894 (1926).

wir der *Cellulosefabrik Attisholz A.-G.* Die Fermentierung wurde bei allen Zellstoffproben mit gleichen Enzymmengen, in gleicher Zeitdauer und bei gleicher Temperatur ausgeführt:

Zellstoff Nr.	Asche %	Harz	Gehalt an $\alpha$ -Cellulose	Kupferzahl	Viscosität	Fermentativer Abbau in % n. 7 Wochen
1	—	—	—	—	32,8	un- gebleicht
2	—	—	—	—	18,8	
3	0,20	0,48	88,25	2,13	6,1	gebleicht
4	0,39	0,54	87,65	1,94	10,2	
5	0,17	0,70	88,16	2,02	7,1	
6	0,19	—	90,65	1,13	13,9	über- gebleicht
7	0,30	—	76,2	5,09	3,56	

Ferner prüften wir, ob sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cellulose in der Verzuckerungsfähigkeit durch Schnecken cellulase wesentlich unterscheiden. Dies scheint der Fall zu sein, und zwar in dem Sinn, dass  $\beta$ -Cellulose rascher als  $\alpha$ -Cellulose fermentiert wird. Vermutlich hängt dies mit der grösseren Löslichkeit und dem tieferen Abbau der  $\beta$ -Cellulosepräparate zusammen.

10 cm<sup>3</sup> frische, konzentrierte Enzymlösung bauten 0,100 g absolut trockene  $\alpha$ -Cellulose innerhalb 6 Tagen ( $p_H = 5,28$ ) zu 35,0%, 0,100 g  $\beta$ -Cellulose zu 64,5% ab.

Endlich haben wir den Versuch, Filtrierpapier möglichst vollständig fermentativ zu verzuckern, nochmals aufgenommen. Es stand uns hiefür eine besonders aktive, hoch konzentrierte Schneckenfermentlösung zur Verfügung. Nach Pufferung mit Phosphatgemisch ( $p_H = 5,28$ ) wurden 0,200 g absolut trockenes Filtrierpapier in 15 cm<sup>3</sup> unverdünnte Enzymlösung eingelegt und (nach Toluolzusatz) längere Zeit im Brutschrank aufbewahrt. Hierauf nutschte man die nicht gelösten Celluloseanteile über Koliertuch ab, bestimmte im Filtrat den Zucker titrimetrisch und setzte die nicht abgebaute Cellulose mit neuer Enzymlösung an. Nach viermaliger Wiederholung des Prozesses war der Abbau bis auf 93% gegangen; damit ist also eine fast völlige enzymatische Verzuckerung nativer Cellulose gelungen.

Nachfolgend die Versuchsdaten:

Zur Fermentierung angesetzt am 24. Sept. 1927

1. Zuckerbestimmung am	8. X. 27	ergab	83,4 mg	Glucose	entsprech.	37,5%	Abbau
2. " " "	26. X. 27	"	51	"	"	23,0%	"
3. " " "	20. XI. 27	"	53,6	"	"	24,1%	"
4. " " "	12. XII. 27	"	19,0	"	"	8,5%	"
			Total	0,2070 g			93,1%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

### Polysaccharide XXXVIII.

#### Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens von Viscoseseiden zu Schnecken cellulase

von O. Faust, P. Karrer und P. Schubert.

(23. XII. 27.)

Der Eine von uns hatte mit *P. Schubert* gezeigt<sup>1)</sup>, dass für die Enzymfestigkeit von Viscoseseiden das Fällbad, in denen diese Fasern erzeugt wurden, von massgebendem Einfluss ist. Viscosen, die aus stark salzhaltigem Bad stammen, werden schwer fermentiert, während die in schwächer salzhaltigem oder salzfreiem erzeugten leichter der Cellulase erliegen. Aus verschiedenen Umständen musste dann weiterhin der Schluss gezogen werden, dass die Ursache dieser verschiedenartigen Enzymfestigkeit in der Oberflächenschicht der Viscosefasern gesucht werden muss, wobei allerdings der tiefere Grund der Verschiedenheiten z. Z. noch nicht ersichtlich ist. In der vorstehenden Abhandlung über die Grenzflächenpotentiale konnte in dieser Hinsicht eine weitere negative Feststellung gemacht werden, nämlich die, dass nicht das Oberflächenpotential die Unterschiede in der Fermentfestigkeit verschiedener Viscosen bedingen kann.

Nach den bisherigen Erfahrungen musste man also annehmen, dass Prozesse, welche eine Veränderung der Faseroberfläche von Viscosen bewirken, auch deren Enzymresistenz beeinflussen würden. Durch ein interessantes Versuchsmaterial waren wir in die Lage versetzt, einen solchen Fall experimentell zu prüfen.

Zur Untersuchung gelangten 12 Viscoseseiden, von denen 6 aus einem, 6 aus einem andern Zellstoff stammten. In beiden Gruppen waren die 6 Muster (Ha 1,2,3, Hb 1,2,3 = 1. Gruppe; Sa 1,2,3, Sb 1,2,3 = 2. Gruppe) aus der gleichen Viscose, unter Gleichhaltung der Säurekonzentration des Fällbades und der Fadenstärke erzeugt. Alle Nrn. 1 (Ha 1, Hb 1, Sa 1, Sb 1) stammen aus reinem Säurebad, alle Nrn. 2 kamen aus Säurebädern, die nach D. R. P. 403 385 der *Vereinigten Glanzstoffabriken* 5,4% einer aromatischen Sulfosäure enthielten, und alle Nrn. 3 waren nach dem *Müller-Patent* mit Zusatz von 15% Natriumsulfat zum Säurefällbad hergestellt.

Die beiden a-Serien unterscheiden sich nun aber weiterhin von den beiden b-Serien darin, dass letztere ohne jegliche Spannung zwischen Düse und Aufnahmeorgan gesponnen worden waren, während man die a-Serien nach D. R. P. 390 139 unter Spannung erzeugt hatte.

<sup>1)</sup> Helv. 10, 430 (1927).

Wie sich zeigte, ist diese veränderte Arbeitsweise auf die Enzymfestigkeit der Fasern nicht ohne Einfluss geblieben.

Wir geben im folgenden die Abbauzahlen, die wir mit den 12 Viscoseseiden unter genau gleichen äusseren Bedingungen (Fermentierungszeit 72 Stunden) erhalten haben. Zum Vergleich sind die Abbauwerte dazugesetzt, welche mit 3 Viscoseseiden Nr. 12, 13 und 14 anderer Provenienz, deren Fällbadzusammensetzung bekannt ist, gewonnen worden waren.

<i>Viscosen aus Zellstoff H</i>		<i>Viscosen aus Zellstoff S</i>	
Serie a	Nr. 1 Abbau 19,6%	Serie a	Nr. 1 Abbau 27,7%
	Nr. 2 „ 17,9%		Nr. 2 „ 25,3%
	Nr. 3 „ 27,0%		Nr. 3 „ 39,5%
Serie b	Nr. 1 „ 42,4%	Serie b	Nr. 1 „ 45,7%
	Nr. 2 „ 44,7%		Nr. 2 „ 43,9%
	Nr. 3 „ 45,9%		Nr. 3 „ 46,8%
Viscose	Nr. 12 Fällbad 150 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 175 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pro L,	Abbau	36,9%
„	„ 13 „ 250 g „ 150 g „ „ „ „	„	21,6%
„	„ 14 „ 350 g „ 145 g „ „ „ „	„	3,3%

Aus diesen Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

1. Sämtliche aus den Zellstoffen H und S hergestellte Viscoseseiden müssen aus nicht sehr salzreichen oder salzfreien Fällbädern stammen, da sie zu den enzymatisch relativ leicht verzuckerbaren Viscososen gehören. In bezug auf die Grössenordnung des Abbaus stehen sie den Viscososen Nr. 12 bzw. 13 nahe. Wie erwähnt, variierte der Salzgehalt der Fällbäder zwischen 0 bis 15%.

2. Die Natur des Zellstoffes, der zur Viscoseseideherstellung diente, ist zwar wahrscheinlich auf die Enzymfestigkeit der Kunstfaser nicht ganz ohne Einfluss<sup>1)</sup>, doch halten sich die Differenzen in kleinen Grenzen.

3. Als wichtigstes und eindeutiges Ergebnis dieser Versuche ist festzustellen, dass durch Streckung des Viscoseseidens beim Ausfällungsprozess dessen Enzymfestigkeit beträchtlich zunimmt. Diese Streckung ist mit einer Ausrichtung der Cellulosemicelle, einer Orientierung, verbunden. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte damit auch die Oberflächenbeschaffenheit der Faser und ihre Permeabilität im Vergleich zu dem ungestreckten Faden verändert sein. Und da die Enzymfestigkeit ohne Zweifel stark von der Natur der Faseroberfläche abhängt, so sind auch die Unterschiede, welche bezüglich der Schnelligkeit der fermentativen Verzuckerung zwischen gestreckter und ungestreckter Viscose auftreten, erklärlich. Erwähnen wollen wir noch, dass die gestreckten Viscososen durch substantive Farbstoffe auch etwas schlechter färbbar sind als die ungestreckten.

<sup>1)</sup> Vergl. Helv. 10, 438 (1927).

Da der native Cellulosefaden bekanntlich besonders guten Richtungseffekt besitzt und andererseits recht schwer fermentiert wird, wäre man vielleicht versucht, sowohl hier wie in der gestreckten Viscoseseide die grössere Enzymfestigkeit mit der Tatsache der Micellendeformation<sup>1)</sup> in Zusammenhang zu bringen. Ob eine solche Erklärung aber zutreffend ist, lässt sich z. Z. nicht sagen; jedenfalls sind wir der Meinung, dass die relativ sehr grosse Widerstandsfähigkeit nicht gestreckter, *aber aus stark salzhaltigen Fällbädern* stammenden Viscosen eine andere Ursache hat.

Mannheim-Waldhof und Zürich, Chemisches  
Laboratorium der Universität.

---

### Über den Umsatz organischer Halogenverbindungen mit Kupfer bei Anwesenheit von Pyridin

von P. Karrer, W. Wehrli, E. Biedermann und M. dalla Vedova.

(23. XII 27.)

Die Einwirkung von Kupfer auf organische Halogenverbindungen ist schon vielfach untersucht und selbst zur präparativen Darstellungsmethode vieler Substanzen ausgearbeitet worden<sup>2)</sup>. Dabei haben sich mancherlei Abstufungen in der Reaktionsfähigkeit der Halogenide ergeben.

Durch eine zufällige Beobachtung wurden wir darauf aufmerksam, dass die Reaktion zwischen Kupfer und vielen organischen Halogenverbindungen durch Zusatz von trockenem Pyridin ausserordentlich erleichtert wird, ja manchmal solche Heftigkeit annimmt, dass man die Reaktionsmasse stark kühlen muss.

Während z. B. Säurechloride wie Benzolsulfo-, Toluolsulfo-, Benzoyl-, Acetylchlorid und ähnliche bei Zimmertemperatur mit Kupferbronze auch nach längerem Stehen kaum irgend welche Umsetzung erkennen lassen, löst sich die gesamte Kupferbronze unter starker Erwärmung der Masse schon *während einiger Sekunden auf*, wenn man sie in etwas trockenem Pyridin suspendiert und hierauf solche Säurechloride zufügt. Wie die genannten, wirken viele andere, z. B. Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosgen, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Arsentrichlorid, Acetylbromid, Phtalylchlorid usw.

Auch Benzalchlorid und Benzotrichlorid setzen sich in Pyridin mit Kupfer fast augenblicklich in sehr stürmischer Weise um. Aliphatische Halogenfunktionen verhalten sich unterschiedlich; während

---

<sup>1)</sup> Vergl. O. Faust, Cellulosechemie **8**, 40 (1927).

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Th. Zincke, B. **2**, 738 (1869); F. Ullmann und Mitarbeiter, B. **34**, 2174 (1901); A. **332**, 38 (1904).

z. B. Tetrachlorkohlenstoff das in Pyridin zerteilte Kupferpulver innerhalb weniger Sekunden in Lösung zu bringen vermag, reagiert Chloroform merkwürdigerweise selbst beim Erwärmen kaum.

Der Grund, warum Pyridin die Umsetzung zwischen Kupfer und solchen Halogeniden so ausserordentlich erleichtert, liegt vermutlich darin, dass die entstehenden Kupferhalogenide in Pyridin unter Komplexsalzbildung löslich sind.

Die bisher untersuchten Beispiele dieser Reaktionsgattung verlaufen in der Mehrzahl der Fälle recht komplex; die Natur und Ausbeute der entstehenden Umsetzungsprodukte hängen häufig von dem Mengenverhältnis der in Reaktion tretenden Stoffe ab; Kupfer-Pyridin-Komplexsalze bilden sich meistens mehrere nebeneinander, deren Trennung nicht selten Schwierigkeiten macht. Auch die organischen Komponenten sind nicht immer leicht und in befriedigender Ausbeute zu fassen; öfters beobachtet man Verharzung. Dies alles beeinträchtigt die Bedeutung der Reaktion für präparative Zwecke. Immerhin gibt es Fälle, in denen man sie auch der organischen Synthese dienstbar machen kann.

So bildet sich z. B. beim Umsatz von p-Toluol-sulfochlorid mit Pyridin und Kupfer neben kleinen Mengen von Bi-p-toluyl-disulfon  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^1$ ) ziemlich viel (ca. 30%) Di-p-toluyl-disulfoxyd  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^2$ ), dessen Konstitution nach *R. Otto* wahrscheinlicher im Sinne der Formel  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  zu deuten ist. Schliesslich wird auch Toluolsulfonsäure in Form von Salzen gefunden; an ihrer Bildung muss Wasser beteiligt sein, das vielleicht noch spurenweise im Pyridin enthalten gewesen war oder sich durch chemische Reaktionen in der Masse gebildet hatte. Für die Darstellung des Di-p-toluyl-disulfoxyds dürfte die Methode präparativ den bisher bekannten vorzuziehen sein<sup>3</sup>).

Das Kupfer findet man nach der Reaktion in überwiegender Menge, die aber je nach dem gewählten Gewichtsverhältnis der Ausgangsmaterialien schwankt, in Form des Di-pyridin-kupferchlorids  $[\text{Cu Py}_2]\text{Cl}_2$ . Daneben entsteht ein zweites, tief blaues, in Chloroform lösliches Kupferkomplexsalz, welches stickstoff- und schwefelhaltig ist und an dessen Aufbau daher der Toluolsulfoest sowie Pyridin teilnehmen. Die Frage seiner Konstitution lassen wir noch offen, wahrscheinlich entspricht es der Formel  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Cu} \cdot 2 \text{Py}$ ; es ist sehr schwer, die zersetzliche Verbindung völlig rein und frei von Beimengungen zu gewinnen.

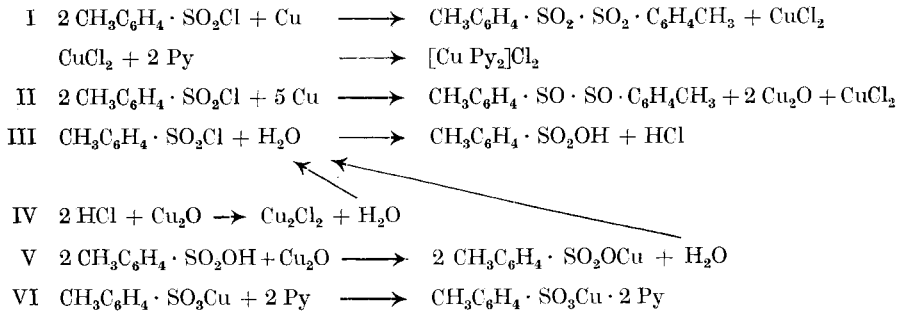
Auf Grund der isolierten und eben erwähnten Reaktionsprodukte gelangen wir zur Anschauung, dass sich in der Reaktionsmasse etwa folgende Umsetzungen nebeneinander abwickeln, wobei in Einzel-

<sup>1</sup>) Am. 22, 222 (1899).

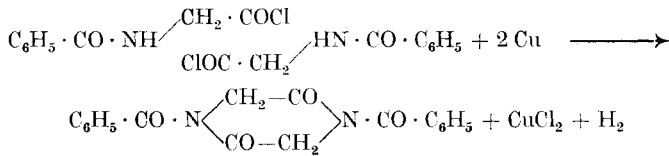
<sup>2</sup>) Literatur siehe *Beilstein*, III. Aufl., Bd. II, 826, und Ergänzbd. II, 487.

<sup>3</sup>) Bearbeitet von *W. Wehrli*.

heiten natürlich noch Abweichungen von diesem Schema vorkommen können.



Als zweites Beispiel für die Einwirkung eines Säurechlorids auf Pyridin und Kupfer erwähnen wir den Umsatz zwischen Hippursäurechlorid und den genannten Reagentien<sup>1)</sup>. Er ergibt in leidlicher Ausbeute NN'-Dibenzoyl-glycin-anhydrid<sup>2)</sup>; das Kupfer wirkt in diesem Falle somit überwiegend Chlorwasserstoff entziehend:



Was mit dem freiwerdenden Wasserstoff geschieht, haben wir nicht feststellen können; die Reaktion verläuft durchaus nicht einheitlich; u. a. bilden sich ziemlich viel Harze. Das Kupfer wurde hier grösstenteils in Form von  $[\text{CuPy}_2]\text{Cl}_2$  gefunden.

Aus Phtalylechlorid, Kupfer und Pyridin<sup>3)</sup> bildet sich etwas Biphtalyl, daneben entstehen harzige Produkte. Benzotrichlorid setzt sich mit denselben Reagentien zu Tolantetrachlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  um; dieser Reaktionsverlauf ist nicht überraschend, da Benzotrichlorid auch ohne Pyridinzusatz von Kupfer in gleicher Weise verändert wird<sup>4)</sup>.

Ohne grossen Erfolg versuchten wir die Reaktion aufzuklären, die sich zwischen Tetrachlorkohlenstoff, Kupfer und Pyridin sehr heftig abspielt<sup>4)</sup>. Das Kupfer findet man in zwei — anscheinend isomeren — Kupferchlorid-pyridinverbindungen wieder. Was aber aus der Hauptmenge des Tetrachlorkohlenstoffs wird, wissen wir noch nicht; ein kleiner Teil scheint in Kohlenoxyd verwandelt zu werden, das aufgefangen und analytisch ermittelt wurde; dessen Menge ist um so kleiner, je besser das Pyridin vor der Reaktion getrocknet worden war.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von *M. dalla Vedova*.

<sup>2)</sup> *J. Scheiber* und *H. Reckleben*, B. **46**, 2418 (1913).

<sup>3)</sup> Bearbeitet von *E. Biedermann*.

<sup>4)</sup> *U. Hanhart*, B. **15**, 898 (1882); *A. Onufrowicz*, B. **17**, 833 (1884).

## Experimenteller Teil.

### A. Reaktion zwischen Toluol-sulfochlorid, Kupfer und Pyridin.

Je nachdem, ob man vornehmlich die organischen Umsetzungsprodukte oder die Kupferverbindungen isolieren will, arbeitet man die Reaktionsmasse etwas anders auf und wählt eventuell auch die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe anders.

1. Ansatz: 5 g Toluol-sulfochlorid wurden mit 25 cm<sup>3</sup> reinem, über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin übergossen, wobei schnell Lösung eintrat. Darauf setzte man unter Umschütteln portionenweise 1,671 g Kupferbronze zu und sorgte durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser für Kühlung. Das Kupfer löste sich innerhalb einiger Minuten völlig auf; das Reaktionsgemisch besass tief smaragdgrüne Farbe; ein Niederschlag hatte sich abgeschieden.

Zur Isolierung der organischen Reaktionsprodukte gossen wir die Masse nach dem Erkalten in 250 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser und liessen die Flüssigkeit verkorkt einige Zeit stehen. Sie hatte jetzt eine tiefblaue Farbe angenommen und ein weisser, flockiger Niederschlag war ausgefallen. Er wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, getrocknet (1,61 g) und hierauf mit Äther extrahiert. Dabei löste sich der grössere Teil auf, ein anderer (0,0714 g) blieb ungelöst. Aus dem Ätherextrakt krystallisierten nach dem Einengen 1,229 g Di-p-toluyl-disulfoxyd aus; weitere 0,175 g konnten wir aus der Mutterlauge durch Krystallisation aus Petroläther erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 76° und zeigte im übrigen die schon in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

0,01560 g Subst.	gaben 0,03496 g CO <sub>2</sub>	und 0,00741 g H <sub>2</sub> O
0,01300 g Subst.	gaben 0,02219 g BaSO <sub>4</sub>	(Carius-Aufschluss)
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 60,41	H 5,07 S 23,02%
	Gef. „ 60,36	„ 5,25 „ 23,45%

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde auch von kochendem Wasser nicht, von heissem Alkohol sehr wenig aufgenommen. Wir lösten ihn in Chloroform und liessen die Lösung eindunsten, wobei sich die Verbindung in schönen Krystallen ausschied. Ihre Löslichkeitsverhältnisse (Benzol nimmt sie leicht auf), sowie der Schmelzpunkt 211° zeigen, dass es sich um das bereits bekannte Di-p-toluyl-disulfon handelt.

2. Ansatz: Zwecks Isolierung der beim Umsatz entstehenden Kupferverbindungen verfahren wir folgendermassen: Zu 10 g p-Toluol-sulfochlorid in 50 g trockenem Pyridin gaben wir portionenweise unter Kühlung 1,67 g Kupferbronze. Das Kupfer verschwindet schnell, an seine Stelle tritt ein dicker, blauer Niederschlag; auch die Flüssigkeit zeigt blaue Farbe.

Nach einer halben Stunde wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet; Ausbeute 5,03 g. Er besteht



aus hellblauen, stark glänzenden Nadeln, die in Wasser mit hellblauer, in pyridinhaltigem Wasser mit tiefblauer Farbe löslich sind. Von Alkohol und Chloroform wird die Verbindung sehr wenig aufgenommen. Sie ist das schon bekannte Dipyridin-kupferchlorid<sup>1)</sup>  $[\text{CuPy}_2]\text{Cl}_2$ .

0,01185 g Subst. gaben 0,01785 g  $\text{CO}_2$  und 0,003295 g  $\text{H}_2\text{O}$

0,01196 g Subst. gaben 1,070  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (19°, 735 mm)

0,01897 g Subst. gaben 0,01832 g  $\text{AgCl}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$  Ber. C 41,03 H 3,42 N 9,57 Cl 24,27%

Gef. „ 41,10 „ 3,11 „ 9,92 „ 23,88%

Das tiefblaue Filtrat wurde nochmals filtriert und mit 150  $\text{cm}^3$  absolutem Äther versetzt, wobei hellblaue und hellblaugüne Massen ausfielen. Nach längerem Stehen nutschten wir ab. Das Filtrat besass hellgelbe Farbe; man kann aus ihm Di-p-toluyl-disulfoxyd isolieren.

Der Niederschlag ist nicht einheitlich; er wurde mit 25  $\text{cm}^3$  Chloroform angerührt, wobei eine hellblaue Lösung entstand, während ein ebenfalls hellblaues Salz, Dipyridin-kupferchlorid, ungelöst blieb (1,30 g). Letzteres nutschten wir ab, wuschen es mit Chloroform aus, und engten Filtrat und Waschflüssigkeit weitgehend ein. Aus dieser konzentrierten Chloroformlösung fällte Äther eine hellblaue Krystallfraktion, die aus Chloroform-Äther nochmals umgefällt, fast weiss wurde. Völlig farblos erhielt man sie durch Krystallisation aus Alkohol nach Ätherzusatz. Die Verbindung ist hygroskopisch, in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich, chlorfrei. Sie stellt p-toluol-sulfo-saures Pyridin dar.

3. Ansatz: Zwecks Isolierung des bei der Reaktion sich bildenden, chloroformlöslichen, blauen Kupfersalzes verfahren wir wie folgt: Zu 11,25 g p-Toluol-sulfochlorid, gelöst in 50  $\text{cm}^3$  trockenem Pyridin, wurden in 2 Portionen 2,51 g Kupferpulver gegeben. Die Lösung blieb rein blau; man trennte von einem geringen Niederschlag ab und versetzte das Filtrat innerhalb 2½ Stunden mit 50  $\text{cm}^3$  absolutem Äther; dabei schied sich ein dunkelblauer Niederschlag aus. Die überstehende grüne Lösung wurde abgegossen, die Fällung in Chloroform aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und im Vakuum stark eingengt. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank hatten sich aus derselben schön ausgebildete, tiefblaue Krystalle abgeschieden.

Die Verbindung ist noch nicht ganz rein, enthält wohl noch Spuren von Dipyridyl-kupferchlorid, da die Reaktion auf Chlorion sehr schwach positiv ausfällt. Der weiteren Reinigung steht ihre grosse Zersetzlichkeit hindernd im Wege; sie verliert bereits beim Stehen im Exsiccator Pyridin und wird dabei heller.

Aus diesen Gründen sehen wir davon ab, eine Konstitutionsformel für sie abzuleiten oder zu diskutieren. Die Analysenzahlen vertragen sich leidlich, aber nicht gut, mit der Zusammensetzung

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Cu} \cdot \text{Py}_2$  Gef. C 52,18 H 5,22 N 6,7 S 6,7%

Ber. „ 52,04 „ 4,3 „ 7,1 „ 8,2%

<sup>1)</sup> *W. Lang*, B. **21**, 1580 (1888).

*B. Einwirkung von Kupferbronze und Pyridin auf Hippursäure-chlorid.*

Zu einer Mischung von 3 g Kupferbronze und 18,6 g Hippursäurechlorid setzt man 10 cm<sup>3</sup> trockenes Pyridin. Nach der Zugabe des letzteren tritt unter Aufschäumen und Erwärmung Reaktion ein. Man hält die Reaktionsmasse während 10—20 Minuten bei 70°, lässt sie hierauf 3—4 Stunden stehen und zersetzt hernach mit Wasser. Der in Wasser unlösliche Anteil wird mit Sodalösung ausgezogen und der filtrierte Extrakt angesäuert. Die dabei ausfallende Verbindung, das N,N-Dibenzoyl-2,5-dioxo-piperazin, haben wir zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert.

Bezüglich der Eigenschaften dieser Substanz können wir die Angaben von *J. Scheiber* und *H. Reckleben*<sup>1)</sup> vollständig bestätigen. Aus Alkohol krystallisiert sie mit dem Smp. 116° und gibt Analysenwerte, die auf C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · ½H<sub>2</sub>O passen. Durch anhaltendes Trocknen bei höherer Temperatur steigt der Schmelzpunkt auf 137°, gleichzeitig tritt Wasser aus, so dass jetzt das N,N-Dibenzoyl-diketo-piperazin C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> vorliegt. Dasselbe Produkt von Smp. 137° wird auch erhalten, wenn man das aus Sodalösung umgefällte Präparat direkt aus Benzol oder Äther krystallisiert.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 67,08 H 4,3%  
 Gef. „ 67,22 „ 4,25%

N,N-Dibenzoyl-2,5-dioxo-piperazin lässt sich durch Erhitzen mit mässig konzentrierter Salzsäure in N-Monobenzoyl-diketo-piperazin überführen:

1 g wird in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst; hierauf gibt man 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu und erhitzt die Lösung 1½ Stunden auf dem Wasserbad auf 60—70°. Nach dem Erkalten schütteln wir die Lösung zur Entfernung der Benzoessäure mit Äther aus und dampfen die wässerig-alkoholische Schicht im Vakuum bei 50° ein. Der Rückstand wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene N-Monobenzoyl-2,5-dioxo-piperazin löst sich in Soda leicht auf, wird daraus durch Säure wieder gefällt. Smp. nach dem Trocknen 205°.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 60,55 H 4,62%  
 Gef. „ 60,62 „ 4,45%

*C. Reaktion von Phtalylchlorid mit Kupferpulver bei Gegenwart von Pyridin.*

15 g Pyridin und 2,02 g Phtalylchlorid werden in einem Rundkölbchen mit 1,26 g Kupferpulver zusammengebracht. Da starke Erwärmung bei der Reaktion eintritt, verschliesst man den Kolben mit einem Rückflusskühler. Das zur Verwendung kommende Pyridin wurde vorerst mit Bariumoxyd getrocknet und destilliert. Die Reaktion kommt unmittelbar nach dem Zusammenfügen der Kompo-

<sup>1)</sup> B. 46, 2418 (1913).

nenten in Gang, und das Pyridin beginnt lebhaft zu siedern; nach dem Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem dunklen Krystallbrei. Zur Aufarbeitung versetzt man mit verdünnter Natronlauge und nutschet den Niederschlag, bestehend aus Cuprihydroxyd und organischer Substanz, ab und extrahiert ihn mit Benzol. Aus der Benzollösung krystallisiert ein Körper in gelben Nadeln, welcher nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 335° schmilzt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist identisch mit demjenigen von Biphtalyl (Smp. 334—335°)<sup>1)</sup>. Die Ausbeute an Biphtalyl ist klein. Das alkalische Filtrat, welches auf eventuellen Gehalt an Phenolen und Säuren geprüft werden sollte, haben wir durch Extraktion mit Äther vom Pyridin befreit und angesäuert; dabei fällt eine kleine Menge harziger Produkte aus. Die saure Lösung wird noch mit Äther ausgeschüttelt; dem Äther kann man mit Bicarbonat wenig Phtalsäure entziehen.

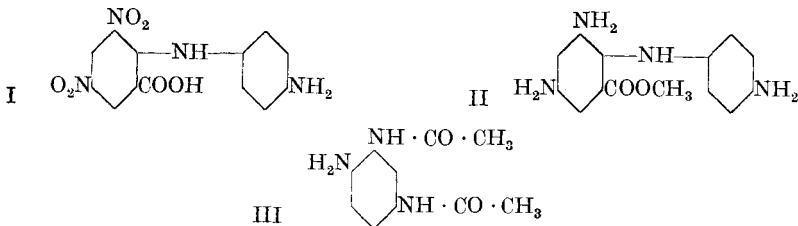
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

### Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique IV<sup>2)</sup>

par Henri Goldstein et Jean Vaymatchar<sup>3)</sup>.

(30. XII. 27.)

En condensant l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque avec la p-phénylènediamine, on obtient l'acide 4,6-dinitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (I); ce dernier fournit par réduction et estérification le dérivé II:



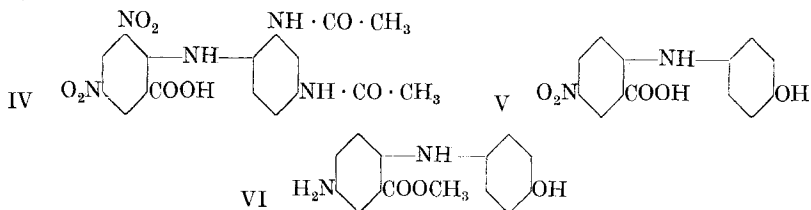
En remplaçant dans cette synthèse la p-phénylènediamine par le 4-amino-1,3-diacétamino-benzène (III), on obtient le produit de condensation IV; nous avons essayé, mais sans succès, de le transformer

<sup>1)</sup> Vergl. *Beilstein*, III. Aufl., Bd. II, 1816.

<sup>2)</sup> III<sup>e</sup> communication: *Helv.* **10**, 603 (1927).

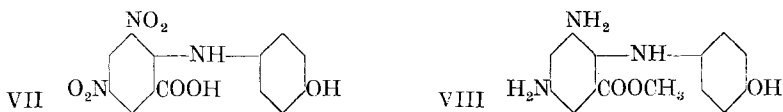
<sup>3)</sup> Extrait de la thèse de *J. H. Vaymatchar*, „Nouvelles synthèses de colorants carbaziniques“.

en ester méthylique de l'acide 4,6,2',4'-tétramino-diphénylamine-2-carbonique.



L'acide 5-nitro-2-chloro-benzoïque, condensé avec le p-amino-phénol en présence de cuivre catalytique (application de la méthode d'Ullmann), fournit l'acide 4-nitro-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (V), se transformant par réduction et estérification en ester VI.

Finalement, l'acide 4,6-dinitro-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (VII)<sup>1</sup> permet d'obtenir facilement l'ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (VIII):



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### Acide 4,6-dinitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (I).

Nous avons appliqué la méthode décrite pour l'isomère 2'-amino par Ullmann et Engi<sup>2</sup>). Un mélange de 5 gr. d'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque, 3 gr. de p-phénylènediamine et 5,4 gr. d'acétate de sodium cristallisé est chauffé avec 60 cm<sup>3</sup> d'eau pendant dix minutes à l'ébullition; la masse se colore en rouge intense par suite de la formation du sel de p-phénylènediamine de l'acide 4,6-dinitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique; on précipite l'acide libre par addition d'acide chlorhydrique dilué à chaud.

Fines aiguilles brun-orange, se carbonisant vers 274<sup>0</sup> et déflagrant à haute température, peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans un mélange d'alcool et de benzène avec une couleur rouge brique. La substance se dissout dans un excès de soude caustique avec une intense coloration rouge par suite de la formation d'un nitronate p-quinonique.

6,694 mgr. subst. ont donné 1,041 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14<sup>0</sup>, 708 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Calculé N 17,61%

Trouvé „ 17,23%

##### Ester méthylique de l'acide 4,6,4'-triamino-diphénylamine-2-carbonique (II).

On dissout 13 gr. d'acide 4,6-dinitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique dans un mélange d'alcool et de benzène et ajoute une solu-

<sup>1</sup>) Cohn, M. 22, 385 (1901).

<sup>2</sup>) A. 366, 91 (1909).

tion de 54 gr. de chlorure stanneux dans 66 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; quelques grammes d'étain métallique facilitent la réduction; on chauffe à l'ébullition pendant une heure, ajoute de l'eau, et chasse complètement l'alcool et le benzène par distillation. On dilue alors fortement la solution avec de 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 trichlorhydrate de l'acide 4,6,4'-triamino-diphénylamine-2-carbonique cristallise par refroidissement en petites aiguilles faiblement teintées en vert olive; en traitant la substance par l'acétate de sodium en solution aqueuse, on obtient après quelques instants un précipité d'acide libre.

L'estérification de l'acide triaminé présente une grande difficulté, par suite de la très faible solubilité de son chlorhydrate dans l'alcool méthylique. Nous avons opéré comme suit: on chauffe pendant six heures à l'ébullition 5 gr. d'acide libre et 150 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, puis on introduit une petite quantité d'acide chlorhydrique gazeux; on poursuit le chauffage pendant 36 heures, en introduisant de temps en temps du gaz chlorhydrique avec précaution, afin d'éviter la précipitation du trichlorhydrate; la solution alcoolique est alors filtrée, puis concentrée à petit volume; on reprend le résidu par l'eau et alcalinise par l'ammoniaque en refroidissant; l'ester se dépose sous forme d'un précipité verdâtre, que l'on purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Cristaux jaunes, à reflets de laiton, fondant à 151°, facilement solubles dans un mélange d'alcool et de benzène, difficilement dans l'éther de pétrole.

5,603 mgr. subst. ont donné 1,021 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 715,5 mm.)

C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Calculé N 20,59%
Trouvé „	20,12%

*Acide 4,6,4'-trinitro-diphénylamine-2-carbonique.*

La méthode d'estérification de l'acide 4,6,4'-triamino-diphénylamine-2-carbonique étant peu satisfaisante, nous avons cherché à préparer l'ester en question par une autre voie. Dans ce but, nous avons condensé l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque avec la p-nitraniline afin d'obtenir l'acide 4,6,4'-trinitro-diphénylamine-2-carbonique; cet acide a fourni l'ester correspondant par traitement de son sel d'argent par l'iodure de méthyle; toutefois nos essais de réduction de l'ester trinitré, en milieu neutre, au moyen de poudre de fer ou d'amalgame d'aluminium, n'ont pas abouti.

4 gr. d'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque, 2,2 gr. de p-nitraniline et 4,4 gr. d'acétate de sodium cristallisé sont chauffés avec 30 cm<sup>3</sup> d'alcool pendant trois heures à l'ébullition; on ajoute de l'eau, chasse l'alcool par distillation et acidifie par l'acide chlorhydrique;

l'acide 4,6,4'-trinitro-diphénylamine-2-carbonique se dépose tout d'abord huileux, mais se solidifie peu à peu par frottement; par recristallisation dans l'alcool, on obtient un produit jaune citron, se carbonisant sans fondre vers 298°, difficilement soluble dans le benzène, et formant avec un excès de soude caustique un nitronate rouge foncé.

6,776 mgr. subst. ont donné 0,990 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 715 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>    Calculé N 16,09%

Trouvé „ 15,96%

Le sel ammoniacal de l'acide trinitré forme de petits cristaux orange à reflets violets; en traitant à chaud une solution aqueuse de ce sel par le nitrate d'argent, on obtient un précipité jaune de sel d'argent, qui fournit l'ester méthylique correspondant par chauffage avec l'iodure de méthyle en solution benzénique. L'ester méthylique de l'acide 4,6,4'-trinitro-diphénylamine-2-carbonique forme des cristaux jaunes, solubles dans le benzène et l'alcool méthylique à chaud, et fondant à 220° en se décomposant.

#### 4-Amino-1,3-diacétamino-benzène (III).

Ce composé s'obtient par réduction du 4-nitro-1,3-diacétamino-benzène d'après la méthode de *Béchamp*. On fait bouillir 2,5 gr. de limaille de fer avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau et 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique dilué et ajoute par petites portions 1 gr. de nitro-diacétyl-m-phénylènediamine<sup>1)</sup>; on laisse refroidir jusqu'à 70°, neutralise avec précaution par le carbonate de sodium, filtre, et ajoute au filtrat un peu de sulfure d'ammonium afin d'éliminer les dernières traces de fer; après concentration à petit volume, le produit de réduction se dépose; on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante. Fines aiguilles, presque incolores, fondant à 218°.

5,025 mgr. subst. ont donné 0,944 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 714,5 mm.)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 20,29%

Trouvé „ 20,51%

#### Acide 4,6-dinitro-2',4'-diacétamino-diphénylamine-2-carbonique (IV).

Un mélange de 2,5 gr. d'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque, 2,1 gr. de 4-amino-1,3-diacétamino-benzène et 4 gr. d'acétate de sodium cristallisé est chauffé avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau pendant 20 minutes à l'ébullition; la masse, colorée en rouge, est acidifiée à chaud par l'acide chlorhydrique dilué, qui précipite le produit de condensation; on purifie par dissolution dans un mélange d'alcool et de benzène et obtient un produit jaune, fondant à 255° en se décomposant, et formant avec un excès de soude caustique un nitronate rouge sang.

5,820 mgr. subst. ont donné 0,869 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 717 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>    Calculé N 16,79%

Trouvé „ 16,36%

<sup>1)</sup> *Barbaglia*, B. **7**, 1258 (1874); *Gallinek*, B. **30**, 1912 (1897).

Par réduction au moyen de chlorure stanneux en milieu fortement chlorhydrique, on obtient le sel double d'étain de l'acide 4,6,2',4'-tétramino-diphénylamine-2-carbonique; nos tentatives pour transformer ce produit en ester méthylique correspondant n'ont pas abouti.

*Acide 4-nitro-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique* (V).

Un mélange intime de 8,6 gr. de 5-nitro-2-chloro-benzoate de potassium, 8,6 gr. de p-aminophénol, 2,5 gr. de carbonate de potassium calciné et 3 gr. de cuivre catalytique<sup>1)</sup> est délayé dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool amylique et chauffé pendant trois quarts d'heure au bain d'huile à 150—165°. On entraîne l'alcool à la vapeur d'eau, filtre, et acidifie par l'acide chlorhydrique; le produit résineux qui se dépose est extrait à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui abandonne par refroidissement un précipité orange. Rendement 30%. On purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Poudre orange, fondant à 210°, soluble dans un excès de soude caustique avec une couleur rouge intense.

5,935 mgr. subst. ont donné 0,551 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 716 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 10,22%

Trouvé „ 10,12%

*Acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique.*

Une solution alcoolique de 13 gr. d'acide 4-nitro-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique est additionnée de 32,5 gr. de chlorure stanneux dissous dans 26 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute un peu d'étain métallique, chauffe à l'ébullition, dilue avec de l'eau et concentre à petit volume; le sel double d'étain du produit de réduction se dépose par refroidissement. Pour isoler l'acide libre, on dissout le chlorostannate dans l'eau chaude, précipite l'étain sous forme de sulfure et concentre le filtrat à petit volume dans un courant d'hydrogène sulfuré; le chlorhydrate de l'acide aminé cristallise en fines aiguilles faiblement teintées en jaune olive; par dissolution dans l'eau et adjonction d'acétate de sodium cristallisé, on obtient un précipité incolore d'acide libre, qui bleuit bientôt par suite d'une légère oxydation à l'air. La substance est très difficilement soluble dans l'alcool, plus facilement dans le benzène, et fond à 213° en se décomposant.

8,440 mgr. subst. ont donné 0,828 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 730 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 11,48%

Trouvé „ 10,95%

*Ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique* (VI).

La solubilité du chlorhydrate de l'acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique dans l'alcool méthylique est très faible; le

<sup>1)</sup> „Naturkupfer C<sup>4</sup>.

chlorostannate, par contre, est facilement soluble; c'est pourquoi nous avons utilisé ce dernier pour l'estérification. On chauffe à l'ébullition 4 gr. de sel double d'étain avec 100 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et fait passer un faible courant d'acide chlorhydrique sec pendant plusieurs heures; le chlorostannate de l'ester se dépose déjà partiellement à chaud; on concentre à petit volume, essore après refroidissement le produit jaune verdâtre, dissout dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau à 40° et précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat, contenant le chlorhydrate de l'ester, est additionné avec précaution de bicarbonate de sodium, qui précipite l'ester libre sous forme de flocons jaunes; il faut éviter soigneusement un excès d'alcali, qui provoque une oxydation rapide à l'air avec coloration vert intense. Poudre jaune, fondant à 164°, soluble à froid dans l'alcool et à chaud dans le benzène; la substance verdit à l'air et à la lumière par suite d'une oxydation superficielle.

6,784 mgr. subst. ont donné 0,647 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 710 mm.)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>    Calculé N 10,85%  
 Trouvé „ 10,71%

*Acide 4,6-dinitro-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique* (VII).

La substance a été préparée d'après *Cohn*<sup>1)</sup> en condensant l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque avec le p-aminophénol en présence d'acétate de sodium. Une analyse de contrôle a donné le résultat suivant:

6,836 mgr. subst. ont donné 0,819 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 721 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 13,17%  
 Trouvé „ 13,15%

*Ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique* (VIII).

La réduction de l'acide 4,6-dinitro-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique a été effectuée de la façon suivante: une solution de 7 gr. d'acide dinitré dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool est additionnée de 31 gr. de chlorure stanneux dissous dans 35 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute de l'étain métallique, chauffe à l'ébullition, dilue avec de l'eau et concentre fortement la solution; l'addition d'un volume égal d'acide chlorhydrique concentré provoque, après un certain temps, la précipitation d'une poudre jaune verdâtre: il s'agit du sel double d'étain de l'acide diaminé.

Pour l'estérification, on chauffe à l'ébullition 7 gr. de sel double d'étain avec 60 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et introduit pendant plusieurs heures un faible courant de gaz chlorhydrique. Le chlorostannate de l'ester se dépose partiellement déjà à chaud; on concentre à petit volume, essore après refroidissement, et dissout le produit jaune verdâtre dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau à 40°; on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré et neutralise le filtrat avec précaution par le bicarbonate de so-

<sup>1)</sup> M. 22, 385 (1901).



dium; l'ester précipite sous forme de flocons jaunes; comme dans le cas de l'ester monoaminé, un excès d'alcali entraîne l'oxydation du produit avec coloration vert intense. Rendement 40%.

Poudre jaune, fondant à 162°, facilement soluble dans l'alcool, plus difficilement dans le benzène, et s'oxydant superficiellement à l'air.

5,772 mgr. subst. ont donné 0,823 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 714 mm.)

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 15,38%

Trouvé „ 15,45%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

### Synthèses dans la classe des carbazines IV<sup>1)</sup>

par Henri Goldstein et Jean Vaymatchar<sup>2)</sup>.

(30. XII. 27.)

La méthode décrite précédemment en collaboration avec *Rodel*<sup>3)</sup> avait permis de réaliser la synthèse totale de quelques colorants carbaziniques et de prouver ainsi l'exactitude de leurs formules de constitution jusqu'alors hypothétiques. Poursuivant l'étude de cette méthode, nous décrivons dans la présente communication trois synthèses nouvelles, qui permettent d'établir d'une façon rigoureuse la constitution des colorants en question.

En traitant l'ester méthylique de l'acide 4,6,4'-triamino-diphénylamine-2-carbonique (I)<sup>4)</sup> par le bromure de phénylmagnésium, on obtient intermédiairement le dérivé correspondant de l'o-anilino-triphénylcarbinol, qui se transforme par cyclisation en 2,5,7-triamino-diphénylcarbazine (II)<sup>5)</sup>; cette dernière fournit par oxydation la 2,5-diamino-diphénylcarbazine (7) (III). Or, le colorant ainsi obtenu est identique au dérivé décrit précédemment par *Kehrmann, Goldstein et Tschudi*<sup>6)</sup>; la constitution admise par ces auteurs se trouve ainsi pleinement confirmée.

<sup>1)</sup> III<sup>e</sup> communication: Helv. **10**, 607 (1927).

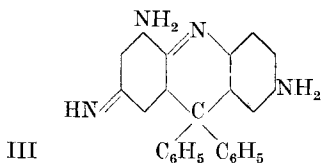
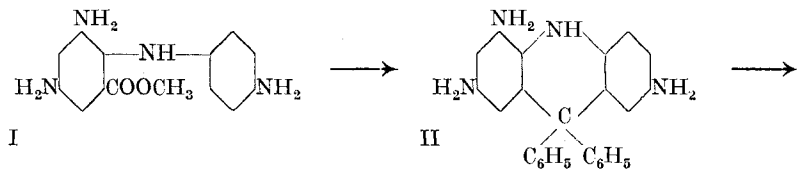
<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de *J. H. Vaymatchar*, „Nouvelles synthèses de colorants carbaziniques“.

<sup>3)</sup> Helv. **9**, 772 (1926).

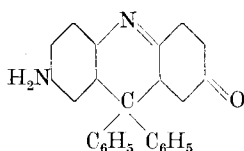
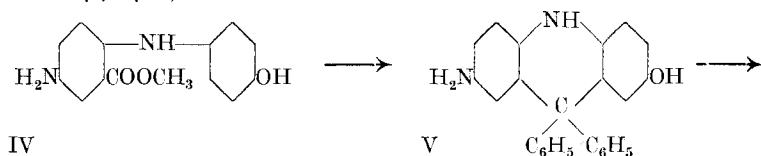
<sup>4)</sup> Pour la préparation des esters mentionnés dans le présent travail, voir la communication précédente.

<sup>5)</sup> Pour la numérotation des substituants, voir Helv. **2**, 385 (1919).

<sup>6)</sup> Helv. **2**, 390 (1919).

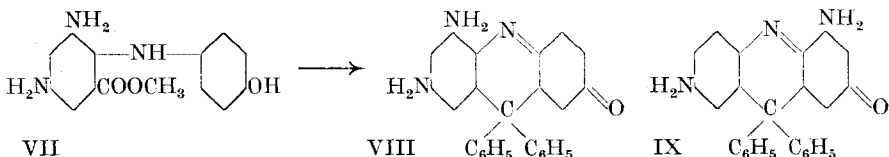


D'autre part, nous avons constaté que la nouvelle méthode de synthèse peut être appliquée aux dérivés amino-hydroxylés de l'acide phényl-anthranilique et permet d'obtenir par cette voie les dérivés correspondants de la diphenyl-carbazone. Ainsi, l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (IV) traité par le bromure de phénylmagnésium, fournit la 2-amino-7-oxy-diphényl-carbazine (V), se transformant par oxydation en 2-amino-diphényl-carbazone (7) (VI):



Cette amino-carbazone est identique au composé décrit précédemment par *Kehrmann* en collaboration avec *Tschui*<sup>1)</sup> et *Brunner*<sup>2)</sup>, ce qui confirme sa constitution.

D'une façon analogue, l'ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (VII) a été transformé en 2,4-diamino-diphényl-carbazone (7) (VIII):



Or, *Kehrmann* et *Tschui*<sup>3)</sup> ont déjà décrit une diamino-carbazone; la constitution de ce composé était incertaine, car la méthode de préparation (chauffage du colorant III avec un alcali et remplacement d'une

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 24 (1925).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 217 et 224 (1926).

<sup>3)</sup> Helv. **8**, 26 (1925).

fonction azotée par une fonction oxygénée) ne permettait pas de décider entre les formules 2,4-diamino (VIII) et 2,5-diamino (IX)<sup>1)</sup>. La constitution de notre diamino-carbazone, par contre, correspond sans aucune hésitation possible à la formule VIII, la méthode de synthèse permettant de prévoir la position des substituants d'une façon certaine; or, notre diamino-carbazone est totalement différente de celle de *Kehrmann* et *Tschui*; il en résulte que pour le dérivé décrit par ces auteurs la constitution 2,4 doit être rejetée et que seule la constitution 2,5 (formule IX) peut être prise en considération.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *2,5-Diamino-diphényl-carbazime* (III).

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 1,5 gr. de bromobenzène, 4 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, 0,3 gr. de magnésium et d'une trace d'iode; puis on dilue avec 4 cm<sup>3</sup> d'éther et introduit dans le tube à extraction une petite quantité d'ester méthylique de l'acide 4,6,4'-triamino-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, puis verse le mélange coloré en brun dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n); après concentration à petit volume et neutralisation presque complète par le bicarbonate de sodium, on oxyde à froid par le chlorure ferrique et précipite la matière colorante par le perchlorate de sodium. En délayant le perchlorate dans un peu d'alcool, alcalinisant par l'ammoniaque et extrayant par l'éther, on obtient une solution de 2,5-diamino-diphényl-carbazime, identique au produit correspondant de *Kehrmann*<sup>2)</sup>: la solution éthérée est orange sans fluorescence, et s'extrait facilement par l'acide acétique, même très dilué, en donnant un acétate violet; l'acide sulfurique concentré fournit une coloration jaune, virant au rose par addition d'eau.

##### *2-Amino-diphényl-carbazone* (VI).

La réaction a été effectuée dans l'appareil décrit plus haut; 0,2 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (IV) sont introduits peu à peu sous forme de solution éthérée dans la combinaison magnésienne, préparée préalablement au moyen de 3 gr. de bromobenzène, 4 cm<sup>3</sup> d'éther et 0,6 gr. de magnésium, puis diluée avec 8 cm<sup>3</sup> d'éther. Le mélange, contenant en suspension un

<sup>1)</sup> *Kehrmann* et *Brunner*, *Helv.* **9**, 219 (1926), remarquent expressément cette incertitude; elle provient du fait que, pour le colorant III, les constitutions 2,5 et 2,4 sont équivalentes.

<sup>2)</sup> *Helv.* **2**, 390 (1919).

précipité orange, est chauffé à l'ébullition pendant deux heures, puis versé dans 60 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n.). Après concentration à petit volume, on filtre à chaud pour éliminer un produit résineux; le chlorhydrate de la 2-amino-7-oxy-diphényl-carbazine (V), qui se dépose par refroidissement, est essoré, puis dissous dans l'alcool chaud; on oxyde à froid par le chlorure ferrique, alcalinise par l'ammoniaque et extrait par l'éther; en traitant la solution étherée par l'acide chlorhydrique gazeux, il se sépare une couche aqueuse fortement chlorhydrique contenant la matière colorante; on décante l'éther, dilue la solution chlorhydrique avec de l'eau et alcalinise par l'ammoniaque. La 2-amino-diphényl-carbazone ainsi obtenue est identique au composé décrit précédemment par *Kehrmann* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>: la substance se dissout en rouge dans l'éther, bleu dans l'alcool et violet dans la pyridine; les solutions dans l'éther et plus particulièrement dans la pyridine présentent une belle fluorescence rouge; l'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleue, virant au violet par dilution avec de l'eau: cette dernière solution se laisse extraire partiellement par l'éther par suite d'hydrolyse du monosel.

#### 2,4-Diamino-diphényl-carbazone (VIII).

Une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée à la façon ordinaire au moyen de 45 gr. de bromobenzène, 75 cm<sup>3</sup> d'éther, 8,5 gr. de magnésium et d'une trace d'iode, est additionnée de 125 cm<sup>3</sup> d'éther et le ballon la contenant est surmonté d'un appareil à extraction de *Soxhlet* contenant 3,8 gr. d'ester méthylique de l'acide 4,6-diamino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique (VII); la substance entre peu à peu en solution et s'écoule dans le ballon contenant le composé magnésien; après avoir chauffé à une vive ébullition pendant huit heures, on verse le mélange, contenant un précipité brun orange, sur de la glace additionnée de 60 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après concentration à petit volume, le dichlorhydrate de la 2,4-diamino-7-oxy-diphényl-carbazine se dépose partiellement par refroidissement; on dissout ce produit dans l'eau chaude et oxyde à froid par un excès de chlorure ferrique: la solution prend une coloration brun rouge et le chlorhydrate de la 2,4-diamino-diphényl-carbazone se dépose sous forme d'un précipité brun foncé; on complète la précipitation par addition de chlorure de sodium. Pour purifier le produit et mettre la base en liberté, on dissout le chlorhydrate dans une petite quantité d'alcool, alcalinise par l'ammoniaque, dilue avec de l'eau et extrait par l'éther; la solution étherée est extraite à son tour par l'acide acétique dilué; en traitant la solution acétique par un léger excès de carbonate de sodium chimiquement pur, on isole la base sous forme d'un précipité floconneux violet, se transformant rapidement en cristaux très fins à éclat métallique de bronze.

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 24 (1925); **9**, 217 et 224 (1926).

La substance séchée dans le vide à température ordinaire contient trois molécules d'eau:

6,079 mgr. subst. ont donné 0,535 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 714 mm.)

6,637 mgr. subst. ont perdu 0,840 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Calculé N	9,74	H <sub>2</sub> O	12,53%
	Trouvé „	9,90	„	12,66%

La détermination d'eau a été effectuée par chauffage à 120—125°; l'analyse de la substance anhydre a donné le résultat suivant:

5,615 mgr. subst. ont donné 0,565 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 710 mm.)

C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé N	11,14%
	Trouvé „	11,26%

Substance violette à reflets de bronze, fondant à 227°. La solution étherée est dichroïque: rouge violacé en couche épaisse, bleue en couche mince, et présente une belle fluorescence rouge; l'addition d'une petite quantité d'eau à la solution dans l'éther anhydre provoque un approfondissement de la nuance; l'acide acétique dilué extrait complètement la base avec formation d'un monosel orange. L'alcool fournit une solution bleue, verdâtre en couche mince, virant à l'orange sous l'action d'une petite quantité d'acide. La solution benzénique est rouge en couche épaisse, violet rougeâtre en couche mince, avec fluorescence rouge. La solution dans la pyridine est bleue, verdâtre en couche mince. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration vert franc, virant successivement au bleu, violet, rouge et finalement à l'orange par dilution progressive avec de l'eau.

Soumise parallèlement à l'action des mêmes dissolvants et réactifs, la diamino-carbazone de *Kehrmann*<sup>1)</sup> se comporta d'une façon totalement différente; en effet, la solution étherée de ce composé est orange, dépourvue de fluorescence, et ne se laisse pas extraire par l'acide acétique dilué; la solution alcoolique est violet rougeâtre et vire au bleu sous l'action des acides; la substance se dissout avec une nuance jaune orange dans le benzène, rouge rubis dans la pyridine et bleu franc dans l'acide sulfurique concentré; point de fusion: 277—278°. Ces réactions permettent de conclure que la diamino-carbazone de *Kehrmann* ne correspond pas à la constitution 2,4 et qu'il s'agit par conséquent du dérivé 2,5 (voir la partie théorique).

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 26 (1925); **9**, 219 et 225 (1926).

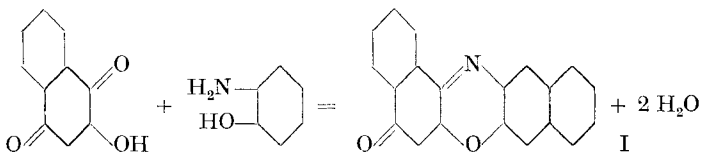
### Recherches sur les azoxines IV<sup>1)</sup>

par **Henri Goldstein** et **Alfred Warnéry**<sup>2)</sup>.

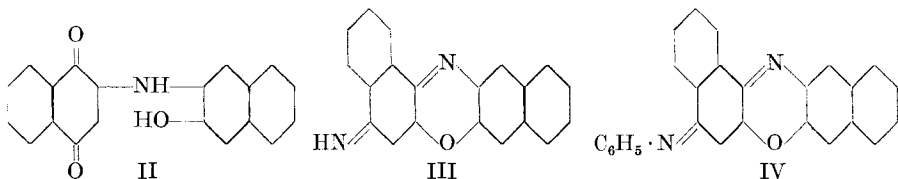
(30. XII. 27.)

Dans une précédente communication<sup>3)</sup>, nous avons décrit quelques dérivés monosubstitués des dinaphtazoxines, obtenus par condensation des 1,2- et 2,1-amino-naphtols avec des quinones de la série naphthalénique. Afin de compléter cette étude, nous avons appliqué ces réactions au 2,3-amino-naphtol.

En condensant l'oxy-naphtoquinone avec le 2-amino-3-naphtol, on obtient la lin, ang-dinaphtazoxone (I):



Il se forme simultanément une certaine quantité de (3'-oxy-2'-naphtyl)-amino-2-naphtoquinone-1,4 (II).



En remplaçant dans cette réaction l'oxy-naphtoquinone par l'oxy-naphtoquinonimine (ou amino- $\beta$ -naphtoquinone), on obtient la lin, ang-dinaphtoxazine (III); de même, l'oxy-naphtoquinone-phénylimine (ou anilino- $\beta$ -naphtoquinone) fournit la N-phényl-dinaphtoxazine (IV).

Les nuances des colorants de cette série sont en général moins profondes que celles des produits correspondants dérivant des 1,2- et 2,1-amino-naphtols.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le 2-amino-3-naphtol a été préparé soit d'après *Friedländer* et *Zakrzewski*<sup>4)</sup>, soit d'après *Fries*<sup>5)</sup>; au laboratoire, la seconde méthode est de beaucoup préférable.

<sup>1)</sup> III<sup>e</sup> communication: *Helv.* **9**, 959 (1926).

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de *A. Warnéry*, Lausanne 1928.

<sup>3)</sup> *Helv.* **9**, 776 (1926).

<sup>4)</sup> *B.* **27**, 763 (1894).

<sup>5)</sup> *B.* **58**, 2850 (1925).

*lin, ang-Dinaphtazoxone (I).*

On chauffe pendant sept heures à l'ébullition 0,5 gr. de 2-amino-3-naphtol, 0,55 gr. d'oxy-naphtoquinone et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool; le produit de la réaction se dépose partiellement déjà à chaud. On dilue avec un grand volume d'eau, ajoute un excès de soude caustique afin de dissoudre le produit secondaire II et recueille l'oxone par filtration. On purifie par dissolution dans une grande quantité de benzène, lavage de la solution benzénique avec de la soude diluée et concentration à petit volume; la dinaphtazoxone cristallise par refroidissement. Le rendement est faible, mais ne s'améliore pas sensiblement en remplaçant l'aminonaphtol libre par son chlorhydrate.

Fines aiguilles oranges, fondant à 276—277°, difficilement solubles dans l'alcool, plus facilement dans le benzène avec une nuance jaune et dans l'acide acétique glacial avec une nuance orange. La solution alcoolique additionnée d'acide chlorhydrique concentré fournit un sel orange, facilement hydrolysé par dilution avec de l'eau. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une intense coloration bleue; par addition d'eau, la solution vire au rouge, puis se décolore avec formation d'un précipité jaune orange.

8,406 mgr. subst. ont donné 0,383 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 716 mm.)

C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	Calculé N 4,72%
Trouvé „	4,98%

*(3'-Oxy-2'-naphtyl)-amino-2-naphtoquinone-1,4 (II).*

Cette substance se forme en quantité importante dans la réaction précédente; grâce à la présence d'un hydroxyle phénolique, elle se dissout facilement dans la soude diluée et peut ainsi être séparée de la dinaphtazoxone insoluble; en acidifiant la solution alcaline, on récupère le produit sous forme d'un volumineux précipité rouge brunâtre, qu'on recristallise dans l'alcool.

Cristaux rougeâtres très foncés, fondant à 205°, facilement solubles dans l'acide acétique glacial avec une nuance rouge orange, plus difficilement dans l'alcool avec la même nuance et dans le benzène avec une nuance orange. La solution alcoolique additionnée d'un peu de soude caustique fournit une coloration violette; la solution benzénique s'extrait complètement par la soude diluée: cette dernière se colore en orange. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration bleu violacé; par addition d'eau, la solution vire au rouge brun, puis se décolore avec formation d'un précipité brun rouge.

9,635 mgr. subst. ont donné 0,402 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 715 mm.)

C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N	Calculé N 4,44%
Trouvé „	4,56%

*lin, ang-Dinaphtoxazime (III).*

On chauffe pendant une heure et demie à l'ébullition 0,6 gr. de chlorhydrate de 2-amino-3-naphtol, 0,5 gr. de 2-oxy-1,4-naphtoquinon-

imine (ou amino- $\beta$ -naphtoquinone) et 12 cm<sup>3</sup> d'alcool; le mélange, intensément coloré en rouge-brun, est dilué avec un grand volume d'eau, alcalinisé par la soude caustique et extrait par le benzène. En traitant la solution benzénique à plusieurs reprises par l'acide acétique dilué (2-n.), on obtient une solution d'acétate, d'où l'on précipite la base par alcalinisation avec l'ammoniaque; on recristallise dans l'alcool.

La dinaphtoxazime est un produit brun orange, qui se ramollit et se carbonise vers 238—240°. Elle se dissout dans l'alcool avec une nuance jaune orange, virant à l'orange intense par addition d'acide chlorhydrique. Avec l'acide acétique glacial, on obtient une solution d'acétate orange; après dilution avec de l'eau, la base est extraite partiellement par le benzène, par suite d'hydrolyse; la solution benzénique est jaune. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration violet rougeâtre, virant au rouge puis à l'orange par dilution; un excès d'eau précipite le sulfate orange.

8,213 mgr. subst. ont donné 0,737 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 715 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>    Calculé N 9,46%

                  Trouvé „ 9,77%

*Acétyl-lin, ang-dinaphtoxazime.*

La dinaphtoxazime III se transforme facilement en dérivé acétylé par ébullition avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium; la nuance rouge de la solution vire après quelques instants à l'orange; on détruit l'excès d'anhydride et précipite la substance par addition d'eau, puis recristallise dans un mélange d'alcool et de benzène.

Produit jaune d'or, fondant à 238°, soluble dans l'alcool et le benzène avec une nuance jaune. La solution alcoolique additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique vire au rouge; la solution benzénique s'extrait partiellement par l'acide chlorhydrique dilué (nuance violet rougeâtre). Avec l'acide acétique glacial, on obtient une solution orange; après dilution avec de l'eau, la base est complètement extraite par le benzène (hydrolyse). L'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleu légèrement verdâtre, virant au rouge par addition d'eau; en chauffant légèrement la solution dans l'acide sulfurique concentré, la nuance vire au violet rougeâtre (nuance du dérivé non acétylé), par suite de la saponification du groupe acétyle.

9,640 mgr. subst. ont donné 0,762 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 715 mm.)

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>    Calculé N 8,28%

                  Trouvé „ 8,60%

*N-Phényl-lin, ang-dinaphtoxazime (IV).*

On chauffe pendant une heure et demie à l'ébullition 0,4 gr. de chlorhydrate de 2-amino-3-naphtol, 0,5 gr de 2-oxy-1,4-naphtoquinone-4-phénylimine (ou anilino- $\beta$ -naphtoquinone) et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool; le mélange, d'une intense couleur rouge brunâtre, est dilué avec un grand



volume d'eau, alcalinisé par la soude caustique et extrait par le benzène. La solution benzénique, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est agitée énergiquement avec de l'acide chlorhydrique à 20%, qui provoque la cristallisation du chlorhydrate de la matière colorante; onessore, met la base en liberté en traitant la substance par l'ammoniaque très diluée en chauffant au bain-marie, et recristallise dans un mélange d'alcool et de benzène.

Petits cristaux brun-rouge, fondant à 257°, solubles dans l'alcool avec une nuance orange virant au rouge par addition d'un peu d'acide chlorhydrique; la solution benzénique orange n'est extraite que très partiellement par l'acide chlorhydrique 2-n. et complètement par l'acide chlorhydrique à 20%. L'acide acétique glacial fournit une solution rouge. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration violet bleuâtre; par addition d'eau, la solution vire au rouge, puis se décolore avec formation d'un précipité de sulfate brun-rouge; en traitant par le benzène, la base s'extrait complètement (hydrolyse).

4,946 mgr. subst. ont donné 0,355 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 711 mm.)

C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	Calculé N 7,53%
	Trouvé „ 7,82%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

### Höhere Terpenverbindungen XXXIII<sup>1)</sup>

#### Über die Sesquiterpenverbindungen des Kamillenöls und des Schafgarbenöls

von L. Ruzicka und E. A. Rudolph.

(31. XII. 27.)

Die Tatsache, dass im Kamillenöl und Schafgarbenöl reichliche Mengen desselben Azulens (von uns Chamazulen genannt) enthalten sind<sup>2)</sup>, veranlasste uns zu prüfen, ob bei der Dehydrierung der farblosen Sesquiterpenverbindungen dieser beiden Öle mit Schwefel etwa wieder ein Azulen gebildet wird. Wenn nämlich die farblosen Sesquiterpenverbindungen das gleiche Kohlenstoffgerüst enthielten wie das Chamazulen, so wäre dessen Entstehung bei der Dehydrierung nicht ausgeschlossen gewesen, da ja auch die Hydrierungsprodukte des Chamazulens, die etwa die gleiche Zusammensetzung wie Sesquiterpene besitzen, bei der Dehydrierung mit Schwefel ziemlich glatte Bildung von Chamazulen zeigen<sup>2)</sup>. Wir fanden nun bei der Dehydrierung der verschiedenen Sesquiterpenverbindungen der beiden Öle wohl in den

<sup>1)</sup> XXXII. Mitt. erscheint etwa gleichzeitig in *Liebig's Annalen*.

<sup>2)</sup> Vergl. unsere frühere Mitteilung über die Azulene, *Helv.* **9**, 118 (1926).

meisten Fällen Cadalin als Dehydrierungsprodukt, aber eine nennenswerte Blaufärbung trat nirgends auf<sup>1)</sup>. *Ruhemann* und *Levy*<sup>2)</sup> beobachteten dagegen beim Dehydrieren einiger Sesquiterpenfraktionen des Kamillenöls mit konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid intensive Blaufärbungen, ohne aber die Träger der Farbe isoliert zu haben.

Es ist von Interesse, in diesem Zusammenhange die Frage der Gewinnung des Azulens aus der Pflanze zu berühren. *Ruhemann* und *Levy*<sup>3)</sup> beobachteten nämlich, dass bei der Extraktion von Kamillenblüten mit Petroläther nur in kleiner Menge ein fast farbloses, jedenfalls aber nicht blau gefärbtes Öl erhalten wird. Das bekannte tiefblaue Kamillenöl geht erst bei der nachträglichen Destillation der extrahierten Blüten mit Wasserdampf über<sup>4)</sup>. *Ruhemann* und *Levy* knüpfen an diese Beobachtung die Folgerung, dass das Azulen bei der Destillation mit Wasserdampf durch dabei stattfindende fermentative Dehydrierung der Sesquiterpene entstehe. In den experimentellen Angaben von *Ruhemann* und *Levy* kann jedoch keine Stütze für diese Annahme gefunden werden. Die beiden Forscher erhielten nämlich bei der Extraktion der Kamillenblüten nur Spuren eines Öls. Man ersieht also daraus, dass auch die farblosen Sesquiterpenverbindungen, oder doch wenigstens die Hauptmenge derselben, erst bei der Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden. Es ist demnach in Erwägung zu ziehen, dass sowohl das Azulen wie auch die farblosen Sesquiterpenverbindungen in den Kamillenblüten in einer Form enthalten sind, die durch Petroläther nicht ausgezogen werden kann.

Im folgenden sei eine kurze Übersicht gegeben über die Resultate der Untersuchung der Sesquiterpenverbindungen des Kamillen- und des Schafgarbenöls, sowie über die sich in der Literatur darüber vorfindenden älteren Angaben.

Kamillenöl (*Matricaria Chamomilla*). Nach *Ruhemann* und *Levy* besteht die Hauptmenge der Sesquiterpene dieses Öls aus einem monocyclischen Kohlenwasserstoff, dem geringe Mengen eines bicyclischen, etwas höhersiedenden Isomeren beigemischt sind. Das monocyclische Sesquiterpen lieferte ein krystallisiertes Trichlorhydrat und gibt bei der katalytischen Dehydrierung mit Nickel kein pikratbildendes Produkt. Wir fanden, dass das Kamillenöl zu etwa 10% aus Sesquiterpenen besteht. Sowohl eine höher- wie eine tiefersiedende Fraktion derselben lieferte uns genau gleiche Daten, die auf ein monocyclisches Sesquiterpen stimmen. Bei der Beurteilung der Resultate muss man

<sup>1)</sup> Im Zusammenhang mit der kürzlich erschienenen Untersuchung des Kamillenöls von *Ruhemann* und *Levy* (s. die nächste Anm.) sei erwähnt, dass der experimentelle Teil dieser Arbeit der 1925 erschienenen Diss. von *E. A. Rudolph*, Zürich E. T. H., entnommen ist.

<sup>2)</sup> B. **60**, 2459 (1927).

<sup>3)</sup> l. c. 2464.

<sup>4)</sup> Die angegebene Ausbeute von 2% kann wohl nicht richtig sein, da diese nach den älteren Angaben nur 0,2—0,38% beträgt (*Gildemeister*, Äther. Öle, III. 665 (1916)).

berücksichtigen, dass sowohl *Ruhemann* und *Levy* wie auch wir ein Kamillenöl untersucht hatten, dem vorher das Azulen durch Behandlung mit einer starken Säure entzogen wurde. Wir schüttelten die Petrolätherlösung des Kamillenöls unter starker Kühlung wenige Minuten mit 85-proz. Phosphorsäure, während *Ruhemann* und *Levy* 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit gesättigter Ferrocyanwasserstoffsäure digerierten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Sesquiterpenverbindungen dabei eine gewisse Veränderung hätten erleiden können, so dass z. B. ein Teil des monocyclischen Sesquiterpens in ein bicyclisches Isomeres übergegangen wäre. Und dass das monocyclische Sesquiterpen Neigung besitzt, ein bicyclisches Ringsystem zu bilden, folgt aus dem Verhalten bei der Dehydrierung mit Schwefel, wobei wir reichliche Mengen von Cadalin erhielten.

*Ruhemann* und *Levy* erwähnen ferner, dass aus dem Anteil des Kamillenöls, der dem Siedepunkt nach Sesquiterpenalkohole hätte enthalten können, weder durch Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid, noch durch gebrochene Destillation ein Produkt zu erhalten war, dessen Analysenwerte mit den für einen Sesquiterpenalkohol berechneten Daten übereingestimmt hätten. Dagegen erhielten sie daraus bei der Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat ein Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ . Wir fanden, dass man aus der etwa 20% betragenden Sesquiterpenalkohol-Fraktion mit Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung wohl geringe Mengen eines tricyclischen (primären oder sekundären) Alkohols  $C_{15}H_{26}O$  herausholen kann. Bei energischerer Einwirkung von Phtalsäure-anhydrid werden dann tatsächlich geringe Mengen eines Öls erhalten, dessen Analysenwerte sich nicht denen eines Sesquiterpenalkohols nähern. Die Anteile schliesslich, die keine Phtalestersäure gaben, bestehen aus einem Sesquiterpen, entstanden aus den Alkoholen durch Wasserabspaltung bei dem Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid, und einem Gemisch von tertiären, in der Hauptsache bicyclischen Sesquiterpenalkoholen  $C_{15}H_{24}O$  oder  $C_{15}H_{26}O$ . Sowohl die letzteren, wie auch das Sesquiterpen geben bei der Dehydrierung mit Schwefel Cadalin.

Schafgarbenöl (*Achillea millefolium*). Von älteren Literaturangaben über die Sesquiterpenverbindungen dieses Öles ist nur der durch *Kremers*<sup>1)</sup> geführte Nachweis des Caryophyllens zu erwähnen. Bei der Dehydrierung der Sesquiterpenfraktion, die nicht sauerstofffrei zu erhalten war, mit Schwefel bildet sich Cadalin, was auf die Anwesenheit eines Sesquiterpens vom Cadinen-typus hinweist. Auch die Sesquiterpenalkohole bestehen aus einem Gemische, dessen einzelne Komponenten nicht in reiner Form erhalten wurden. Mit Phtalsäure-anhydrid setzt sich ein Gemisch wohl grösstenteils bicyclischer, primärer oder sekundärer, Alkohole um, während der tertiäre Anteil bei dieser Behandlung hauptsächlich Wasser abspaltet und ein Sesquiterpengemisch liefert. Sowohl letzteres wie auch der unverändert

<sup>1)</sup> Am. Soc. 45, 717 (1923).

gebliebene Teil der tertiären Alkohole und die aus der Phtalestersäure abgeschiedenen Alkohole geben bei der Dehydrierung mit Schwefel reichlich Cadalin.

### Experimenteller Teil.

#### Die Sesquiterpene des Kamillenöls.

200 g deutschen Kamillenöls, das von der Firma *Schimmel & Co.*<sup>1)</sup> bezogen war und woraus wir seinerzeit<sup>2)</sup> durch Behandlung mit Phosphorsäure das Chamazulen entfernt hatten, wurden fraktioniert destilliert und die erhaltenen 20 g vom Sdp. 110—140° (11 mm) einigemal über Natrium destilliert und schliesslich in folgende Fraktionen zerlegt (bei 12 mm): 1) 105—118°, 1,5 g; 2) 118—119°, 1,3 g; 3) 119—121°, 3,5 g; 4) 121—123°, 7,0 g; 5) 123—125°, 1,0 g; 6) 125—130°, 1,8 g.

Zur Orientierung wurden zwei Fraktionen genauer untersucht.

*Fraktion 3)* 0,0940 g Subst. gaben 0,3042 g CO<sub>2</sub> und 0,0985 g H<sub>2</sub>O

0,1035 g Subst. gaben 0,3345 g CO<sub>2</sub> und 0,1078 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 88,32; 88,16 „ 11,72; 11,65%

$d_4^{18} = 0,8766$ ,  $n_D^{18} = 1,4948$ ,  $M_D$  ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>  $\bar{v}_3 = 67,87$ , gef. = 67,90.

*Fraktion 5)* 0,0871 g Subst. gaben 0,2812 g CO<sub>2</sub> und 0,0918 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 88,10 „ 11,71%

$d_4^{18} = 0,8770$ ,  $n_D^{19} = 1,4941$ ;  $M_D$  ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>  $\bar{v}_3 = 67,87$ , gef. = 67,78,  $a_D = + 3,6^\circ$ .

Der Kohlenwasserstoff ist also sicher in der Hauptsache monocyclisch.

Chlorhydrat des monocyclischen Sesquiterpens. Die oben gewonnenen Fraktionen der Sesquiterpene wurden separat im 10-fachen Volumen Äther gelöst und mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen im Eiskeller wurde der Äther abgesaugt und der dickflüssige, dunkel gefärbte Rückstand zur Krystallisation stehen gelassen. Nach mehreren Wochen waren aus allen Fraktionen Krystalle abgeschieden, die nach Schmelzpunkt anscheinend identisch waren. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird 1 g des bei 55° schmelzenden Chlorhydrats erhalten.

3,595 mg Subst. gaben 7,396 mg CO<sub>2</sub> und 2,959 mg H<sub>2</sub>O

3,924 mg Subst. gaben 8,112 mg CO<sub>2</sub> und 3,163 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 57,42 H 8,61%

Gef. „ 56,10; 56,37 „ 9,21; 9,02%

Das Chlorhydrat scheint also nicht einheitlich zu sein. *Ruhemann* und *Levy* fanden auch bei der Analyse eines allerdings 10° tiefer schmelzenden Präparats des Chlorhydrats 1% Chlor zu wenig für ein Trichlorhydrat.

<sup>1)</sup> *Ruhemann* und *Levy* arbeiteten mit einem Produkt aus der gleichen Quelle.

<sup>2)</sup> *Helv.* **9**, 132 (1926).

Dehydrierung. Aus den flüssigen Anteilen des Chlorhydrats wurde durch zweitägiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge der Kohlenwasserstoff regeneriert. Man erhielt schliesslich bei der Destillation bei 11 mm folgende 2 chlorfreie Fraktionen: 119—130°, 6,8 g und 130—140°, 5,3 g. Diese wurden in der üblichen Weise mit Schwefel dehydriert und lieferten in etwa gleicher Ausbeute Pikrate, woraus nach dem Regenerieren 1,7 g destilliertes Cadalin erhalten wurde, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats (115° bezw. 138—140°) identifiziert wurde. Da leider versäumt wurde, die Konstanten des regenerierten Kohlenwasserstoffgemisches zu bestimmen, so bleibt es vorläufig ungewiss, ob das bicyclische System erst bei der Behandlung mit Schwefel entstanden ist oder ob schon bei der Chlorhydratherstellung teilweise Cyclisation stattgefunden hatte. Jedenfalls scheint es uns wenig wahrscheinlich, dass im ursprünglichen Sesquiterpengemisch so viel bicyclischer Anteile anwesend gewesen wären, dass man die erhaltene Ausbeute an Cadalin daraus erklären könnte.

*Die Sesquiterpenalkohole des Kamillenöls.*

Die von 140 bis 170° (11 mm) siedenden Anteile von 200 g Kamillenöl wurden zur Verseifung etwa vorhandener Ester einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man so 36 g eines bei 145—165° (12 mm) siedenden Gemisches.

Dasselbe wurde im doppelten Volumen Benzol gelöst und 24 Stunden mit Phtalsäure-anhydrid gekocht. Nach der Aufarbeitung und Verseifung der Phtalestersäure erhielt man 2,1 g eines bei 150—160° (15 mm) siedenden, sehr dickflüssigen und stark lichtbrechenden, farblosen Öls, das aus einem oder mehreren primären oder sekundären Alkoholen besteht.

0,1197 g Subst. gaben 0,3569 g CO<sub>2</sub> und 0,1216 g H<sub>2</sub>O

0,1039 g Subst. gaben 0,3094 g CO<sub>2</sub> und 0,1050 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O Ber. C 81,08 H 11,71%

Gef. „ 81,35; 81,25 „ 11,36; 11,31%

$d_4^{19} = 0,9947$ ,  $n_D^{19} = 1,5024$ ;  $M_D$  ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O = 66,39, gef. = 65,83.

Bei der Ddehydrierung dieses Alkohols mit 3 Atomen Schwefel konnte keine Spur eines Pikrats erhalten werden. Dieses Resultat steht mit dem Ergebnis der Molekularrefraktion im Einklang, die auf einen mindestens in der Hauptsache tricyclischen Alkohol hindeutet.

Die in Benzollösung mit Phtalsäure-anhydrid nicht reagierenden Anteile des Alkoholgemisches wurden dann mit diesem Reagens 12 Stunden ohne Lösungsmittel auf 130° erhitzt. Bei der Verseifung der jetzt gebildeten Phtalestersäure wurden 3 g eines fast ganz bei 162 bis 165° (12 mm) siedenden, ziemlich dickflüssigen, schwach bläulichen Öls erhalten. Da dessen Analysenwerte (ca. 76,7% C und ca. 11,1% H<sup>1)</sup>)

<sup>1)</sup> Vergl. die genauen Zahlen in der Diss. *Rudolph*, 50.

stark von der Zusammensetzung eines Sesquiterpenalkohols abweichen, muss es dahingestellt bleiben, ob hier ein Gemisch vorliegt. Bei der Dehydrierung mit Schwefel wurde kein Pikrat erhalten. Die Daten waren:

$$d_4^{20} = 0,9979, n_D^{20} = 1,5024.$$

Nachdem der Rest des Ausgangsproduktes, der mit Phtalsäure-anhydrid nicht reagierte, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge vom beigemengten Phtalsäure-anhydrid befreit war, wurden die so erhaltenen 14 g einer fraktionierten Destillation bei 12 mm unterworfen. Man erhielt so je 6 g eines bei 125—140° und eines bei 140 bis 165° siedenden Öls.

Der letztere Anteil zeigte bei noch zweimaliger sorgfältiger Fraktionierung keine Anreicherung bei engeren Temperaturgrenzen. Es wurde daher die Hauptfraktion vom Sdp. 150—160° (11 mm) untersucht:

0,1838 g Subst.	gaben	0,5399 g CO <sub>2</sub>	und	0,1784 g H <sub>2</sub> O
0,2212 g Subst.	gaben	0,6601 g CO <sub>2</sub>	und	0,2132 g H <sub>2</sub> O
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Ber. C	81,75		H 10,99%
C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	„ „	81,08		„ 11,71%
	Gef. „	81,13; 81,42		„ 10,86; 10,78%

$d_4^{14} = 0,9643, n_D^{14} = 1,4980; M_D \text{ ber. f. } C_{15}H_{24}O [\bar{1}] = 65,92;$

$M_D \text{ ber. f. } C_{15}H_{24}O [\bar{2}] = 67,65; \text{ gef.} = 66,79.$

Es liegt hier zweifellos ein Sesquiterpenalkoholgemisch vor. Der Molekularrefraktion nach ist das Produkt in der Hauptmenge sicher bicyclisch. Bei der Dehydrierung von 2,5 g mit 2 Atomen Schwefel wurden schliesslich 0,3 g Cadalin-pikrat erhalten (Smp. und Mischprobe).

Auch die oben erwähnte, bei 125—140° (12 mm) siedende Fraktion, die aus den Sesquiterpenen besteht, welche durch Wasserabspaltung beim Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid aus den tertiären Sesquiterpenalkoholen gebildet waren, wurde mit Schwefel dehydriert. Beim Erhitzen von 6 g derselben mit 3 Atomen Schwefel wurde nach der üblichen Aufarbeitung 0,5 g Cadalin-pikrat gewonnen (Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats).

#### *Die Sesquiterpene des Schafgarbenöls.*

Die bei 110—170° (11 mm) siedenden Anteile des Schafgarbenöls, denen seinerzeit<sup>1)</sup> das Azulen durch die Behandlung mit Phosphorsäure entzogen war und die man nachher kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge kochte, wurden in folgende 3 Fraktionen (11 mm) zerlegt: 1) 110—140°, ca.  $\frac{2}{3}$ ; 2) eine ganz geringe Zwischenfraktion und 3) 150—170°, ca.  $\frac{1}{3}$ .

<sup>1)</sup> Helv. 9, 131 (1926).

Die Fraktion 1 gab bei wiederholter Destillation über Natrium schliesslich ein in der Hauptsache bei 117—127° (11 mm) siedendes, ziemlich dünnflüssiges Öl. Von zwei verschiedenen Anteilen desselben wurden die Zusammensetzung<sup>1)</sup> und die Daten bestimmt:

- a) Sdp. 115—116° (11 mm),  $d_4^{18} = 0,9266$ ,  $n_D^{12} = 1,4972$   
 83,5% C, 11,5% H, 5,4% O
- b) Sdp. 124—125° (11 mm),  $d_4^{18} = 0,9147$ ,  $n_D^{12} = 1,5058$   
 86,7% C, 11,5% H, 1,8% O

Es liegt hier anscheinend ein Sesquiterpen (bezw. ein Gemisch solcher) vor, dem noch ein mit Natrium schwer reagierender sauerstoffhaltiger Körper beigemischt ist. Es gelang nicht, daraus ein krystallisiertes Chlorhydrat zu gewinnen. Daher wurde aus den erhaltenen flüssigen Chlorhydraten durch zweitägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge der Kohlenwasserstoff regeneriert, und dann mit Schwefel dehydriert. Aus 48 g der bei 116—130° (11 mm) siedenden Fraktion wurden beim Dehydrieren mit 3 Atomen Schwefel schliesslich 17 g rohes Cadalin-pikrat erhalten und aus 13 g der bei 130—140° (11 mm) siedenden Fraktion 5 g des gleichen Pikrats. Beide Pikratpräparate wurden durch Umkrystallisieren gereinigt und durch Mischproben identifiziert. Auch aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoffgemisch, das nicht mit Chlorwasserstoff behandelt war, entsteht bei der Schwefeldehydrierung in reichlicher Menge Cadalin.

#### *Die Sesquiterpenalkohole des Schafgarbenöls.*

Die bei 150—170° (11 mm) siedende, oben erwähnte 3. Fraktion des Schafgarbenöls, der das Azulen entzogen war und die mit Alkali gekocht wurde, besteht aus einem ziemlich dickflüssigen Gemisch verschiedener Sesquiterpenalkohole, die nach der Phtalestermethode getrennt wurden.

77 g der Fraktion wurden mit Phtalsäure-anhydrid in Benzol-lösung 16 Stunden gekocht und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhielt dabei durch Verseifung der entstandenen Phtal-estersäure 18,5 g eines Sesquiterpenalkoholgemisches, das vielleicht aus primären Alkoholen besteht. Nach zweimaliger Destillation wurde ein bei 155° (11 mm) siedender Anteil der Hauptmenge näher untersucht.

0,1672 g Subst.	gaben 0,4993 g CO <sub>2</sub> und 0,1701 g H <sub>2</sub> O	
0,1620 g Subst.	gaben 0,4842 g CO <sub>2</sub> und 0,1648 g H <sub>2</sub> O	
C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Ber. C 81,18	H 11,71%
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Ber. „ 81,75	„ 10,99%
	Gef. „ 81,49; 81,55	„ 11,38; 11,38%

$$d_4^{13} = 0,9676, n_D^{13} = 1,5041; M_D \text{ ber. f. } C_{15}H_{24}O \overline{\text{II}} = 67,66, \text{ gef.} = 67,33;$$

$$M_D \text{ ber. f. } C_{15}H_{26}O \overline{\text{I}} = 68,12, \text{ gef.} = 68,01.$$

<sup>1)</sup> Vergl. die genauen Zahlenwerte in der Diss. *Rudolph*, 52.

Es liegt hier also anscheinend ein Gemisch wohl grösstenteils bicyclischer Alkohole vor, vielleicht von den beiden angegebenen Formeln. Dieses Gemisch wurde zur Wasserabspaltung einige Stunden mit 85-proz. Ameisensäure zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhält man  $\frac{1}{3}$  als Kohlenwasserstoffe, und der Rest besteht zu etwa gleichen Teilen aus Alkoholen und einem nicht destillierbaren Rückstand. Der Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation über Natrium gereinigt, wonach er bei 120—125° (11 mm) destilliert.

0,1425 g Subst. gaben 0,4546 g CO<sub>2</sub> und 0,1493 g H<sub>2</sub>O

0,1479 g Subst. gaben 0,4724 g CO<sub>2</sub> und 0,1540 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 88,06; 88,14 „ 11,72; 11,65%

$d_4^{14} = 0,9366$ ,  $n_D^{14} = 1,5045$ ,  $M_D$  ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>| $\bar{I}$  = 64,40, gef. = 64,47.

Sowohl die bei der Behandlung mit Ameisensäure entstandenen Kohlenwasserstoffe wie auch die Alkohole wurden mit Schwefel dehydriert, wobei in beiden Fällen reichlich Cadalin-pikrat erhalten werden konnte (Schmelzpunkt und Mischprobe). Die Molekularrefraktion der analysierten Kohlenwasserstoff-Fraktion stimmt zwar auf einen tricyclischen Kohlenwasserstoff, und besitzt die gleichen Daten wie gewisse tricyclische Sesquiterpene (z. B. Cedren oder Cloven). Es ist möglich, dass hier aus dem bicyclischen Ausgangsalkohol bei der Ameisensäurebehandlung ein tricyclischer Kohlenwasserstoff entstanden ist, analog dem Übergang von Caryophyllen in Cloven. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass dem ursprünglichen Alkoholgemisch ein tricyclischer Alkohol beigemischt hätte sein können, der gegen Ameisensäure relativ beständiger wäre als die bicyclischen Alkohole. Bemerkenswert ist jedenfalls die Cadalinbildung aus dem in der Hauptsache tricyclischen Sesquiterpen. Man kann daraus aber vorläufig noch nicht die Folgerung ziehen, dass das Cadalin tatsächlich aus dem tricyclischen Kohlenwasserstoff durch Ringsprengung entstanden sei, es ist immerhin möglich, dass es einem in geringerer Menge beigemischten bicyclischen Sesquiterpen seine Entstehung verdankt.

Diejenigen Anteile (= 41 g) der ursprünglichen Sesquiterpenalkohole, die beim Kochen in Benzol mit Phtalsäure-anhydrid nicht reagierten, wurden mit dem gleichen Reagens 48 Stunden auf 130° erhitzt. Aus der dabei gebildeten Phtalestersäure konnten jedoch nur 1,5 g eines bei 145—165° (11 mm) siedenden Alkoholgemisches erhalten werden. Bei der Dehydrierung desselben mit Schwefel wurde nur in Spuren ein Pikrat gewonnen, dessen Menge für eine Identifizierung nicht ausreichend war. Der Rest der Sesquiterpenalkohole, die keine Phtalestersäure geben, war nach obiger energischer Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid fast vollständig in Kohlenwasserstoffe übergegangen. Es sotten nämlich 23 g des Umsetzungsproduktes unter 140° (11 mm) und nur 5 g bei 150—170° (11 mm), neben einer geringen



Zwischenfraktion und einem Destillationsrückstand. Die Kohlenwasserstoffe wurden direkt mit 3 Atomen Schwefel dehydriert, wobei man Cadalinpikrat erhielt.

Von den bei der Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid nicht angegriffenen Alkoholen, die wohl tertiärer Natur sind, wurde die bei 160—165° (11 mm) siedende Hauptfraktion näher untersucht.

0,1368 g Subst. gaben 0,4146 g CO<sub>2</sub> und 0,1326 g H<sub>2</sub>O

0,1300 g Subst. gaben 0,3946 g CO<sub>2</sub> und 0,1307 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O Ber. C 81,75 H 10,99%

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O „ „ 82,53 „ 10,13%

Gef. „ 82,68; 82,83 „ 10,85; 11,25%

$d_4^{19} = 0,9710$ ,  $n_D^{19} = 1,5075$  M<sub>D</sub> ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O  $\bar{3} = 67,19$ , gef. = 66,60

M<sub>D</sub> ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O  $\bar{2} = 67,66$ , gef. = 67,48.

Es liegt hier jedenfalls ein Gemisch von in der Hauptsache bicyclischen Alkoholen vor. Bei der Dehydrierung von 2,3 g derselben mit 0,7 g Schwefel wurden aus dem Dehydrierungsprodukt geringe Mengen Cadalin-pikrat abgeschieden.

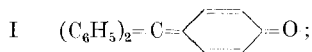
Utrecht, Organisch-chemisches Labor. der Universität und  
Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

## Über das 3,3'-Difuchsonyl und verwandte Verbindungen

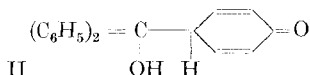
von A. Bistrzycki und W. Niederberger.

(I. I. 28.)

Benzilsäure kondensiert sich mit Phenol zu p-Oxy-triphenyl-essigsäure sowohl in kochender benzolischer Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Zinntetrachlorid<sup>1)</sup> wie auch schon bei Zimmertemperatur in Eisessig-Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Übergießt man die so erhaltene Säure mit konz. Schwefelsäure, so spaltet jene Kohlenmonoxyd und Wasser ab und geht über in p-Fuchson (= Diphenyl-chinomethan);



doch lässt sich dieses nicht unverändert aus der Lösung abscheiden. Gießt man letztere in Wasser, so erhält man eine schwach gelbe Verbindung, die die Elemente einer Molekel Wasser mehr enthält als das p-Fuchson, und die von *Bistrzycki* und *Herbst*<sup>3)</sup> als *a*-Form des p-Oxy-

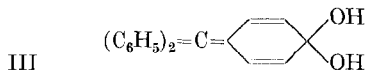


<sup>1)</sup> *Bistrzycki* und *Nowakowski*, B. **34**, 3064 (1901).

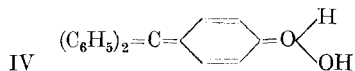
<sup>2)</sup> *Keim*, Diss. (Giessen) 1909, S. 8. u. 12.

<sup>3)</sup> *Bistrzycki* und *Herbst*, B. **36**, 3568 (1903).

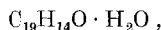
triphenyl-carbinols bezeichnet worden ist. Die Konstitution dieser Verbindung ist fraglich. Die genannten Autoren ziehen für sie die Formel in Betracht, während *Gomberg* und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> ihr die Formel III zuerteilen.



Man könnte auch eine weitere Formel (IV) in Erwägung nehmen,

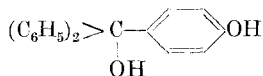


die analog einer Formel von *Franz Sachs* und *Thonet*<sup>2)</sup> für das 3,4-Dioxy-triphenyl-carbinol wäre. Am zweckmässigsten erscheint es, jene Verbindung bis zur sicheren Aufklärung ihrer Konstitution einfach als Hydrat des Fuchsons zu formulieren:



ähnlich wie es neuerdings *Richard Meyer* und *Gerloff*<sup>3)</sup> für das Benzaurin vorgeschlagen haben.

Löst man dieses Produkt in verdünnten Alkalilaugen, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher sich eine farblose Verbindung abscheidet, wenn man jene in der Kälte mit sehr verdünnter Essigsäure ansäuert, oder besser sie durch Einleiten von Kohlendioxyd absättigt. Dieses weisse Produkt stellt das wahre p-Oxy-triphenyl-carbinol<sup>4)</sup> vor



und wurde von *Bistrzycki* und *Herbst* als  $\beta$ -Form desselben bezeichnet. Beide Formen liefern bei genügend hohem Erhitzen das Chinoid, das schon erwähnte p-Fuchson<sup>5)</sup>.

Die Paarung der Benzilsäure mit ein- und mehrwertigen Phenolen und die Entcarbonylierung der entstandenen tertiären Säuren ist im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht worden<sup>6)</sup>. Auf die Phenole des Diphenyls war die Reaktion bisher nicht übertragen worden.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **35**, 1035 (1913); **38**, 1577 (1916).

<sup>2)</sup> B. **37**, 3330 (1904); vgl. *Semadeni*, Diss. S. 21, Freiburg (Schweiz), 1923.

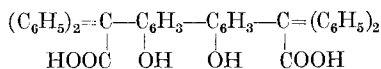
<sup>3)</sup> B. **56**, 98 (1923).

<sup>4)</sup> Vgl. *Auwers* und *Schröter*, B. **36**, 3248 (1903).

<sup>5)</sup> Beim Schmelzen der  $\alpha$ -Form gibt sie zunächst nur die semimolekulare Menge Wasser ab unter Bildung einer chinhydrontartigen Verbindung  $C_{19}H_{16}O_2 \cdot C_{19}H_{14}O$ , die aber bei weiterem Erhitzen nochmals die gleiche Menge Wasser verliert, um in p-Fuchson überzugehen (*Baeyer* und *Villiger*, B. **36**, 2779 und 2793 (1903)).

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. noch: *Bistrzycki* mit *Herbst*, B. **34**, 3073 (1901) und **35**, 3133 (1902); **36**, 2333 (1903); mit *Zurbriggen*, B. **36**, 3558; *Geipert*, B. **37**, 664 (1904); ferner die Diss. von *Borzuchowski* und *Sobolewski*, beide Freiburg (Schweiz), 1911, usw.

Man konnte hoffen, dass es gelingen würde, das 2,2'- wie auch vielleicht das 3,3'-Dioxy-diphenyl mit Benzilsäure zu Säuren von der Formel

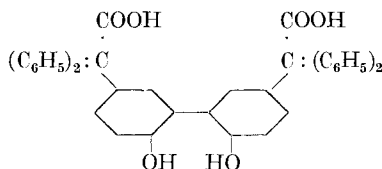


zu kondensieren, die sich analog der p-Oxy-triphenyl-essigsäure zu Dicarbinolen und zu Dichinoiden verarbeiten lassen sollten.

Da letztere ein gewisses Interesse beanspruchen dürften, haben wir die genannten Diphenole in Arbeit genommen, und zwar zunächst das 2,2'-Isomere.

### Experimenteller Teil.

#### 2,2'-Dioxy-5,5'-dibenzhydryl-diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure.



Die Kondensation von Benzilsäure mit 2,2'-Dioxy-diphenyl kann sowohl mit Hilfe von wasserfreiem Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung wie auch mittels Eisessig-Schwefelsäure vorgenommen werden. Letzteres Verfahren, das bereits *Fries* und *Kohlhaas*<sup>1)</sup> für die Vereinigung von Benzilsäure mit Resorcin angewandt haben, ist vorzuziehen.

Zu einer Lösung von 9,1 g Benzilsäure (2 Mol.) und 4 g Dioxydiphenyl (1,1 Mol.) in 36 cm<sup>3</sup> Eisessig lässt man langsam und unter beständigem Rühren 14 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) hinzutropfen, wobei die Temperatur des Gemisches, das sich bald orange-rot färbt, nicht über 30° steigen soll. Wird dieses nach 24stündigem Stehen in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich eine rötlich-gelbe Masse aus, die beim Verweilen unter öfters erneuertem Wasser, fest wird. Sie wird nun zur weiteren Reinigung in siedendes Wasser eingetragen, wobei sie zunächst wieder zähe und klebrig wird, bald aber wiederum erstarrt und sich nun leicht verrühren lässt. Nach dem Abfiltrieren des Wassers wird das Produkt in verdünnter Sodalösung gelöst und diese kalte, filtrierte Lösung mit etwa 5-proz. Essigsäure fast, jedoch nicht völlig, neutralisiert. Dabei scheiden sich harzige Verunreinigungen in kleiner Menge ab, die durch Filtrieren entfernt werden. Wird nun das Filtrat mit Essigsäure übersättigt, so fällt die gebildete Säure flockig, noch etwas gelblich gefärbt, aus. Sie wird mit Wasser gewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Ausbeute 78% d. Th. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol + Wasser in mikroskopischen, noch gelblich gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich bei 269°—271°

<sup>1)</sup> *Kohlhaas*, Diss., S. 21, Marburg (1905).

unter Braunfärbung zersetzen. Eine aus Alkohol + Wasser umkrystallisierte und im Vakuum getrocknete Probe enthielt zwei Molekeln Krystallwasser, die sie, im Luftstrom auf 145° erhitzt, quantitativ abgab.

0,1288 g Subst. gaben 0,0074 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> + 2 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 5,39%  
 Gef. „ 5,74%

Bei 120° getrocknet, färbt sich die Säure schwach bräunlich und ist dann wasserfrei.

0,1286 g Subst. gaben 0,3722 g CO<sub>2</sub> und 0,0600 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 79,18 H 4,99%  
 Gef. „ 78,93 „ 5,22%

Aus Aceton + Wasser krystallisiert die Verbindung (in schwach gelblichen, prismatischen Nadelchen) gleichfalls wasserhaltig.

0,1128 g Subst. gaben 0,3076 g CO<sub>2</sub> und 0,0562 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O Ber. C 74,74 H 5,33%  
 Gef. „ 74,37 „ 5,57%

Die wasserfreie Säure ist in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Benzol, dagegen schon in der Kälte leicht löslich in Aceton.

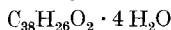
*2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibenzhydryl-diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure-dimethylester.*

1 g der obigen Säure wurde mit 15 cm<sup>3</sup> 20-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und unter häufigem Umschütteln mit 8 g Dimethylsulfat allmählich versetzt. Der ausfallende Niederschlag (1 g) wurde abgesaugt und aus Eisessig krystallisiert: winzige Nadelchen oder Prismen, die sich, schnell erhitzt, bei 260—261° unter Gelbfärbung zersetzen und den zu erwartenden Äther-Ester vorstellen.

0,1554 g Subst. gaben 0,4522 g CO<sub>2</sub> und 0,0820 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 79,73 H 5,78%  
 Gef. „ 79,37 „ 5,90%

Er ist sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Benzol, Aceton oder Eisessig. Von konz. Schwefelsäure wird er beim Anwärmen mit braunstichiger Orangefarbe aufgenommen.

*Difuchsonyl-tetrahydrat*



Trägt man 5 g der fein gepulverten, eingangs beschriebenen Säure in etwa 60—70 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure allmählich und unter häufigem Umschwenken ein, so erfolgt schon bei Zimmertemperatur eine lebhafte Abspaltung von Kohlenmonoxyd. Lässt sie nach, so wärmt man die Mischung in einem Wasserbade von etwa 50° etwas an, bis auch bei erneutem Umschwenken kein Kohlenmonoxyd mehr entweicht (nicht länger). Hierauf giesst man die klare, braunrote Lösung in kaltes Wasser, wobei sich gleichgefärbte Flocken ausscheiden. Die Lösung wird abfiltriert und der Filtrückstand zunächst mit Wasser ausgewaschen.

Dieses Rohprodukt kann je nach der Verarbeitungsart verschiedene Verbindungen liefern.

In kochendem Methyl- oder Äthylalkohol ist es nicht völlig löslich. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten leicht braunstichig-gelbe Krystalle ab, die bei wiederholtem Umkrystallisieren hellgelb werden und dann in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Sie stellen kein einheitliches Produkt vor, sondern sehr wahrscheinlich ein schwefelsäurehaltiges Gemisch von Difuchsonyl und Hydraten desselben. Es wird zur Entfernung der Schwefelsäure mit Natriumbicarbonat-Lösung verrieben, wobei es in ein braunstichig-gelbes Pulver übergeht, das aus Alkohol krystallisiert wird. Man erhält mikroskopische, gelbe, flache Prismen.

Sie sind in der Hitze in absolutem Alkohol (mit braunoranger Farbe) oder in Aceton ziemlich leicht löslich, in Methylalkohol schwer, noch schwerer in Benzol, sehr wenig in Chloroform (mit braunroter Farbe). Die Verbindung wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert und so in mikroskopischen, gelben, langgestreckten Prismen erhalten, die im (nicht evakuierten) Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet wurden.

(I.) 0,1833 g Subst. gaben 0,5210 g CO<sub>2</sub> und 0,0988 g H<sub>2</sub>O  
 $C_{38}H_{34}O_6$  Ber. C 77,79 H 5,84%  
 Gef. „ 77,52 „ 5,94%

Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man das rohe rotbraune Entcarbonylierungsprodukt mit verdünntem Ammoniakwasser digeriert, wobei es eine lichtgelbe Farbe annimmt, mit Wasser auswäscht, auf porösem Ton trocknet, in heissem Eisessig löst, die bräunlich-, orangerote Lösung mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen gelben Nadelchen unter der Mutterlauge 1—2 Tage stehen lässt, wobei sie eine hellere Farbe annehmen. Man saugt sodann die Mutterlauge ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn zunächst auf der Filterplatte durch längeres Durchsaugen von Luft, hierauf (wie vorhin) im nicht evakuierten Exsiccator. Zur Analyse wurde eine Probe verwendet, die vor dem Trocknen nochmals in kochendem Eisessig gelöst, mit Wasser ausgefällt und wie angegeben weiter behandelt worden war.

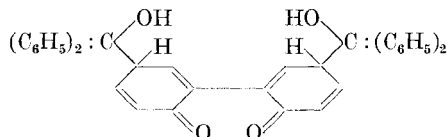
(II.) 0,1560 g Subst. gaben 0,4458 g CO<sub>2</sub> und 0,0838 g H<sub>2</sub>O  
 $C_{38}H_{34}O_6$  Ber. C 77,79 H 5,84%  
 Gef. „ 77,94 „ 6,01%

Den Analysen zufolge liegt nicht eine Verbindung von der Zusammensetzung des entsprechenden Dicarbinols vor, sondern ein um 2 Molekeln Hydratwasser reicheres Produkt  $C_{38}H_{30}O_4 \cdot 2 H_2O$ , das man auch auffassen kann als ein Tetrahydrat des entsprechenden Dichinoids, des Difuchsonyls:  $C_{38}H_{26}O_2 \cdot 4 H_2O$ . Zur direkten Bestimmung des Hydratwassers wurde eine Substanzprobe (wie die der Analyse II dargestellt) im U-Rohr auf 120° (Temperatur des Bades) im trockenen Luftstrom erhitzt und das Wasser in einem Calciumchloridrohr aufge-

fangen. Der Rückstand im U-Rohr war tief rotbraun gefärbt, wie von einem Dichinoid zu erwarten war.

0,2214 g Subst. gaben	0,0272 g H <sub>2</sub> O
C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 12,29%
	Gef. „ 12,28%

Die Konstitution des vorliegenden Hydrates lässt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. Wir sind geneigt, es als ein Dihydrat eines Analogons der eingangs erwähnten sogenannten  $\alpha$ -Form des p-Oxy-triphenyl-carbinols zu betrachten, etwa von der Formel:



Da aber, wie oben angeführt, die Konstitution dieser  $\alpha$ -Form gleichfalls zweifelhaft ist, so erscheint es zweckmässig, die Verbindung vorläufig als Difuchsonyl-tetrahydrat zu bezeichnen, ohne sichere Angabe der Konstitution.

In verdünnten wässrigen Alkalilauge löst sich das Tetrahydrat nicht, selbst nicht bei einigem Anwärmen. Es gelingt zwar, eine Natriumverbindung aus ihm zu erhalten nach dem Verfahren, nach welchem *Baeyer und Villiger*<sup>1)</sup> ein Natrium-phenolat des p-Oxy-tetra-phenyl-methans gewinnen konnten, nämlich, indem man zu der schwach rotbraunen Lösung von 0,05 g des Tetrahydrats in 7 cm<sup>3</sup> absolutem Äther 6—7 Tropfen doppelt normaler Natronlauge hinzusetzt. Es scheidet sich dann sofort ein nahezu farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung wiederholt mit Äther digeriert, damit ausgewaschen und schliesslich im Vakuum getrocknet wurde. Er enthielt 4 Atome Natrium.

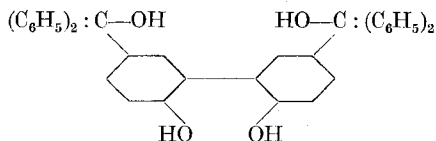
0,1489 g Subst. gaben	0,0700 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>4</sub>	Ber. Na 14,41%
	Gef. „ 15,22%

Allein die Bildung dieser Verbindung ist nicht beweisend für die Phenolnatur des Tetrahydrates. Sie scheint vielmehr ein additionelles Produkt zu sein.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, färbt sich das Tetrahydrat von etwa 100° an tiefer gelb und schliesslich rot-braun und schmilzt bei 142°; bei etwa 145° steigen Gasbläschen in der Schmelze auf (Wasserdampf?), die bei weiterem Erhitzen allmählich wieder fest wird und sich heller färbt. Von etwa 240° an ist sie wieder gelblich, bei noch höherer Temperatur, etwa 298°, färbt sich die Verbindung abermals rotbraun und scheint bei 308° zu schmelzen.

<sup>1)</sup> B. **35**, 3018 (1902).

*2,2'-Dioxy-5,5'-bis(α-oxybenzhydril)-diphenyl.*



Das dem Difuchsonyl entsprechende eigentliche, farblose Dioxydicarbinol erhält man auf folgende Weise: Das mit Ammoniak behandelte Entcarbonylierungsprodukt (siehe oben) wird in siedendem absolutem Alkohol, in dem es nicht vollständig löslich ist, gelöst. Der filtrierten noch warmen Lösung fügt man, um ein vorzeitiges Auskrystallisieren zu verhindern, noch etwas Alkohol hinzu, lässt sie dann erkalten und versetzt sie nun tropfenweise mit etwa 10-proz. Kalilauge, bis die Farbe plötzlich sich noch vertieft. Nun lässt man die Mischung etwa eine Stunde stehen, wobei Aufhellung der Farbe und leichte Trübung der Lösung erfolgt. Man filtriert und versetzt sie jetzt tropfenweise in der Kälte mit 1—2-proz. Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung. Nach kurzer Zeit scheiden sich dann etwas gelb gefärbte Kryställchen aus. Ist die Abscheidung vollendet, so wird die Mutterlauge ohne Verzug abfiltriert und der Filtrerrückstand sofort in warmem Alkohol aufgenommen, in dem er nunmehr völlig löslich ist. Diese Lösung wird abermals, wie angegeben, in der Kälte mit verdünntem Alkali und (nach Aufhellung) mit verdünnter Essigsäure versetzt. Fällt das Dioxydicarbinol noch nicht rein weiss aus, so wiederholt man die Auflösung und Wiederabscheidung wie vorher, bis man schliesslich farblose, mikroskopische, zu sternförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen erhält. Sie werden scharf abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf der Filterplatte durch längeres Durchsaugen von Luft getrocknet. Die rein weisse Analysensubstanz wurde im nicht evakuierten Exsiccator über entwässertem Natriumsulfat bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

0,1902 g Subst. gaben 0,5428 g CO<sub>2</sub> und 0,1070 g H<sub>2</sub>O

C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Ber. C 77,79	H 5,84%
	Gef. „ 77,81	„ 6,25%

Auch diese Verbindung ist ein Dihydrat. Die direkte Wasserbestimmung, welche wie vorher, und zwar bei 145° ausgeführt wurde, erwies, dass auch in diesem Falle nicht nur 2, sondern infolge weiterer Anhydrierung des Dioxydicarbinols 4 Molekeln Wasser abgespalten wurden. Der Rückstand war wiederum tief rotbraun gefärbt, stellte also wohl Difuchsonyl vor.

0,6036 g Subst. gaben 0,0739 g H<sub>2</sub>O

C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> - 4 H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 12,29%
	Gef. „ 12,28%

Das vorliegende Dicarbinol-dihydrat unterscheidet sich von dem vorher beschriebenen gelben isomeren Difuchsonyl-tetrahydrat nicht nur durch seine Farblosigkeit, sondern auch durch seine Löslichkeits-

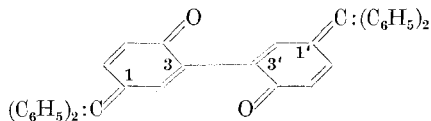
verhältnisse. Es ist nämlich in der Hitze in absolutem Alkohol merklich weniger löslich, in Aceton sehr schwer löslich; auch in Methylalkohol ist es wesentlich weniger löslich als das Isomere, während für Benzol und Chloroform kein wesentlicher Unterschied beobachtet wurde.

Beim Kochen mit allen genannten Lösungsmitteln bleibt die Substanz aber nicht unverändert, sondern löst sich mit gelber Farbe und fällt eventuell auch gelb gefärbt wieder aus. Nur aus Aceton liess sie sich ungefärbt krystallisiert zurückerhalten, und zwar in der Kälte auf Zusatz von Petroläther.

Von verdünnter, wässriger Kalilauge wird das Dioxy-dicarbinol selbst beim Erwärmen nicht aufgenommen; fügt man aber ein wenig Alkohol hinzu (eine Menge, die für sich allein zur Lösung nicht genügen würde), so löst sich die Verbindung rasch farblos auf. Aus dieser erkalteten Lösung lässt sie sich durch Kohlendioxyd wieder abscheiden.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt die Substanz sich von etwa 90° an gelblich, mit steigender Temperatur immer tiefer. Bei 141—142° schmilzt sie mit dunkelbrauner Färbung. In der Schmelze entwickeln sich sehr bald darauf (bei etwa 145°) Gasblasen (Wasserdampf), welche die Masse aufschwellen lassen. Dieser Schmelzpunkt ist also der gleiche wie der des gelben isomeren Tetrahydrates. Sehr wahrscheinlich gehen beide Verbindungen bei der gleichen Temperatur in dasselbe Erhitzungsprodukt<sup>1)</sup> über; denn beide Schmelzen zeigen nunmehr genau das gleiche sehr eigentümliche Verhalten: bei weiterem Erhitzen hellt sich nämlich ihre Farbe allmählich wieder auf und die Schmelzen werden wieder fest. Bei ungefähr 250° erscheinen sie gelb, färben sich aber bei steigender Temperatur wieder braun und schmelzen schliesslich abermals bei etwa 308°, ein Punkt, der wegen der tiefen Färbung der Substanzen schwer festzustellen ist.

*3,3'-Difuchsonyl<sup>2)</sup>.*



Zur Gewinnung dieser Verbindung wird die Entcarbonylierung der 2,2'-Dioxy-5,5'-dibenzhydryl-diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure in der oben beschriebenen Weise durchgeführt und das mit Ammoniakwasser digerierte, gut ausgewaschene und auf porösem Ton getrocknete Rohprodukt in heissem Eisessig gelöst. Fügt man zu der tief bräunlich-orangefarbenen heissen Lösung, ohne zu kochen, vorsichtig ein wenig Wasser hinzu, so scheiden sich bräunlich-gelbe Krystalle aus, die sofort scharf abgesaugt und auf der Filterplatte durch längeres Durchsaugen

<sup>1)</sup> Möglicherweise ist dieses ein intramolekulares Chinhydron; vgl. die Einleitung.

<sup>2)</sup> Bezifferung analog der neuen des p-Fuchsons, B. **45**, 1496, Anm. (1912).



von Luft getrocknet werden. Sie krystallisieren sehr schön aus Chloroform + absolutem Alkohol in kleinen, feinen, gelben Prismen, die oft zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Aus Benzol + Petroläther kann die Verbindung in mikroskopischen, hellgelben, flachen Prismen erhalten werden.

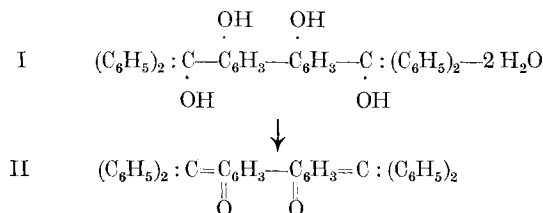
Im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz von ungefähr 310° an so dunkel, dass eine genaue Bestimmung der Schmelztemperatur, die bei 322° zu liegen scheint, sehr erschwert wird. Von etwa 331° an tritt in der Schmelze eine langsame Gasentwicklung ein.

Die Analysensubstanz war zweimal aus Eisessig + Wasser krystallisiert und bei 120° getrocknet worden.

0,1362 g Subst. gaben 0,4418 g CO<sub>2</sub> und 0,0654 g H<sub>2</sub>O

C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 88,68 H 5,09%  
Gef. „ 88,47 „ 5,37%

Den Analysen zufolge liegt nicht, wie erwartet wurde, eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Dioxy-dicarbinols (I) vor, sondern ein um 2 Molekeln Wasser ärmeres Produkt, also ein Dichinoid (II),



das zweckmässig als 3,3'-Difuchsonyl bezeichnet werden kann.

Auffällig erscheint, dass die Färbung dieses Difuchsonyls nicht tiefer, eher sogar etwas heller ist als die des p-Fuchsons, das *Bistrzycki* und *Herbst*<sup>1)</sup> als bräunlich-gelb bezeichnen. Dieser Umstand liess es erwünscht erscheinen, festzustellen, ob das vorliegende Produkt, wie angenommen, monomolekular ist und nicht etwa ein Dimeres vorstellt. Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung<sup>2)</sup> in Chloroform führte jedoch zu einer Zahl, die dem einfachen Molekulargewicht sehr gut entspricht.

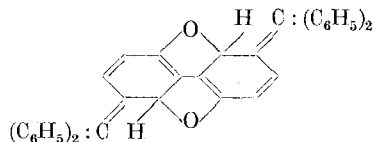
C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Mol.gew.: Ber. 514,4 Gef. 514

In Chloroform ist dieses Dichinoid schwer (ungefähr in 40 Gewichtsteilen) löslich und zwar mit bräunlich-oranger Farbe. In ungefähr 230 Gewichtsteilen Benzol löst es sich mit bräunlich-orangeroter Farbe und mit gleicher Farbe in ungefähr 144 Gewichtsteilen Eisessig. Noch viel schwerer löslich ist es in absolutem Alkohol. Die sehr geringen Mengen, die beim Kochen in Lösung gehen, färben ihn braunstichig-gelb. Das Gleiche gilt von Aceton. Von konz. Schwefelsäure wird das Difuchsonyl in der Kälte mit bräunlich-gelber Farbe aufgenommen.

<sup>1)</sup> B. 36, 2335 (1903).

<sup>2)</sup> Wir verdanken diese Bestimmung Herrn Dr. *Brasey*, I. Assistenten des hiesigen physikalischen Instituts.

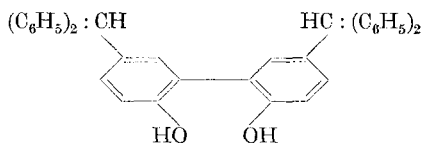
Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass dem festen Difuchsonyl eine andere Molekulargrösse oder Konstitutionsformel zukommt als dem gelösten oder geschmolzenen Produkt. Das Difuchsonyl enthält nämlich zwei benachbarte Systeme von konjugierten Doppelbindungen, die vom Sauerstoff ausgehen, und es ist wohl denkbar, dass diese beiden Systeme sich aneinander addieren, wodurch die Anzahl der Doppelbindungen vermindert würde, was eine Aufhellung des Körpers zur Folge haben könnte:



In der Lösung oder im geschmolzenen Zustande wäre dann eine Aufspaltung der beiden Heterocyclen anzunehmen.

Bei kurzem Kochen mit normaler wässriger Kalilauge bleibt das Difuchsonyl ungelöst, geht dagegen in Lösung, wenn es einige Stunden mit einer 10-proz. Kalilauge gekocht wird, die gleiche Gewichtsteile Alkohol und Wasser enthält<sup>1)</sup>.

*2,2'-Dioxy-5,5'-dibenzhydryl-diphenyl.*



Wird eine Lösung von Difuchsonyl in Eisessig mit geraspeltem Zink am Rückflusskühler gekocht, so wird sie allmählich entfärbt. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich Flocken aus, die, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und zweimal aus Eisessig + Wasser krystallisiert, in Prismen übergehen. Smp. 186—187°, kurz vorher Erweichen.

0,1182 g Subst. gaben 0,3804 g CO<sub>2</sub> und 0,0640 g H<sub>2</sub>O

C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 88,03	H 5,79%
	Gef. „ 87,77	„ 6,05%

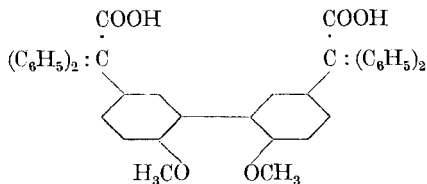
Es liegt also der erwartete Dimethankörper vor. Leicht löslich in kaltem Aceton, ziemlich leicht in siedendem Benzol oder Eisessig, mässig in kochendem absoluten Alkohol, aus welchem die Verbindung in zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisiert. Sie ist in kalter konz. Schwefelsäure kaum löslich, wird aber beim Erhitzen mit bräunlich-gelber Farbe aufgenommen.

In doppelt-normaler Kalilauge ist dieses Diphenol selbst beim Kochen kaum löslich. Sein Phenolcharakter lässt sich aber folgendermassen nachweisen: Man löst zweimal je 0,05 g der Substanz in 2 cm<sup>3</sup> Aceton. Fügt man zu der einen Lösung auch nur einen Kubikzentimeter Wasser, so tritt eine deutliche Trübung ein, die auf Zusatz von 0,5 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Vergleiche das analoge Verhalten des Naphtofuchsons, *Zaleska-Mazurkiewicz* und *Bistrzycki*, B. 45, 1431 (1912).

normaler Kalilauge wieder verschwindet. Versetzt man die andere Lösung der Substanz in Aceton zunächst mit 0,5 cm<sup>3</sup> normaler Kalilauge, so kann man nun sogar 20 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugeben, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt. Fügt man aber hierauf einen Tropfen konz. Salzsäure hinzu, so fällt das Diphenol sofort aus.

*2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibenzhydryl-diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure.*



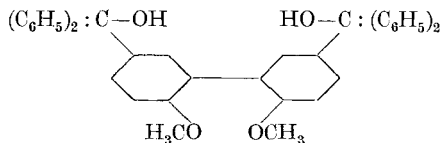
Dass die Benzilsäure sich nicht nur mit Phenolen, sondern auch mit deren Äthern kondensieren lässt, haben *Bistrzycki* und Graf *Rostworowski*<sup>1)</sup> gezeigt. Auch der Dimethyläther des 2,2'-Diphenols<sup>2)</sup> reagiert leicht, wenn eine unter Rückfluss siedende Lösung von 5,2 g desselben und 13,3 g Benzilsäure in 250 cm<sup>3</sup> Benzol allmählich mit 6 g wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt und 2—3 Stunden im Kochen erhalten wird. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch zunächst 2—3 mal mit 3-proz. Salzsäure und hierauf mit Wasser durchgeschüttelt. Der so gereinigten Lösung entzieht man die entstandene Säure mit einer etwa 50° warmen 5-proz. Sodalösung, die hierauf mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird. Die ausfallenden Flocken werden abfiltriert, mit Wasser ausgekocht (zur Entfernung etwa noch vorhandener Benzilsäure) und auf porösem Ton getrocknet.

Da die erhaltene Säure in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist, wurde sie in Pyridin gelöst. Auf Zusatz von Wasser und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure fiel sie in blättrigen Schuppen aus. Schnell erhitzt, zersetzt sie sich nicht ganz konstant bei etwa 291° unter Braunfärbung. Sie wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

0,1792 g Subst. gaben 0,5202 g CO<sub>2</sub> und 0,0892 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 79,47 H 5,39%  
 Gef. „ 79,17 „ 5,57%

In der Hitze sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton oder Eisessig, etwas mehr in Benzoesäure-äthylester.

*2,2'-Dimethoxy-5,5'-bis( $\alpha$ -oxybenzhydryl)-diphenyl.*



<sup>1)</sup> Vgl. Diss. Freiburg (Schweiz) 1911, S. 25.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach *Borsche* und *Scholten*, B. 50, 607 (1917).

5 g der vorstehenden Dicarbonsäure wurden mit 80 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) übergossen und auf 75° erwärmt. Die Entcarbonylierung war nach etwa einer Stunde beendet. Die bräunlich-orangefarbene Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich das entstandene Dicarbinol in Flocken abschied. Es wurde nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit mit Ammoniakwasser digeriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 88% der Theorie. Aus Benzol + Petroläther krystallisiert das Dicarbinol in gelblich gefärbten Blättchen. Schnell erhitzt, schmilzt es unter Gasentwicklung und Gelbfärbung bei 163—164°. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

0,1636 g Subst. gaben 0,4974 g CO<sub>2</sub> und 0,0908 g H<sub>2</sub>O

C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 83,02 H 5,92%

Gef. „ 82,92 „ 6,21%

In der Hitze schwer löslich in Alkohol, mässig in Benzol, ziemlich leicht in Aceton oder Eisessig (in letzterem mit gelber Farbe). Wird von kalter konz. Schwefelsäure in der Kälte mit braunstichiger Orangefarbe aufgenommen.

Wir sind dem Herrn Assistenten Dr. *Jos. Rohner* für die sorgfältige Ausführung einer Reihe von Kontroll- und Ergänzungsversuchen zu grossem Dank verpflichtet.

Freiburg im Ue., I. chem. Laboratorium der Universität.

## Untersuchungen über den Kork II

von *Fritz Zetzsche, Chana Cholatnikow* und *Kurth Scherz*.

(4. I. 28.)

In unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir gezeigt, dass die eigentliche Korksubstanz, das Suberin, durch den Wasserstoffperoxydabbau aus dem Kork herauspräpariert werden kann. Allerdings liess sich das so gewonnene Oxydosuberin noch in Fettsäuren und Cellulose zerlegen, und wir mussten es damals unentschieden lassen, ob letztere ein bestimmender Anteil oder ein vorläufig nicht abzutrennender Begleiter des Suberins ist. Für letztere Anschauung sprach eine Reihe guter Gründe. Gleichwohl schien es uns erwünscht, da diese Frage für das Suberin und alle ähnlich gebauten Naturprodukte, z. B. das Cutin, von grundlegender Bedeutung ist, eine eindeutige experimentelle Entscheidung herbei zu führen.

Da es eine bekannte Erscheinung ist, dass Kork stark von Halogenen angegriffen wird, schienen uns diese verdünnt mit einem indifferenten Lösungsmittel geeignete Agentien zu sein. Besonders geeignet musste zu diesem Zwecke Jod sein, das weniger substituierend als Chlor und Brom wirkt, aber dennoch, wie Flaschen mit Jodtinktur zeigen, wenn

<sup>1)</sup> Helv. 10, 346 (1927).

auch langsam, Korkzapfen zu einer bröckligen Masse verändert. Als Verdünnungsmittel benützten wir Chloroform, um nach Möglichkeit eine Verschleierung des Abbaues und sekundäre Veränderungen durch Jodwasserstoff zu vermeiden, wie sie bei Verwendung von Alkohol wahrscheinlich sind.

	g	Kork	Dauer Wochen	Unabgebauter Anteil A		Abgebauter Anteil B		% Summe A + B
				g	%	g	%	
1	200	Reinkork	9	73	36,5	145	72,5	109
2	20	„	13	6	30,0	17,5	87,5	117,5
3	100	„ <sup>1)</sup>	2	78	78,0	21,6	21,6	99,6
4	78	Anteil A von 3	13	30	38,4	44,7	57,0	95,4
5	330	Reinkork <sup>2)</sup>	11	78	23,6	337	100,2	123,8
6	2,8	Phosphorsäurekork	6	2,25	80,4	0,8	30,0	110,4

Als Ergebnis zeigt sich, dass die Menge des nicht abgebauten Anteils A ungefähr so gross ist, wie der unverseifbare Anteil der entsprechenden Korkmuster, dass also beide Operationen: Verseifung und Jodabbau, hauptsächlich nur das Suberin verändern. Da der Jodabbau unter Aufnahme von Jod erfolgt — der Anteil B hat einen Jodgehalt von ca. 45%, während der Rückstand A jodfrei ist — muss die Summe der beiden Anteile die Menge des angewandten Korkes übersteigen. Dass wir nicht stets die theoretischen Werte erhielten, liegt an der durch schlechtes Filtrieren erschwerten Aufarbeitung besonders grösserer Korkmuster. Rohkork wird ebenso glatt wie Reinkork abgebaut, doch lässt sich der Suberingehalt nach dieser Methode ebenso wenig wie durch Verseifung direkt bestimmen, da der Hauptanteil der extrahierbaren Substanzen ebenfalls in Chloroform löslich ist. Der Jodabbau verläuft ziemlich langsam, wie aus Versuch 3 und 4 hervorgeht. Nach unsern Erfahrungen benötigt er ca. 8 Wochen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, versuchten wir Reinkork durch längeres Kochen mit Jodlösung am Rückflusskühler schneller abzubauen. Aus 38 g Reinkork erhielten wir nach 3 Tagen 4,5 g und nach weiteren 8 Tagen 2,4 g Anteil B. Nach dieser Zeit musste der Versuch abgebrochen werden, da der Kork so schleimige Beschaffenheit angenommen hatte, dass er sich nicht mehr absaugen liess. Trotzdem ergibt sich zur Genüge, dass die Hitzebehandlung die Abbaugeschwindigkeit kaum merklich beeinflusst. Versuch 3 hatte nach 14 Tagen bei Zimmertemperatur 21,8%, dieser Versuch nach 11 Tagen 18,1% Anteil B geben.

Der Jodabbau musste nun endgültig über die Rolle der Cellulose in der Suberinchemie entscheiden. Denn findet sich diese mit den

<sup>1)</sup> Es kam lufttrockner Reinkork zur Anwendung.

<sup>2)</sup> Nach einem besonderen Verfahren gereinigter Kork.

Korkfettsäuren verestert vor, so sollten diese Ester im Chloroform vorhanden sein, da *P. Karrer, J. Peyer* und *Z. Zega*<sup>1)</sup> zeigten, dass vollkommen mit Fettsäuren veresterte Cellulose spielend in Chloroform löslich ist. Wir konnten aber durch Verseifung unter verschiedenen Bedingungen im Anteil B nie auch nur Spuren von Cellulose auffinden. Der Anteil B liefert bei der Verseifung nur Fettsäuren. Der nicht löslich gewordene Anteil A enthält dagegen noch die gesamte Cellulose<sup>2)</sup>. Es galt deshalb noch zu entscheiden, ob vielleicht nicht völlig acylierte Cellulose vorliegt, die deshalb unlöslich bleibt, oder ob die primär vorhandenen Cellulose-ester durch die lange Behandlung mit Jod gespalten werden. Im ersten Falle mussten durch Verseifung des Anteils A mit alkoholischer Kalilauge wieder Fettsäuren erhalten werden. Doch verliefen diesbezügliche Versuche völlig negativ. Zur Feststellung der zweiten Möglichkeit haben wir als Modell Triacetylcellulose benutzt. Diese wurde teils im lufttrocknen Zustande (1), teils nach dem Trocknen bei 100° (2) unter Verwendung käuflichen (1), bzw. über Phosphorpentoxyd getrockneten (2) Chloroforms lange Zeit der Einwirkung von Jod im grossen Überschuss unterworfen und darauf der Acetylgehalt bestimmt. Das Ausgangsmaterial hatte einen Acetylgehalt von 44,4% (theor. für Triacetyl-cellulose 44,8%).

(1) Dauer der Einwirkung: 10 Monate. Acetylgehalt: 43,9; 43,7%

(2) „ „ „ 5 „ „ 44,3; %

Bei Verwendung trockner Reagentien ist also bei einer Einwirkungsdauer von 5 Monaten fast keine beachtliche Abspaltung von Acetylgruppen eingetreten, während selbst die Verwendung feuchter Reagentien bei der doppelten Einwirkungsdauer eine nur geringfügige Verminderung des Acetylgehaltes verursacht hat. Diese Versuchsreihe berechtigt u. E. zu dem Schlusse, den wir schon früher als wahrscheinlich annahmen, dass die Cellulose kein Bestandteil des Suberins ist. Der Jodabbau bestätigt im übrigen nochmals auf einem prinzipiell anderen Wege die Versuchsreihen unserer 1. Mitteilung, dass nämlich das Suberin nur aus Fettsäuren aufgebaut ist.

Darüber hinaus scheint uns der unter so milden Bedingungen verlaufende Jodabbau, wie ihn das Suberin zeigt, ein Mittel zu sein, das vielleicht einen tieferen Einblick in die Natur solcher polymeren Substanzen gestattet, die, wie das Suberin, ihren polymeren Zustand Kohlenstoffdoppelbindungen verdanken. Unserer Ansicht nach ist der Jodabbau des Suberins eine Depolymerisation unter Bildung jodierter Verbindungen. Nun werden aber nicht alle solche Substanzen durch Jod depolymerisiert. Als Gegenstück des Suberins kann z. B. der Kautschuk angesehen werden, der sich, soweit wir das bisher übersehen können, auch bei langer Einwirkung von Jod nicht zu löslichen Jo-

<sup>1)</sup> Helv. 5, 856 (1923).

<sup>2)</sup> Bestimmt nach Helv. 10, 364 (1927).

diden depolymerisieren lässt. Dass der Jodabbau aber im grossen und ganzen spezifisch ist für einen Teil solcher Verbindungen, die ihren polymeren Zustand Kohlenstoffdoppelbindungen verdanken, zeigt das Verhalten des Oxydkorkes, der sich ja bisher fast gleich wie der Reinkork verhielt. Wir erhielten aus 100 g Oxydkork nach einer Einwirkungsdauer von 3 Monaten vom Anteil A 60% und vom Anteil B 40%. Berücksichtigt man den unverseifbaren Anteil von 8%, so sollte auf Grund der Jodzahl der Korkfettsäuren des verwandten Oxydkorkes von 10,0 gegenüber der des Reinkorkes von 50 nur ein Abbau von 20% eingetreten sein. Unterwirft man aber den Anteil A nochmals dem Jodabbau, so werden auch nach monatelanger Dauer nur wenige Prozente noch löslich gemacht. Demnach zeigen diese Versuche zur Genüge, dass mit der Änderung des Polymerisationsprinzipes vom Reinzum Oxydkork eine Verminderung des durch Jod depolymerisierbaren Anteils Hand in Hand geht. Hierzu gehört auch das Verhalten des Phosphorsäure-korkes<sup>1)</sup> (Versuch 6, 1. Tabelle), den wir seinerzeit auf Grund seines Verhaltens bei der Acetylierung als strukturell verändert ansahen. Ähnliche, doch weniger durchsichtige Resultate liefert die Einwirkung von Brom und von Stickoxyden auf Reinkork.

Die Untersuchungen der beim Jodabbau des Suberins entstandenen jodierten Substanzen sind noch nicht abgeschlossen.

### Experimenteller Teil.

#### *Jodabbau des Reinkorkes.*

Feingesiebter, getrockneter Reinkork wird in die 30-fache Menge über Phosphorpentoxyd destillierten Chloroforms, in dem die halbe Gewichtsmenge vom angewandten Kork Jod (resubl.) gelöst ist, eingetragen und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach einigen Wochen beginnt der anfangs breiige Flascheninhalt dünner zu werden. Nach 8—12 Wochen wird scharf abgesaugt. Vorheriges Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst der un-abgebaute Anteil leicht schleimig wird und in diesem Zustande besonders bei grösseren Ansätzen kaum weiter zu verarbeiten ist. Der abgesaugte und scharf abgepresste Rückstand wird nun dreimal mit viel Chloroform kurz ausgekocht und wieder abgesaugt. Dann wird bei quantitativen Versuchen noch mit reinem Essigester und Alkohol ausgezogen. Der Alkoholauszug soll nur noch ganz schwach gelblich sein. Der Rückstand wird nun mit Äther gewaschen und getrocknet. Es ist eine völlig unelastische, sandige Masse von der Farbe des Reinkorkes. Er stellt die vom Suberin befreiten Korkzellen dar, die unter dem Mikroskope neben den Sklereiden gut zu erkennen sind. Eine Jodbestimmung nach *Carius* ergab nur Spuren von Jod.

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 356 (1927), Nr. 5 der Tabelle.

Die braunvioletten Chloroformfiltrate werden durch Schütteln mit gepulvertem Natriumthiosulfat in kurzer Zeit vom überschüssigen Jod befreit, ebenso verfährt man mit den Essigesterauszügen. Nach dem Filtrieren hat die Chloroformlösung dunkelbraune Farbe. Sie wird zum grössten Teile auf dem Wasserbade eingedampft, wobei es sich nicht vermeiden lässt, dass etwas Jod wieder abgespalten wird. Gegen Ende wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ebenso wird mit dem Essigesteranteil verfahren. Dieser hinterlässt einen Rückstand von 1—2% der angewandten Korkmenge, der noch mit anorganischen Salzen von der Thiosulfatbehandlung her durchsetzt ist. Man trennt die organischen Bestandteile durch Behandlung mit Chloroform ab, das dem Hauptanteil zugefügt wird. Im Alkohol sind beim gründlichen Extrahieren mit Chloroform in Betracht fallende Mengen organischer Substanzen nicht enthalten.

Der aus dem Chloroform erhaltene Rückstand stellt eine braune, zähflüssige Masse dar, die bei längerem Stehen knetbar wird.

#### *Einwirkung von Jod auf Acetyl-cellulose.*

Acetyl-cellulose wurde in die 100-fache Menge Chloroform, das das dreifache Gewicht der angewandten Acetyl-cellulose an Jod enthielt, eingetragen, durch kräftiges Schütteln bis Gallertbildung eintrat, fein verteilt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung auf das Ausgangsmaterial wurde der Flascheninhalt unter Zuhilfenahme frischen Chloroforms in einen Kolben verbracht, Wasser hinzugegeben und auf dem Wasserbade das Chloroform abdestilliert. Hierbei ging der grösste Teil des überschüssigen Jodes über. Die ausgeschiedene Acetyl-cellulose wurde abfiltriert und in den Kolben zurückgegeben. Dazu wurde nun frisches Chloroform und Wasser gegeben, dieses wieder abdestilliert und diese Operation noch einige Male wiederholt, bis das Chloroformdestillat nahezu farblos war. Die im Kolben befindliche Acetyl-cellulose wurde herausgenommen, getrocknet und zur Entfernung der letzten Spuren Jod mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Trocknen bei 90° wurde der Acetylgehalt bestimmt.

Bern, Institut für organische Chemie.

---



**Liste bibliographique**  
des travaux de chimie faits en Suisse  
1927.

---

**Septembre.**

194. *Burgherr (Kaspar)*. Über optische Sensibilisierung mit Farbstoffen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur) und Z. wiss. Photogr. **24**, 393.
195. *Fellenberg (Th. von)*. Über das Verhalten saurer und alkalischer Böden im Joddüngerversuch. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 253.
196. *Fellenberg (Th. von)*. Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 290.
197. *Fellenberg (Th. von)* und *Pacher (H.)*. Der Jodgehalt der Schilddrüsen verschiedener Rinderrassen und seine Beziehungen zur Beschaffenheit dieser Drüsen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 265.
198. *Fichter (Fr.)*. Fluor als Oxydationsmittel. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Verhandl. der naturf. Ges. in Basel **38**, 75.
199. *Gisiger (F.)*. Zur Wasserbestimmung durch Destillation. Basel. Hauptzollamt. — Mitt. **18**, 249.
200. *Kehrmann (F.)*. Kurze Bemerkung zur Abhandlung von R. Wizinger: Über Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe. Lausanne. Org. Univ.-Lab. — B. **60**, 1913.
201. *Kreis (Hans)* und *Wolf (Otto)*. Zum Nachweis des Sojabohnenöls. Basel. Lab. des Kantons-Chemikers. — Mitt. **18**, 245.
202. *Kuhn (W.)*. Polarisierbarkeit der Atomkerne und Ursprung der  $\gamma$ -Strahlen. Zürich. Phys.-chem. Inst. der Univ. — Z. Physik **44**, 32.
203. *Laszlo (Henry de)*. Absorption des rayons ultraviolets par les dix isomères du dichloronaphthalène. Zurich. — C. r. **185**, 599.
204. *Müller (Wilhelm)*. Zuckerbestimmung in Schokolade. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 296.
205. *Ott (E.)* und *Hinden (F.)*. Über den Einfluss der Kühlung auf den Naphthalin-gehalt des Gases. Zürich. Lab. des Gaswerks. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 161.
206. *Posternak (Swigel et Théodore)*. Sur le noyau phosphoré de l'ovovitelline. Genève. C. r. **185**, 615.
207. *Rosenthaler (L.)*. Über Arbutin. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **2**, 181.
208. *Rupe (H.)* und *Wirz (Adolf)*. Über einen Phenylcampher. Basel. — Verhandl. der naturf. Ges. in Basel **38**, 164.
209. *Spiro (K.)* und *Egg (C.)*. Pigmente und Chromogene des Harns. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Verhandl. der naturf. Ges. in Basel **38**, 125.
210. *Verda (A.)*. Sur la nature chimique des vitamines. Lugano. — Pharm. Acta Helv. **2**, 168, 175.

**Octobre.**

211. *Baumann (Edwin)*. Untersuchungen an ägyptischen Baumwollsorten verschiedener Ernten. Prom.-Arbeit. St. Gallen. Schw. Versuchsanstalt (Prof. Jovanovits).
212. *Beck (William A.)*. Rohrzucker und Kaliumnitrat als plasmolysierende Stoffe. Freiburg. Univ. — Protoplasma **1**, 15.

213. *Berthoud (A.), Briner (E.) et Schidlof (A.)*. Sur le paradoxe ébullioscopique. Genève et Neuchâtel. — Helv. **10**, 585 et J. chim. phys. **24**, 587.
214. *Briner (E.) et Agathon (O.)*. Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniaque. L'ammoniacation des mono-nitrophénols; formation d'ammoniacates supérieurs. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **10**, 770.
215. *Bürki (Friedrich)*. Versuche über den Entwicklungsprozess von Halogensilber-Gelatine-Emulsionen. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **10**, 782.
216. *Castan (P.)*. Contribution à l'étude des levures du vin. Lausanne. Station féd. d'essais viticoles. — Annuaire agricole de la Suisse **1927**, 312.
217. *Ebel (Friedrich)*. Über die Bildung von Additionsverbindungen als Vorstufe chemischer Umsetzungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Chem. der Techn. Hochschule. — B. **60**, 2079.
218. *Ebel (F.) und Goldberg (M. W.)*. Über die Einwirkung von sulfoessigsäurehaltigen Essigsäure-anhydrid auf aliphatische Doppelbindungen. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 677.
219. *Erlenmeyer (Hans)*. Über den Reaktionsmechanismus der pyrogenen Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 620.
220. *Fichter (Fr.)*. Der Nachweis organischer Diacylperoxyde an der Anode. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Z. physikal. Ch. **130**, 49.
221. *Goldstein (Henri) et Simó (Martin de)*. Quelques dérivés de l'acide phénylanthranilique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 603.
222. *Goldstein (Henri) et Simó (Martin de)*. Synthèses dans la classe des carbazines. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 607.
223. *Harder*. Über Additions- und Polymerisationsreaktionen des Dimethylketens. Über die Bestimmung des wirksamen Bestandteiles des Insektenpulvers und über die Herstellung technisch haltbarer Pyrethrinlösungen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
224. *Heitler (W.) und London (F.)*. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. Zürich. Physikal. Inst. — Z. Physik **44**, 455.
225. *Karrer (P.) und Widmer (Rose)*. Über Primelinfarbstoffe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 758.
226. *Karrer (P.), Widmer (Rose), Helfenstein (A.), Hürlimann (W.), Nievergelt (O.) und Monsarrat-Thoms (P.)*. Zur Kenntnis der Anthocyane und Anthocyanidine. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 729.
227. *Kehrmann (F.)*. Konstitution und Farbe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 670.
228. *Kehrmann (F.) und Rohr (Max)*. Über einige Derivate des Diphenyl-carbazins. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **10**, 596.
229. *Klinke (Karl)*. Pufferstudien. Phasenpufferung. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **10**, 627.
230. *Kohlschütter (H. W.)*. Zur Chemie fester Körper. Polymorphe Umwandlungsvorgänge am Quecksilberjodid und Schwefel. Bern. Univ. — Kolloidchem. Beihefte **24**, 319.
231. *Locher (Arthur) und Fierz (Hans Eduard)*. Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 642.
232. *Mai (Julius)*. Über Dijodtetraphosphortriselenid. Bern. Anorg.-chem. Lab. der Univ. — B. **60**, 2222.
233. *Müller (Fritz G.) und Bänninger (Armin)*. Elektropyrogene Zersetzungen. Benzol. Winterthur. Chem. Lab. des Technikums. — Helv. **10**, 763.
234. *Osterwalder (A.)*. Der Einfluss der Zuckering auf die Lebensdauer der Hefen. Wädenswil. Versuchsanstalt. — Zentralbl. Bakteriol. (2) **71**, 357.

235. *Pictet (Amé) et Pictet (René)*. Sur l'alcaloïde volatil du poivre. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 593.
236. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Synthèse du maltose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **10**, 588.
237. *Ruzicka (L.), Schinz (H.) und Seidel (C. F.)*. Über den Abbau von Zibeton, Zibetol und Zibetan. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **10**, 695.
238. *Ruzicka (L.) und Steiger (R.)*. Gewinnung einiger mit der Untersuchung des Muscons zusammenhängender Methyl-polymethylen-dicarbonensäuren. Synthesen ausgehend von Citronellal. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **10**, 680.
239. *Ruzicka (L.) und Stoll (M.)*. Über eine Synthese der 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **10**, 691.
240. *Signer (Rudolf)*. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
241. *Tschudi (Walter)*. Messungen mit einem Absorptiometer objektiver Bestimmungsart. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **10**, 614.
242. *Urech (Ernest)*. Sur la polymérisation de l'acide acrylique et de ses éthers. Thèse, E. P. Zurich (Prof. Staudinger).
243. *Winterstein (Alfred) und Aronson (Ernst)*. Beiträge zur Kenntnis des Tabakgenusses. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. Hyg. Infekt.-Krankheiten **107**, 487.
244. *Winterstein (E.) und Walter (M.)*. Untersuchungen zur Konstitutionsermittlung von Yohimbin. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 577.

### Novembre.

245. *Bladergroen (Willem)*. Bildung anorganischer Peroxyde und Persalze mittels Fluorgas. Diss. Basel (Prof. Fichter).
246. *Fichter (Fr.)*. Oxydationen mit Fluor. Basel. — Z. El. Ch. **33**, 513.
247. *Kojima (Yuzuru)*. Fortgesetzte Untersuchung zur Frage der Entstehung von Zucker aus Fett. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **190**, 352.
248. *Kuhn (Richard) und Albrecht (Otto)*. Racemisierungsversuche an optisch aktiven Diphensäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **458**, 221.
249. *Moser (Hans)*. Studien zur biochemischen Bedeutung der Pufferungskapazität. Diss. Basel (Prof. Spiro) und Kolloidchem. Beihefte **25**, 69.
250. *Müller-Magdeburg (Arno)*. Über Eisencyanfarben, insbesondere über das Miloriblau. Genf. — Ch. Z. **51**, 923.
251. *Pictet (René)*. Sur les alcaloïdes du poivre. Thèse. Genève (Prof. A. Pictet).
252. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Blausäure und Alkaloidpflanzen. Bern. Pharmazent. Inst. der Univ. — Pharm. Acta. Helv. **2**, 207.
253. *Rosenthaler (L.)*. Zur Prüfung der Treubschenschen Hypothese. Bern. Pharmazent. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **190**, 168.
254. *Ruggli (Paul)*. Geschichte der Färberei. — Verhandl. der naturf. Ges. in Basel **38**, 262.
255. *Schoop (M.)*. Vorläufige Mitteilung über ein neues Verfahren zur Herstellung von Klischees. Zürich. — Photogr. Korrespondenz **63**, 281.
256. *Schwyzer (Julius)*. Die Fabrikation der Alkaloide. (Berlin) Zürich.
257. *Seiler (K.)*. Über den Einfluss der aus dem Glase stammenden Verunreinigungen auf den Titer von Natronlaugen. Bern — Schw. Ap. Z. **65**, 577.
258. *Waser (Ernst)*. Über die pharmakologische Wirkung des Hexahydrophenylalans und Hexahydrotyrosins, sowie der zugehörigen Amine und Derivate. Zürich. — Arch. exp. Pathol. **125**, 129.
259. *Würz (Adolf)*. Über die Darstellung eines Phenylcamphers. Diss. Basel (Prof. Rupe).

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Tabellarische Übersicht der Naphtalinderivate, auf Grundlage des Werkes „Sur la constitution de la naphthaline et de ses dérivés par *F. Reverdin* et *E. Noelting*“, im Jahre 1894 bearbeitet von *F. Reverdin* und *H. Fulda*, unter Berücksichtigung der neueren Literatur bearbeitet von *E. J. van der Kam* (Amsterdam). I. Teil — Tabellen, 464 S.; II. Teil — Literatur, 252 S. Martinus Nijhoff, Haag 1927. Geh. fl. 35.—, geb. fl. 40.—.

Latex, sein Vorkommen, seine Gewinnung, Eigenschaften, sowie technische Verwendung, von Dr. *Ernst A. Hauser*, Frankfurt a/M. Mit 74 Abb. Verlag v. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Geh. M. 16.—, geb. M. 17.50.

Structure symbols of organic compounds and radicals, by *Ingo W. D. Hackh*, College of Physicians and Surgeons of San Francisco, Calif., U. S. A. 4 S. 1927.

Colour Users' Association, Year book 1928, by *Ellis Green*, Secretary, Manchester.

Lehrbuch der organischen Chemie, von Prof. *Paul Karrer*, Zürich. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1928. Geh. M. 34.—, geb. M. 36.

---

## Über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre (I)

von Friedrich Ebel und Egon Bretscher.

(12. XII. 27.)

Haftfestigkeit ist kein scharf umrissener Begriff. Man schuf damit zunächst nur einen Ausdruck<sup>1)</sup> für die in der organischen Chemie oft beobachtete Tatsache, dass zwei in der Molekel verbundene Atome ihrer Trennung einen von Fall zu Fall wechselnden Widerstand entgegensetzen. Da die Strukturformeln ursprünglich darüber keine Aussagen machten<sup>2)</sup>, war es notwendig, sie diesbezüglich zu erweitern. Die in dieser Absicht aufgestellten Theorien gehen im wesentlichen auf *Alfred Werner* zurück<sup>3)</sup>, der im Jahre 1891 den Gedanken von der wechselnden Bindefestigkeit aussprach. Es ist verständlich, dass man die einfachen Bilder *Werner's* in der folgenden Zeit durch ausführlichere, dem jeweiligen Stande der Physik angepasste Hypothesen ersetzte<sup>4)</sup>. Wir können aber im Rahmen dieser Untersuchungen davon absehen, näher auf sie einzugehen.

Einen offensichtlichen Hinweis auf die wechselnde Stärke atomarer Bindungen gab die Existenz des Triphenylmethyls<sup>5)</sup>. Ihm folgte die Entdeckung weiterer Radikale<sup>6)</sup>, die Kenntnis von ihrem verschiedenen Zerfallsgrad und damit die Sicherstellung der anfänglichen Vermutung. Nun verlangte die Behauptung, dass die gegenseitige Haftfestigkeit zweier Atome davon abhängt, wie sie in der Gesamtmolekel gebunden sind, ohne weiteres eine Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Haftfestigkeit; denn man durfte davon wichtige Aufschlüsse über den Bau der Molekel und das Wesen der Valenz erwarten. Den ersten Anstoss dazu finden wir bei *Thiele*<sup>7)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Der Ausdruck Haftfestigkeit oder Haftbarkeit scheint von *J. v. Braun* zu stammen, B. **33**, 2730 (1900).

<sup>2)</sup> Zusammenfassung *A. v. Baeyer's* über die Aufbauprinzipien der Kohlenstoffverbindungen, B. **18**, 2278 (1885).

<sup>3)</sup> Vierteljahrsschr. d. Naturforsch. Ges. Zürich **36**, 129 (1891); ferner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, Braunschweig, Vieweg.

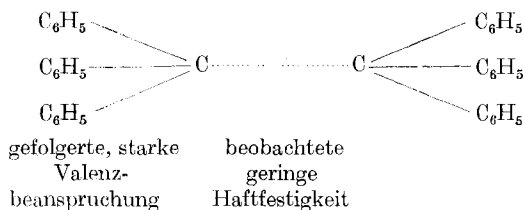
<sup>4)</sup> Die hauptsächlichsten seien hier angeführt: *Hugo Kauffmann*, Theorie der Valenzersplitterung in „Die Valenzlehre“, Stuttgart 1911, Enke; *J. Stark*, Valenzelektronen in „Prinzipien der Atomdynamik, Bd. III, „Die Elektrizität im chemischen Atom“, Leipzig bei Hirzel 1910; vgl. dazu auch *H. Pauly*, A. **383**, 254 (1911); B. **48**, 2010 (1915); J. pr. [2] **98**, 106 (1918); *D. Vorländer*, Positiv-negative Natur der Atome, B. **52**, 263 (1919) und schliesslich die Oktetttheorie, „*G. N. Lewis*, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle“, Übers. Vieweg 1927.

<sup>5)</sup> *M. Gomberg*, B. **33**, 3150 (1900).

<sup>6)</sup> Vor allem *W. Schlenk*, A. **394**, 195 (1912) und *H. Wieland*, „Die Hydrazine“, Stuttgart 1913; sowie B. **48**, 1078 (1915).

<sup>7)</sup> *J. Thiele*, A. **319**, 134 (1901).

der die Existenz des freien Triphenylmethyls durch die starke Beanspruchung erklärte, welche das Methan-Kohlenstoffatom von den drei Phenylvalenzen erfährt. Man hat bis zum heutigen Tag gegen diese Schlussweise keine Bedenken gefunden. Hauptsächlich deshalb, weil ohne sie schwerlich eine Erkenntnis über die Haftfestigkeit der nicht unmittelbar abdissoziierenden organischen Reste gewonnen werden könnte. Bis zu ihnen aber muss man sich die Molekel mindestens aufgeteilt denken; denn sie sind die ersten Bausteine, die allen Radikalen gemeinsam sind. Gesetzmässigkeiten können frühestens bei ihnen erwartet werden. Es ist jedoch gut im Auge zu behalten, dass die Haftfestigkeiten der Kohlenwasserstoffreste gefolgerte, die der Radikalteile beobachtete Dinge sind.



Da im folgenden von beiden die Rede sein wird, unter Betonung des Unterschiedes, wollen wir das in den Wörtern „Valenzbeanspruchung“ und „Haftfestigkeit“ zum Ausdruck bringen<sup>1)</sup>.

Weil aber trotz der so erweiterten Theorie die einer experimentellen Prüfung zugänglichen Fälle noch zu spärlich waren, fügte man dazu, dass nicht nur in dem freiwilligen Zerfall der Bindung die wechselnde Haftfestigkeit zum Ausdruck komme, sondern auch in der erzwungenen Trennung durch chemische Eingriffe<sup>2)</sup>. Die in die Augen fallenden Unterschiede, z. B. in der Verseifungsgeschwindigkeit der substituierten Benzylhaloide, legten ja diesen Gedanken sehr nahe. Dass die Reaktionsgeschwindigkeit aber nicht das primäre und anschauliche Mass für die Haftfestigkeit ist, zeigte sich gleich in den Unterschieden ihrer Auslegung. Man kann nämlich sagen, ein Atom sei deshalb so leicht auszutauschen, weil es nur schwach in der Molekel hänge<sup>3)</sup>. Man kann dafür jedoch auch seine „überschüssige freie Valenz“ verantwortlich machen<sup>4)</sup>, welche die raschere Bildung anfänglicher Additionsverbindungen ermöglicht. Es ist offenbar, dass sich die in der Radikalchemie gebräuchlichen Vorstellungen hier vermengen.

<sup>1)</sup> Wir bringen uns dadurch allerdings in einen gewissen Gegensatz zu dem herrschenden Brauch, wonach die beiden Begriffe nicht von verschiedener Bedeutung sind. Vgl. z. B. *K. v. Auwers*, B. **57**, 1051 (1924) und *J. v. Braun*, B. **56**, 2165 (1923).

<sup>2)</sup> *S. Skraup*, A. **419**, 1 (1919) u. zw. S. 31.

<sup>3)</sup> *K. v. Auwers* und *G. Wegener*, J. pr. [2] **106**, 226 (1923) u. zw. S. 241 bei Besprechung der Versuche von *Teppema*.

<sup>4)</sup> *S. Skraup*, a. a. O. u. zw. S. 32; s. a. *v. Auwers* J. pr. [2] **106**, 226, 232 ff. (1923).

Wenn es demnach scheint, als ob der ursprüngliche Begriff der Haftfestigkeit durch all die erwähnten Zusatzannahmen reichlich beschwert worden wäre, so muss uns die weitgehende Regelmässigkeit der Ergebnisse nachdenklich stimmen. Die Haftfestigkeitsreihen, welche die relativen Valenzbeanspruchungen der organischen Reste zum Ausdruck bringen sollen, sind nach den Befunden der verschiedensten Methoden<sup>1)</sup> mit geringer Abweichung einander gleich. Man kann darin die schattenhaften Umrisse grosser Gesetze nicht verkennen. Zwar sind die Reihen nur der vereinfachte Ausdruck tatsächlicher Beobachtungen; aber schon der geringste Versuch ihrer Deutung führt tief in das Dunkel der Valenz hinein<sup>2)</sup>. Unsicher zunächst noch wegen der mangelnden Definiertheit aller angewandten Vorstellungen und nicht allzu nachdrücklich wegen der halb qualitativen Art der Methode.

Darum halten wir es für nützlich, Schritt für Schritt die Grundlagen zu studieren; denn wir glauben, dass es schon Gewinn verspricht, wenn man sich vorerst nur eng genug an den vorgezeichneten Plan hält, auf dem die Haftfestigkeitsreihen beruhen.

#### Mass der Haftfestigkeit.

Unter den zur Wahl stehenden Begriffen Haftfestigkeit, Valenzbeanspruchung und freie Valenz ist nur die Haftfestigkeit zu einer unmittelbaren und hypothesenfreien Beschreibung geeignet. Wir beziehen sie auf die Beobachtung, dass es Atombindungen in verschieden weit fortgeschrittenem Zustande der Trennung gibt und sagen, sie ist die Ursache für diese Erscheinung. Die Zustände der Trennung werden verglichen und gemessen an dem Dissoziationsgrad und er ist deshalb auch das Mass für die Haftfestigkeit. Solange noch keine zahlenmässigen Zusammenhänge mit anderen Gebieten bekannt sind, kann man bei diesem Mass bleiben. Später ist es vielleicht zweckmässig, dafür die Dissoziationskonstante oder die mit ihr eng verknüpfte freie Energie zu verwenden.

Eine mit dieser Begriffsfestsetzung verbundene Folgerung verdient hervorgehoben zu werden. Die Haftfestigkeit ist keine Eigenschaft der Einzelmolekel, sondern des im dynamischen Gleichgewicht befindlichen Molekelhaufens. Sie ist der gemeinsame Ausdruck für die Äusserungen des Molekelteilchens und der statistisch geregelten Einflüsse der Phase.

Es ist notwendig, ein Bedenken zu besprechen, welches man gegen die gegebene Definition vorbringen könnte: dass nämlich die Dissoziationskonstante kein zuverlässiges Mass für die Haftfestigkeit sei, weil durch das Nichteintreten des Gleichgewichtes eine ganz falsche Grösse vorgetäuscht werden könnte. Dazu muss man bemerken, dass keines von den Beispielen, in denen die Körper trotz der thermodyna-

<sup>1)</sup> Zusammengestellt bei *J. v. Braun*, B. 56, 2165 (1923).

<sup>2)</sup> *W. Schlenk* und *H. Mark*, B. 55, 2285 u. zw. 2291 (1922).

mischen Forderung nicht miteinander reagieren, diesen Einwand unterstützen kann. Bei uns ist die Dissoziation längs der betrachteten Bindung die einzige Reaktion und in allen jenen Fällen schliessen sich daran noch weitere an, z. B. der Zusammentritt der Bruchstücke zu neuen Molekeln. Das ist aber der wesentliche Unterschied. *K. F. Herzfeld* entwickelte die Anschauung<sup>1)</sup>, dass die Vereinigung zweier Atome zur Molekel keiner Aktivierungswärme bedarf, dass also jeder Zusammenstoss auch zur chemischen Vereinigung führt. Wir übernehmen diese Hypothese mit der Erweiterung, dass überhaupt jeder Zusammenstoss zwischen zwei Atomen, auch der in zwei Molekeln befindlichen, die Herstellung einer Bindung bewirkt. Die Affinität dieses Vorganges bestimmt die Konzentration des Assoziationsproduktes. Wie die Affinität ihrerseits von der „Valenzkraftverteilung“ in der Molekel oder von der Temperatur abhängt, ist eine spätere Frage.

Wir legen jedoch Wert darauf, festzustellen, dass die Brauchbarkeit der Haftfestigkeitsdefinition durchaus nicht von der Gültigkeit dieser Hypothese abhängt; denn die in Wirklichkeit bekannten Reaktionen, welche in der blossen Aufspaltung einer Bindung bestehen, führen ohne Ausnahme in kurzer Zeit zum Gleichgewicht<sup>2)</sup>. Darum besteht kein Hindernis, wenn wir für die nicht in Umwandlung begriffene Molekel annehmen, dass jede Bindung ihrer Haftfestigkeit entsprechend aufgespalten ist. Um die weitere Untersuchung nicht von vornherein mit einer Hypothese zu belasten, müssen wir von den Vorstellungen der Wertigkeit und der Haupt- und Nebervalenzen absehen<sup>3)</sup> und voraussetzen, dass grundsätzlich alle Kombinationen von Atomverbänden vorkommen, die allerdings nach Massgabe ihrer Affinität (bezüglich der Aufspaltung jeder einzelnen Bindung) nur mit Auswahl analytisch nachweisbar sind.

Die so festgelegte Definition der Haftfestigkeit kann sinngemäss nur bei einer Untersuchung über die Statik der Molekel fruchtbar

<sup>1)</sup> *K. F. Herzfeld*, Ann. Physik [4] **59**, 635 (1919) u. zw. 645. Er hat zwar später seine Auffassung für nicht zulässig erklärt, Z. El. Ch. **31**, 358 (1925), aber *M. Bodenstein* und *G. Jung*, Z. physikal. Ch. **121**, 127 (1926) konnten mit ihrer Hilfe aus der Kinetik der Bromwasserstoffbildung die Dissoziationswärme des Wasserstoffs zu 106 000 cal. berechnen. Dieser Wert, der dem neuesten direkt gemessenen (*K. Wohl*, Explosionsmethode Z. El. Ch. **30**, 49 (1924)) sehr nahe kommt, spricht deutlich für die Berechtigung der ursprünglichen *Herzfeld*'schen Hypothese; s. a. *M. Bodenstein*, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin, **1926**, Physik.-Mathemat. Klasse 104; C. **1926**, II, 522.

<sup>2)</sup> Die einzigen Beispiele, bei denen das Prinzip mit voller Sicherheit angewandt werden kann, sind die Zerfälle der zweiatomigen Gase. Schon die Radikaldissoziationen der organischen Chemie, obwohl auch sie zum Gleichgewicht führen, sind verdächtig wegen der Teilnahme des Lösungsmittels. Es genügt für den schnellen Ablauf bimolekularer Reaktionen sogar schon, wenn die eine Molekel in unmittelbarer Reaktionsbereitschaft ist:  $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$  (*M. Trautz*, Z. anorg. Ch. **104**, 174 (1918); ferner HBr-Bildung, *M. Bodenstein* und *J. Lütkemeyer*, Z. physik. Ch. **114**, 208 (1925)).

<sup>3)</sup> Für homöopolare Bindungen.



werden. Ihre Anwendung auf die chemische Dynamik ist nicht ohne weiteres möglich; denn die dort in Erscheinung tretenden Kräfte haben ihre eigene Beschreibung. Und da unsere Sorge ist, keine Zusammenhänge vorwegzunehmen, müssen wir vorerst neben das Mass für die Haftfestigkeit ein für die chemischen Umsetzungen eigentümliches Mass der Reaktionsfähigkeit stellen.

Natürlich ist es nicht zweckmässig, bei der Erforschung eines neuen Gebietes zwei voneinander unabhängige Grundbegriffe zu haben. Solange man jedoch nicht weiss, ob Haftfestigkeit oder Reaktionsfähigkeit, ob Statik oder Dynamik der weiteren Arbeit zuträglicher sind, ist es gut, beide zu beachten. Immerhin wollen wir insofern eine Auswahl treffen, dass der hypothesenfreieste Begriff als Ausgangspunkt für quantitative Untersuchungen dienen soll. Das ist, wie wir vorausschicken, die Haftfestigkeit. Die Reaktionsfähigkeit braucht darum nicht weniger wertvoll zu sein; denn sie vermag wegen ihrer Sinnfälligkeit und ihrer vielfältigen Anwendbarkeit wertvolle Hinweise zu geben, die sogar ein besonderes Gewicht erlangen, wenn man den vermuteten Zusammenhang zwischen den zwei Grössen schärfer fassen kann.

Aus all diesen Gründen haben wir versucht, uns von der Reaktionsfähigkeit ein Bild zu machen, obwohl die Unsicherheit recht gross ist im Vergleich zu der so einfach definierbaren Haftfestigkeit.

Die Reaktionsfähigkeit eines chemischen Systemes wird an der Geschwindigkeit seiner Umwandlung gemessen. Das ist erlaubt und wäre als blosser Wortbildung sogar überflüssig, wenn man nicht gewohnt wäre, die Reaktionsfähigkeit in Gegensatz zur thermo-dynamischen Erwartung zu stellen. Wasserstoff und Sauerstoff z. B., die eine riesenhafte freie Energie zur Vereinigung drängt, sind bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich nebeneinander beständig<sup>1)</sup>, und Stickstoffdioxid, für dessen Assoziation fast kein thermodynamischer Grund besteht, ist kaum anders denn als Gleichgewichtsgemisch zu fassen. So dargestellt, ergibt sich für die Reaktionsfähigkeit eine völlige Unabhängigkeit von der Affinität des Vorganges und eine starke und durchaus unverständliche Abhängigkeit von der Konstitution der beteiligten Stoffe. Beides ist für unseren Zweck gleich ungeeignet und wir müssen nach einem Ausweg suchen.

Es kann als gesicherte Tatsache betrachtet werden, dass die weitest ausgedehnte Zahl aller Reaktionen über Zwischenstufen verläuft<sup>2)</sup>. Die reagierenden Stoffe treten zuerst zu Additionsverbindungen zusammen, die entweder sofort oder nach weiterer Umwandlung in die Endprodukte zerfallen. In einer solchen Kette von Elementarreaktionen ist eine, die langsamste, geschwindigkeitsbestimmend. Man kann also nicht

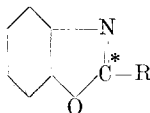
<sup>1)</sup> Z. B. W. Nernst, Lehrbuch, 8.—10. Aufl. S. 757.

<sup>2)</sup> Zusammengefasst bei F. Henrich, „Theorien der organischen Chemie“, Braunschweig, 4. Aufl. 1921, bes. S. 149ff.

von der Reaktionsfähigkeit der Körper schlechtweg sprechen; denn in den seltensten Fällen sind die uns fassbaren Verbindungen die unmittelbaren Reaktionsteilnehmer, und nur mit Beschränkung auf diese kann die Geschwindigkeit als Mass für die Reaktionsfähigkeit gelten.

Allein das genügt noch nicht, um einen brauchbaren Begriff zu schaffen. Wir sprachen bisher nur von der Reaktionsfähigkeit des Systems. Viel wichtiger ist die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Körper — wenn es eine solche überhaupt gibt. Man muss diesen Zweifel wohl haben; denn es ist durchaus denkbar, dass zwei miteinander reagierende Molekeln sich gegenseitig beeinflussen und dass der zur Vereinigung notwendige Mindestenergieinhalt bei beiden in einer Art Resonanz sein muss<sup>1)</sup>. Die organische Chemie zwar hat sich nie mit derartigen Bedenken beschwert, sondern stillschweigend vorausgesetzt, dass es Grössen gibt, eigentümlich der Molekel und unabhängig vom Reaktionspartner, die den Beitrag des einzelnen Stoffes zur Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Es ist klar, dass die sichere Begründung dieser Ansicht von grösster Bedeutung ist. Ein praktisches Beispiel möge das noch hervorheben.

*Skraup* bestimmte die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoffresten<sup>2)</sup> aus der relativen Leichtigkeit, mit der ein Benzoxazol an der C\*-O-Bindung durch Wasser gesprengt wird. Je schneller die Hydrolyse vor sich geht, desto grösser ist die Reaktionsfähigkeit des Oxazols (und, wie er schliesst, auch die freie Valenz am C\*-Atom, was uns aber erst später interessieren soll). Die Grundbedingung für diese Folgerung ist natürlich, dass die Reaktionsfähigkeit des Wassers in allen Fällen konstant ist.



Unser Ziel in dieser Arbeit ist nun, zu beweisen, dass es tatsächlich eine Eigenschaft gibt, welche die Schnelligkeit des chemischen Umsatzes regelt, welche konstant und unabhängig von den übrigen Reaktionsteilnehmern ist und die man daher füglich als *Reaktionsfähigkeit des Stoffes bezeichnen darf*. Danach wollen wir untersuchen, wie diese Grösse mit der schon definierten Haftfestigkeit zusammenhängt und welche Bedeutung ihr zukommt.

<sup>1)</sup> In den thermodynamischen und statistischen Ableitungen des Zusammenhanges zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Annahme darüber nicht nötig. Die Aktivierungsenergie tritt dort immer als Summe aller Einzelaktivierungsenergien auf. S. z. B. die nachher erwähnten Arbeiten von *Trautz* oder *R. Tolman*, „Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry“, A. C. S. Monographs, New York 1927.

<sup>2)</sup> *S. Skraup*, A. **419**, 1 (1919); B. **55**, 1080 (1922).

Da ein Begriff, welcher den eben geschilderten Aufgaben dienen soll, weder in der Thermodynamik noch in der chemischen Kinetik vorhanden ist, so steht es uns frei, ihn definitionsgemäss festzulegen. Die einzige Beschränkung ist, dass er einfach und zweckmässig genug sei, um eine experimentelle Messung zu ermöglichen. Am sichersten erscheint darum der Weg, welcher seinen Ausgang von der gefühlsmässigen Vorstellung der Chemiker nimmt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit um so grösser sei, je grösser die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stoffe ist. Wir fassen das quantitativ und sagen:

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkt der einzelnen Reaktionsfähigkeiten.

$$(1) \quad k = \alpha \cdot |A| \cdot |B| \cdots$$

$k$  ist die Geschwindigkeitskonstante,  $\alpha$  Proportionalitätsfaktor,  $|A|$ ,  $|B| \cdots$  sind die Reaktionsfähigkeiten der Stoffe  $A$ ,  $B \cdots$   $|A|$ ,  $|B|$  sind voneinander unabhängige Stoffkonstante.

Etwas allgemeiner wäre die Fassung

$$(2) \quad k = \varphi(|A| \cdot |B|)$$

mit der Bedingung  $k = 0$  für  $|A|$  oder  $|B| = 0$ . Wir halten es jedoch für richtiger, bis zum Auftreten eines Widerspruches die einfache Gleichung (1) zu erörtern.

Von keiner der auf der rechten Seite von (1) stehenden Grösse kennen wir die Dimension.  $\alpha$  muss unabhängig sein von  $|A|$  und  $|B|$ , dass es aber eine universelle Konstante sei, ist keine notwendige Bedingung. Unter der alleinigen Annahme nämlich, dass es für sehr nahe verwandte Reaktionen sich gleich bleibt, ist Gleichung (1) der experimentellen Prüfung zugänglich.

Wir schreiben

Schema (I)	Reaktion I: $k_I = \alpha  A   B $
	„ II: $k_{II} = \alpha  A   C $
	$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{ B }{ C }$
	Reaktion I': $k'_I = \alpha'  A'  \cdot  B $
	„ II': $k'_{II} = \alpha'  A'  \cdot  C $
	$\frac{k'_I}{k'_{II}} = \frac{ B }{ C }$
Also	$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{k'_I}{k'_{II}}$

Die notwendige Folge von (1) ist also, dass in zwei Reaktionspaaren von der vorstehenden Form das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten dasselbe ist und umgekehrt ist die experimentelle Bestätigung dieser Beziehung der Beweis dafür, dass sich eine Trennung

des Geschwindigkeitskoeffizienten in Stoffkonstante durchführen lässt. Der Beweis ist uns gelungen. Amine und Halogenverbindungen reagieren in einigen Fällen in einer Weise miteinander, welche die Prüfung gestattet. Die eingehende Besprechung wollen wir jedoch in den folgenden Abschnitt verlegen, um hier das Bild von der Reaktionsfähigkeit noch ausbauen zu können.

Ein Vorteil der Definitionsgleichung (1) ist ihre beinahe vollständige Hypothesenfreiheit. Man kann auf ihrer Grundlage die relativen Reaktionsfähigkeiten aller Stoffe messen, wenn man bei einer Standardreaktion willkürlich  $\alpha = 1$  setzt, und wenn man, was im Prinzip zutreffen möge, immer die notwendigen, genau bekannten Reaktionen zur Hand hat. Soweit die Reaktionsfähigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Molekelbau untersucht werden soll (z. B. zum Zwecke einer Aussage über „freie Valenz“ oder Haftfestigkeit) genügen diese Verhältniszahlen vollkommen. Sobald man aber darüber hinaus ein Verständnis sucht für das Wesen der Reaktionsfähigkeit durch Zurückführung auf bekannte Größen, sind Annahmen und Hypothesen nötig.

Eine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, welche uns in diesem Bemühen sehr zustatten kommt, ist von *Troutz* ausgearbeitet worden<sup>1)</sup>.

*Troutz* schreibt die Gleichung der Reaktionsisochore in der Form

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q_1^0}{RT^2} + \frac{Q_2^0}{RT^2} - \frac{\sum v_1 \int_0^T c_{v_1} dT}{RT^2} + \frac{\sum v_2 \int_0^T c_{v_2} dT}{RT^2}$$

Integriert unter Einführung des *Nernst'schen* Theorems

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{Q_1^0}{RT} - \frac{Q_2^0}{RT} - \frac{\sum v_1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_{v_1} dT + \frac{\sum v_2}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_{v_2} dT - \sum v_i$$

Diese Gleichung lässt sich in die zwei inversen Anteile spalten, da eine „prädisponierende Verwandtschaft“ nicht denkbar ist:

$$\ln k_1 = \frac{Q_1^0}{RT} - \frac{\sum v_1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_{v_1} dT - \sum v_1 i + \ln a$$

( $\ln a$  ist ein formales Glied, das bei der Zerlegung eingeführt werden muss.)

oder allgemein

$$(3) \quad k = \alpha \cdot e^{\frac{Q^0}{RT} - \frac{\sum v}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_v dT - \sum v_i}$$

<sup>1)</sup> Das Literaturverzeichnis der zahlreichen *Troutz'schen* Arbeiten bei *K. F. Herzfeld*, Ann. Physik [4] **59**, 635 (1919).

Von dieser *Trautz'schen* Gleichung ist nur noch ein kleiner Schritt zu unserer Gleichung (1). Wir ordnen (3) und schreiben:

$$(4) \quad k = \alpha \cdot \left| e^{\frac{Q^0}{RT} - \frac{\nu}{R} \int \frac{dT}{T} \int_0^T c_v dT - \nu i} \right| \cdot \left| e^{\frac{Q^{0'}}{RT} - \frac{\nu'}{R} \int \frac{dT}{T} \int_0^T c_v' dT - \nu' i'} \right| \dots$$

Die jeweiligen  $e$ -Exponenten enthalten ausser allgemeinen Konstanten nur Grössen, die von dem betreffenden Stoff allein abhängen. Unklar ist allerdings die physikalische Bedeutung von  $Q^0$ ,  $Q^{0'}$ .  $\alpha$  ist nach *Trautz* eine universelle Konstante. Damit wird Gleichung (4) identisch mit Gleichung (1), wenn man für die einzelnen  $e$ -Funktionen die Symbole  $|A|$ ,  $|B|$  setzt.

$$(1) \quad k = \alpha \cdot |A| \cdot |B|^{-1}$$

Auf Grund der Identität von (1) und (4) stellt sich also die Reaktionsfähigkeit als ein Zahlenfaktor dar, dessen Grösse durch gewisse thermische Eigenschaften der Molekel bestimmt wird (spezifische Wärme, *Nernst'sche* Dampfdruck-Integrationskonstante) und durch eine Energiegrösse  $Q^0$ , die noch der näheren Auslegung bedarf. *Trautz* erklärt sie als die Nullpunkts-Aktivierungswärme<sup>2)</sup>, die den Betrag angibt, um den sich beim absoluten Nullpunkt die mittlere Energie der reagierenden Molekeln von der mittleren Energie aller Molekeln unterscheidet. Sie ist nach ihm das Mass für die Reaktionsfähigkeit der Stoffe<sup>3)</sup>. Insgesamt ermöglichen also rein thermische Grössen auf Grund der Gleichung (4) die Berechnung des Absolutwertes der Reaktionsfähigkeit, gleichgültig, ob man  $Q^0$  oder die ganze  $e$ -Funktion als deren Ausdruck ansieht.

Der eigentliche Gewinn besteht indessen nicht darin, sondern in dem Nachweis, dass die Definitionsgleichung (1) den thermodynamischen und kinetischen Prinzipien nicht widerspricht. Im Zusammenhang mit der verhältnismässig leichten experimentellen Prüfbarkeit gewinnt sie dadurch eine grosse Bedeutung. Von ihr muss jede quantitative kinetische Untersuchung über die Hafffestigkeit, über deren Zusammenhang mit der Struktur und letzten Endes über das Wesen der Valenz ihren Ausgang nehmen. Es war deshalb notwendig, sie auf eine viel sicherere Grundlage zu stellen, als es *Trautz* in seiner mit manchen Hypothesen behafteten Theorie möglich ist. Allerdings enthält die *Trautz'sche* Gleichung viel eingehendere Angaben über das Wesen der Reaktionsfähigkeit. Der Verzicht jedoch auf jede Erklärung und die Beschränkung auf die für das weitere Studium der Hafffestigkeit allein notwendige Erkenntnis von der Konstanz und der Unabhängigkeit der Reaktionsfähigkeiten sind die Ursache für die gänzliche Hypothesenfreiheit der Gleichung (1).

<sup>1)</sup> Die Ableitung gilt natürlich nur für den Fall idealer Gase.

<sup>2)</sup> *M. Trautz*, Z. physikal. Ch. **68**, 295 (1909).

<sup>3)</sup> Genauer gesagt für die Reaktionsfähigkeit des Systems; denn *Trautz* zerlegt die Aktivierungswärmen nicht in einzelne Stoffanteile.

Die Reaktionsfähigkeit wird an der Geschwindigkeit der tatsächlich verlaufenden Reaktion gemessen. Immer, wenn zwei Stoffe zusammen-treten, vollzieht sich die Umsetzung mit einer Geschwindigkeit, welche dem Produkt  $|A| |B|$  proportional ist. Jene Fälle, wo Körper nicht miteinander reagieren, deren Reaktionsvermögen gegenüber anderen Partnern aber klar zu Tage tritt, sind dadurch zu erklären, dass die Kette der Elementarreaktionen zwar begonnen hat, aber infolge der äusserst geringen Reaktionsfähigkeit oder Konzentration eines Zwischen-gliedes nicht zu Ende kommen kann. Um nicht von vornherein in Abhängigkeit von den Strukturformeln zu geraten, müssen wir annehmen, dass grundsätzlich alle Verbindungen mit allen reagieren.

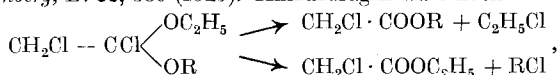
Nachdem wir so im Besitz einer Definition sind, welche gestattet, die relativen Reaktionsfähigkeiten der Körper zu messen, ist die weitere Aufgabe nach dem Zusammenhang mit der früher definierten Haft-festigkeit zu suchen.

Die Elementarreaktion, welche der Gleichung (1) zugrunde liegt, ist an keine besondere Vorstellung geknüpft. Wenn man sich jedoch ein Bild von ihr machen will, ist es naheliegend, an die Herstellung oder Lösung einer einzelnen chemischen Bindung zu denken. Dafür spricht vor allem, dass die Versuche, welche gemacht wurden, um den wirk-lichen Reaktionsverlauf kennen zu lernen, am besten so gedeutet werden<sup>1)</sup>. Unmittelbare doppelte Umsetzungen gibt es demnach nicht. Die oft erwähnten Haftfestigkeitsuntersuchungen im besonderen benützen, wie eine Zusammenstellung von *Schönberg*<sup>2)</sup> zeigt, durchwegs Reak-tionen, bei denen es sich um den Zerfall primär gebildeter Komplexe handelt.

Aus dieser Anschauung folgt sofort, dass Haftfestigkeit und Reak-tionsfähigkeit keine sehr verschiedenen Dinge sein können. Beide beziehen sich auf die Stärke einer Bindung, entweder durch die Geschwin-digkeiten der Hin- und Herreaktion oder durch eine von ihnen allein. Unsere Voraussetzung sei nun, dass die qualitativ festgestellte Parallelität der aus statischen und dynamischen Methoden gewonnenen Angaben über die Valenzbeanspruchung organischer Reste auch quantitativ gelte. Kein Chemiker wird daran zweifeln. Die wenigen Unstimmig-keiten beruhen auf der grossen Verschiedenheit der untersuchten Systeme, wodurch sterische und andere Einflüsse in unkontrollierbarer Weise das Ergebnis trüben mögen<sup>3)</sup>. Die folgende Ableitung nimmt an, es

<sup>1)</sup> Z. B. *H. Wieland* und *E. Sakellarios*, B. **52**, 898 (1919); ferner „Die Hydrazine“ S. 69.

<sup>2)</sup> *A. Schönberg*, B. **58**, 580 (1925). Hinzuzufügen wäre noch



*H. Crompton* und *P. L. Vanderstichele*, Soc. **117**, 691 (1920).

<sup>3)</sup> *v. Auwers*, J. pr. [2] **106**, 236 (1923); *St. Goldschmidt* und *K. Renn*, B. **55**, 628 (1922).

wäre möglich, an ein und demselben Körper beide Methoden anzuwenden. Leider ist es uns nicht gelungen, ein praktisches Beispiel dafür zu verwirklichen und darum begnügen wir uns mit einer rein theoretischen Behandlung.

Das Mass für die Haftfestigkeit ist der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten der beiden inversen Reaktionen des Dissoziationsgleichgewichtes, und das Mass für die Reaktionsfähigkeit ist die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion allein (in unserem Falle der Dissoziation). Nach der Voraussetzung sind beide einander proportional. Daraus folgt

$$(5) \quad K = a \cdot k_1$$

( $K$  ist die Gleichgewichtskonstante (Haftfestigkeit),  $k_1$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation (Reaktionsfähigkeit),  $a$  ist eine Proportionalitätskonstante).

Andererseits ist

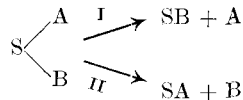
$$(6) \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

Also

$$(7) \quad k_2 = \text{const.}$$

Die Geschwindigkeit, mit der sich eine Bindung bildet, ist von der besonderen chemischen Natur ihrer Komponenten unabhängig.

In dem Schema (II)



heisst das, die Geschwindigkeit der Assoziation I ist gleich der von II (Reaktionsrichtung umgekehrt wie die Pfeile)<sup>1)</sup>.

Zu fast demselben Ergebnis kommt man bei Benützung der schon in der Einleitung erwähnten *Herzfeld-Bodenstein'schen* Theorie, wonach die Vereinigung zweier Atome keiner Aktivierungswärme bedarf. Wenn man diese Auffassung auch für den Zusammenstoss zweier Atome gelten lässt, die in zwei Molekeln gebunden sind — im Gegensatz zu *Boden-*

<sup>1)</sup> Bei den in Wirklichkeit vorkommenden Reaktionen ist es allerdings nicht leicht zu entscheiden, welches die geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion ist. Wenn

$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{R}_1 - \text{S} - \text{R}_2 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$$

z. B. der Komplex  $\text{R}_1 - \text{S} - \text{R}_2$  zerfällt, so ist das auf verschiedene Weise denkbar. Sagen

wir einmal, um das Schema II an einem besonderen Fall verwirklicht zu sehen, die langsamste Reaktion sei die Abspaltung des Broms. Der verbleibende Rumpf verliert dann sofort den am lockersten sitzenden Kohlenwasserstoffrest ( $\text{R}_1$  oder  $\text{R}_2$ ), der sich seinerseits unendlich schnell mit dem Bromatom verbindet.

stein —, so folgt, dass die Assoziation proportional der Zahl der molekularen Zusammenstöße ist<sup>1)</sup>).

$$(8) \quad \frac{d[C_1]}{dz} = k_2[C_1][C_2] = f \cdot \frac{Z}{N} = f \cdot 10^{28,4427} \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot \sigma_{12}^2 \sqrt{T \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} \quad 2)$$

$C_1$  ist die Konzentration des Stoffes I,  $C_2$  die des Stoffes II,  $Z$  ist die Zahl der Zusammenstöße,  $N$  die *Loschmidt'sche* Zahl,  $\sigma_{12}$  ist der mittlere Durchmesser der Molekeln von I und II,  $T$  die Temperatur;  $M_1$ ,  $M_2$  sind die Molekulargewichte,  $f$  ist ein Proportionalitätsfaktor.

$$(9) \quad k_2 = f \cdot 10^{28,4427} \cdot \sigma_{12}^2 \sqrt{T \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}}$$

Für eine zweite Atomreaktion ist entsprechend

$$k_2' = f \cdot 10^{28,4427} \cdot \sigma_{12}'^2 \sqrt{T \frac{M_1' + M_2'}{M_1' \cdot M_2'}}$$

( $\sigma_{12}'$  ist der mittlere Durchmesser der Molekeln I' und II',  $M_1'$  und  $M_2'$  sind die entsprechenden Molekulargewichte).

Für den Fall des Schemas II ist

$$(10) \quad M_1 + M_2 = M_1' + M_2'$$

und

$$(10a) \quad \sigma_{12} = \sigma_{12}'$$

Also

$$(11) \quad \frac{k_2}{k_2'} = \sqrt{\frac{M_1' \cdot M_2'}{M_1 \cdot M_2}}$$

Der Ausdruck rechts ist in den praktisch in Betracht kommenden Fällen sehr nahe gleich 1. Am weitesten entfernt er sich von diesem Wert, wenn

$$\begin{aligned} M_1' \cdot M_2' &= \min \\ M_1 \cdot M_2 &= \max \end{aligned}$$

Es möge z. B. sein

$$M_1 + M_2 = M_1' + M_2' = 300$$

Für den Fall, dass  $M_1'$  eine Methylgruppe ist (= 15; der kleinste bei den Haftfestigkeitsuntersuchungen vorkommende Wert), wird

$$(11a) \quad \left| \frac{k_2}{k_2'} \right|_{\min} = \sqrt{\frac{15 \cdot 285}{(150)^2}} \approx \frac{1}{4}$$

eingesetzt in (6):

$$(12) \quad \frac{K}{K'} = \frac{4 k_1}{k_1'}$$

Das bedeutet: Wenn auf Grund des Dissoziationsgleichgewichtes das Verhältnis zweier Haftfestigkeiten bestimmt worden ist, so kann unter

<sup>1)</sup> Von dem sterischen Faktor sei abgesehen.

<sup>2)</sup> S. *Dushman*, Am. Soc. **43**, 407 (1921).



ungünstigen Umständen das Verhältnis der Reaktionsfähigkeiten bis viermal so gross sein. Meistens ist es nahe das gleiche. Also nicht vollständige Proportionalität, wie wir annahmen (Gleichung (5)), sondern nur angenäherte.

Die vorliegenden Arbeiten gestatten nicht, zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden. Dazu müssten die Messungen viel genauer gestaltet werden können. Es fällt uns aber auf, dass die Anordnung der organischen Reste in „Haftfestigkeitsreihen“ kleine gegenseitige Verschiebungen aufweist, die in einzelnen Fällen sogar zu einem Platzwechsel führen<sup>1)</sup>. *v. Auwers* schreibt das unbekanntem, vermutlich sterischen Einflüssen zu<sup>2)</sup>. Vielleicht jedoch liegt die Ursache tiefer, indem die Schwankungen durch die Benützung der Reaktionsfähigkeit zu Haftfestigkeitsbestimmungen bedingt sind. Übrigens sprechen die *v. Braun*'schen Versuche<sup>3)</sup> dafür, dass sterische Einflüsse von untergeordneter Bedeutung sind.

Natürlich kann die Beziehung (12) keinen Anspruch auf strenge Gültigkeit erheben. Das ist auch nicht ihr Zweck. Sie soll vielmehr vor Augen führen, dass die auffallende Übereinstimmung von statischen und dynamischen Methoden der „Haftfestigkeits“-Bestimmungen auf Grund anderer Tatsachen verständlich ist.

Damit glauben wir uns im Besitze der notwendigsten Klarheit über die Grundmasse der Haftfestigkeitslehre. Ob sie zweckmässig genug sind, wird ihre Anwendung bei der quantitativen experimentellen Prüfung der übrigen Ansichten über Valenzbeanspruchung zeigen.

### Experimenteller Teil.

Wir erkannten, dass der Nachweis der Konstanz und Unabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit davon abhängt, zwei Reaktionspaare zu finden, wie sie in dem Schema I skizziert sind. Theoretisch am durchsichtigsten wären die Verhältnisse in der Gasphase gewesen. Abgesehen jedoch davon, dass es kaum möglich ist, trotz der grossen Zahl untersuchter Gasreaktionen vier für unsern Zweck geeignete herauszufinden, besteht immer die Gefahr, durch Wandkatalysen, durch Spuren von Fremdgasen (Wasserdampf) und andere unkontrollierbare Einflüsse über den wahren Reaktionsverlauf getäuscht zu werden. Dessen Kenntnis ist notwendig, weil man nur durch ihn eine Gewähr für die absolute Vergleichbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten hat. Die Symbole  $|A| |B| \dots$  bedeuten ja nicht die Reaktionsfähigkeiten der eingebrachten Körper, sondern die der an der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktion unmittelbar beteiligten. Es ist nicht nötig, die

<sup>1)</sup> *J. v. Braun* und *K. Moldaenke*, *B.* **55**, 2165 (1923); *J. v. Braun*, *R. Fussgänger* und *M. Kuhn*, *A.* **445**, 201 (1925).

<sup>2)</sup> *v. Auwers*, Fussnote 3, *S.* 290; ferner *B.* **57**, 1051 (1924).

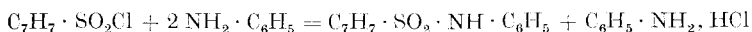
<sup>3)</sup> *J. v. Braun* und *R. Murjahn*, *B.* **59**, 1202 (1926); s. dazu auch *J. B. Shoosmith* und *R. H. Slater*, *Soc.* **128**, 214 (1926); *S. C. J. Olivier*, *R.* **45**, 296 (1926).

Struktur und die Zusammensetzung dieser letzten Reaktionspartner zu kennen, aber man muss sicher sein, dass sie sich entsprechen.

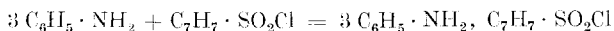
Aus all den Gründen schienen uns Reaktionen in Lösung aussichtsreicher. Zwar verschwindet dort die Definiertheit der Reaktionsteilnehmer. Aber das macht nichts aus. Man tauscht dafür eine grosse Mannigfaltigkeit der Auswahl ein. Das Lösungsmittel nimmt sicher an der Reaktion teil und man muss sorgfältig untersuchen, ob es die Vergleichbarkeit stört. Das beschränkt immerhin die Zahl der geeigneten Fälle ziemlich stark. Dagegen ist ein Vorteil, dass fremde Katalysatoren meist vollständig von dem Lösungsmittel übertönt werden. Ein weiterer Faktor, der bei den Umsetzungen grosser organischer Molekeln wahrscheinlich von Bedeutung ist, den man aber nicht genau fassen kann, ist der sterische. Die daraus entstehende Unsicherheit wird am besten vermieden, indem man die zwei Reaktionspaare sehr nahe verwandt macht, was überdies schon durch die Bedingung gefordert wird, dass die Reaktionsmechanismen identisch sind.

Es ist gar nicht leicht, alle diese Richtlinien zu beachten. Nach einigen vergeblichen Versuchen sind wir dazu gekommen, die zwei zusammengehörigen Reaktionen (z. B. I und II des Schemas I) in einem Gemisch vor sich gehen zu lassen. Wir beschreiben hier den Fall, an dem schliesslich die genauen Messungen durchgeführt werden konnten.

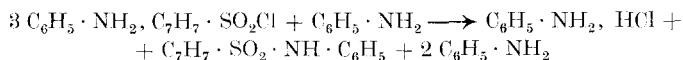
Anilin und Toluol-p-sulfochlorid reagieren in ätherischer Lösung mit messbarer Geschwindigkeit zu Toluol-p-sulfanilid und Anilin-chlorhydrat.



So einfach diese Reaktion aussieht, so verwickelt ist sie, wie die kinetische Untersuchung zeigt, in Wirklichkeit<sup>1)</sup>. Es treten zunächst drei Molekeln Anilin mit einer Molekel Sulfochlorid zu einem Komplex zusammen, der sehr schnell und in äusserst kleiner Konzentration entsteht.



Die strukturechemische Deutung dieser Anilin-Sulfochlorid-Verbindung wurde früher (l. c.) erörtert. Wir wollen aber wiederholen, dass sie hier ganz nebensächlich ist. Der Komplex reagiert langsam und messbar weiter mit einer vierten Molekel Anilin zu Sulfanilid, Anilin-chlorhydrat und zwei Anilinmolekeln, die wieder frei werden.



Die zweite Stufe der Reaktion ist bimolekular. Das Anilin kann ersetzt werden durch eine andere Base, z. B. durch Dimethylanilin. Dagegen reagiert die Tertiärbase Dimethylanilin allein natürlich nicht mit Sulfochlorid. Wenn wir infolgedessen zu einer ätherischen Lösung

<sup>1)</sup> *F. Fbel*, B. **60**, 2079 (1927).

von Toluol-p-sulfochlorid ein Gemenge von Anilin und Dimethylanilin setzen, wird folgendes eintreten. Drei Anilinmolekeln bilden mit einem Sulfochlorid den Komplex und dieser setzt sich zum Teil um mit Anilin zu Sulfanilid und Anilin-chlorhydrat und zum Teil mit Dimethylanilin zu Sulfanilid und Dimethylanilin-chlorhydrat. Wir haben zwei gleichzeitig verlaufende Nebenreaktionen ähnlichster Art und entsprechen so den Forderungen, die wir vorhin für die Prüfung des Proportionalitätsgesetzes aufgestellt haben. Wenn es uns auch noch gelingt, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Nebenreaktionen zu berechnen, sind wir am Ziel; denn das zweite Reaktionspaar, das für die Prüfung der Konstanz von  $\frac{|B|}{|C|}$  notwendig ist, ist sofort gegeben, wenn man das Sulfochlorid durch das Sulfo-bromid ersetzt.

Wir wollen das allgemeine Schema I am besonderen Falle noch einmal verdeutlichen.

Reaktionspaar I, II

A entspricht dem Komplex Sulfochlorid-Anilin<sub>3</sub> (vielleicht mit Äthermolekeln assoziiert).

B und C entsprechen dem Anilin und dem Dimethylanilin (jeweils + Äther).

Reaktionspaar I', II'

B und C dasselbe. A' ist Sulfo-bromid-Anilin<sub>3</sub> (+ Äther).

Das heisst also, dass das Verhältnis der Anilinreaktion zur Dimethylanilinreaktion beim Sulfochlorid dasselbe sein muss wie beim Sulfo-bromid. Das ist der Fall. Der Mittelwert aus einer Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen ergibt

für das Sulfochlorid

$$\alpha = \frac{k_{\text{Anilin}}}{k_{\text{Dim.-Anilin}}} = 2,3(0)$$

für das Sulfo-bromid

$$\alpha' = \frac{k'_a}{k'_d} = 2,3(2)$$

die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Bezüglich der mathematischen Zugänglichkeit der  $\alpha$ -Werte wurde l. c. festgestellt, dass die Rechnungen nur bei grossem Überschuss von Anilin und Dimethylanilin durchführbar sind. Dort wurde für das Sulfochlorid eine graphische Lösung entwickelt:

$$(13) \quad \alpha = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{A}} \cdot \frac{z_2}{z_1 - z_2}$$

( $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{A}$  Konzentrationen des Dimethylanilins und des Anilins,  $z_1$  und  $z_2$  sind die Zeiten gleichen Umsatzes bei der einfachen und der gemischten Reaktion.)

Die Sulfo-bromidreaktion setzt ihrer Auswertung durch (13) einige Schwierigkeiten entgegen. Sie verläuft sehr rasch, so dass die beim

Chlorid möglichen Konzentrationen ( $\mathfrak{A} = 1,5$ ,  $\mathfrak{S} = 0,15$ ) nicht brauchbar sind. Man muss verdünnter arbeiten ( $\mathfrak{A} = 0,5$ ,  $\mathfrak{S}' = 0,05$ ). Die Titrationsen wurden mit n/40 Silberlösung ausgeführt. Eine ziemlich rasch eintretende Braunfärbung des Titrationsgemisches beruht auf einem geringen Gehalt der Salpetersäure an salpetriger Säure. Sie lässt sich weitgehend vermeiden, wenn der gut ausgekochten Salpetersäure etwas Harnstoff zugesetzt wird. Doch erlaubt die Zersetzlichkeit des Sulfobromids selbst nicht, den Versuch über längere Zeiten auszu dehnen, weil der Reaktionsverlauf am Ende unklar wird. Die Ungenauigkeit der einzelnen Messungen ist daher in diesem Falle ziemlich bedeutend. Durch die Ungunst der Gleichung (13) ist der daraus entspringende Fehler in  $\varkappa$  noch viel grösser. Wir suchten daher nach einer anderen Rechnungsart, die erlaubte, den Fortschritt der Reaktion in einem bestimmten Kurvenpunkt durch wiederholte Messungen genau festzustellen.

$$(14) \quad \frac{dx}{dz_1} = \frac{k_a}{\mathfrak{R}} \cdot \mathfrak{A}^3 \cdot \mathfrak{A} (\mathfrak{S} - x) \text{ (Anilinreaktion)}$$

$$(15) \quad \frac{dy}{dz_2} = (k_a \cdot \mathfrak{A} + k_d \cdot \mathfrak{D}) \frac{\mathfrak{A}^3}{\mathfrak{R}} (\mathfrak{S} - y) \text{ (Anilin-Dimethylanilinreaktion)}.$$

---


$$(14)/(15) = (16) \quad \frac{\left(\frac{dx}{dz_1}\right)}{\left(\frac{dy}{dz_2}\right)} = \frac{k_a \cdot \mathfrak{A}}{k_a \cdot \mathfrak{A} + k_d \cdot \mathfrak{D}} \cdot \frac{\mathfrak{S} - x}{\mathfrak{S} - y}$$

Für gleichzeitige Werte  $x$ ,  $y$

$$(17) \quad \frac{dx}{dy} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{A}}} \cdot \frac{\mathfrak{S} - x}{\mathfrak{S} - y}$$

Integriert

$$(18) \quad \ln(\mathfrak{S} - x) = \frac{1}{1 + \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{A}}} \cdot \ln(\mathfrak{S} - y) + J$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstante  $J$  ist zu bedenken, dass für  $x = 0$  auch  $y = 0$ . Also

$$(19) \quad \varkappa = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{A}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S} - x}\right)}{\ln\left(\frac{\mathfrak{S} - x}{\mathfrak{S} - y}\right)}$$

(19) verlangt die Bestimmung der nach gleichen Zeiten gebildeten Amin-chlorhydratmengen bei der Anilin- und bei der Anilin-Dimethylanilin-Reaktion. Jeder einzelne  $x$ - und  $y$ -Wert lässt sich durch öftere Wiederholung des Versuches viel genauer messen, als es in einem einzigen kinetischen Ansatz möglich ist. Mittels der Formel (19) sind daher

die  $x$ -Werte der Sulfobromidreaktion berechnet. Die Werte für  $x$  und  $y$  sind Mittelwerte mehrerer Bestimmungen.

Noch eine Bemerkung über die Genauigkeit der Messungen ist zu machen.  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{S}$  kann man als praktisch fehlerlos ansehen. Die prozentuale Abweichung der  $x$  und  $y$  vom Mittelwert ist ca.  $\pm 5\%$ .  $z$  ist daher um ungefähr  $9\%$  im Mittel unsicher. Die Genauigkeit ist nicht sehr gross. Die Schuld daran liegt zum Teil an der Unsicherheit der Methode, zum Teil an der Art des betrachteten Systems, welches zu einem Rechnungsverfahren zwingt, das die Beobachtungsfehler im Resultat über Gebühr vergrössert widerspiegelt. Zu Präzisionsmessungen ist die von uns untersuchte Reaktion nicht geeignet und man wird sich nach einer besseren umsehen müssen.

Das Titrationsverfahren und die Reinigung der benützten Materialien wurden a. a. O. beschrieben. Hier bleibt noch der Bericht über die Darstellung und die Reinigung des Toluol-p-sulfobromids übrig.

1) Eine ätherische Lösung von reinstem Sulfochlorid wurde bei  $0^{\circ}$  mit gasförmigem, trockenem Bromwasserstoff gesättigt, die Flasche verschlossen und 1 Tag bei  $20^{\circ}$  aufbewahrt. Dann dampfte man den Äther im Bromwasserstoffstrom ab (Zimmertemperatur). Das so gewonnene Sulfobromid enthielt aber noch etwa  $10\%$  Chlorid. Eine zweite Behandlung mit Bromwasserstoff in derselben Weise verringerte zwar diesen Prozentsatz, jedoch gelang es nicht, das Produkt völlig von Chlor frei zu erhalten.

2. a) Toluol-p-sulfochlorid wurde nach dem Verfahren von *Otto*<sup>1)</sup> mit Zinkstaub und Alkohol zur Toluol-p-sulfinsäure reduziert und diese nach der Reinigung in wässriger Suspension mit Brom zum Sulfobromid oxydiert.

b) p-Toluidin wurde nach *Gattermann* über die Diazoverbindung in die Sulfinsäure übergeführt und diese wie bei 2a) zum Sulfobromid oxydiert.

c) Toluol-p-Sulfochlorid wurde mit Natriummalonester zur Sulfinsäure reduziert<sup>2)</sup> und diese wie üblich in das Sulfobromid übergeführt.

Alle nach 2) erhaltenen Präparate wurden je zweimal aus Petroläther fraktioniert umkrystallisiert, ein anderer Teil je zweimal im Hochvakuum sublimiert. Wasserklare Krystalle. Smp.  $96^{\circ}$ . Im kinetischen Verhalten waren alle so gewonnenen Proben völlig identisch.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten  $\mathfrak{U}$ ,  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{S}$  die Anfangskonzentrationen des Anilins, des Dimethylanilins und des Toluol-p-sulfochlorids (bezw. Bromids) in Mol/Liter,  $z$  die Zeit in Stunden,  $v$  die Anzahl  $\text{cm}^3$  Ammoniumrhodanid, die dem Amin-chlorhydrat entsprechen. Bei den Versuchen mit Sulfobromid wurden dafür die

<sup>1)</sup> B. **9**, 1586 (1876); A. **142**, 98 (1876).

<sup>2)</sup> Das Verfahren von *C. L. Jackson* und *F. C. Whitmore*, Am. Soc. **37**, 1915 (1915) wurde auf Toluol-p-sulfochlorid anstelle von Phenylsulfochlorid angewandt.

molaren Konzentrationen  $x$  und  $y$  des Amin-chlorhydrates angeführt, weil die absoluten Mengen bei den einzelnen Ansätzen verschieden waren.

1. Anilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,01$ ;  $\mathfrak{E} = 0,100$ . Halbwertszeit  $t = 15,0$  Std.  $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15,60$ ;  $\frac{k_a}{\mathfrak{R}}$  (Mittel) = 0,0496.

$z$	4	6	8	17,8	18,8	26,5
$v$	1,05	1,29	1,61	2,92	2,99	3,69
$k_a/\mathfrak{R}$	0,0571	482	472	480	473	496

2. Anilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,610$ ,  $\mathfrak{E} = 0,100$ . Halbwertszeit  $t = 2,30$  Std.  $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15,45$ ,  $\frac{k_a}{\mathfrak{R}}$  (Mittel) = 0,0437.

$z$	1,0	2,0	3,1	4,0	4,35	5,0
$v$	1,42	2,28	2,93	3,46	3,46	3,78
$k_a/\mathfrak{R}$	0,0488	452	423	437	402	419

3. Anilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,614$ ,  $\mathfrak{E} = 0,158$ . Halbwertszeit  $t = 2,30$  Std.  $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15,61$ ,  $\frac{k_a}{\mathfrak{R}}$  (Mittel) = 0,0465.

$z$	0,9	1,5	2,75	3,7	5,5
$v$	2,15	2,88	4,43	5,23	6,29
$k_a/\mathfrak{R}$	0,0528	454	453	447	445

4. Anilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,29$ ;  $\mathfrak{E} = 0,130$ . Halbwertszeit  $t = 5,65$  Std.  $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15,60$ ,  $\frac{k_a}{\mathfrak{R}}$  (Mittel) = 0,0447.

$z$	2,1	2,8	3,5	5,0	7,0	8,5
$v$	1,70	2,06	2,30	2,98	3,79	4,20
$k_a/\mathfrak{R}$	0,0468	443	405	452	462	452

5. Anilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,29$ ;  $\mathfrak{E} = 0,084$ . Halbwertszeit  $t = 5,70$  Std.  $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15,88$ ,  $\frac{k_a}{\mathfrak{R}}$  (Mittel) = 0,0451

$z$	2,0	3,0	4,4	7,0	10,0
$v$	0,99	1,30	1,67	2,38	2,89
$k_a/\mathfrak{R}$	0,0468	447	417	432	474

6. Anilin-Dimethylanilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,00$ ;  $\mathfrak{D} = 2,00$ ;  $\mathfrak{E} = 0,080$ . Halbwertszeit  $t = 7,1$  Std.  $x$  (Mittel; ber. in Verbindung mit Versuch Nr. 1) = 2,10

$z_2$	4,0	6,0	10,0
$v$	1,27	1,74	2,51
$z_1$	7,80	11,80	19,40
$\kappa$	2,10	2,07	2,13

7. Anilin-Dimethylanilin-Sulfochlorid.  $\mathfrak{A} = 1,0$ ;  $\mathfrak{D} = 1,0$ ;  $\mathfrak{E} = 0,080$ . Halbwertszeit  $t = 10,1$  Stdn.  $\kappa$  (Mittel; ber. in Verbindung mit Versuch Nr. 1)  $= 2,455$ .

$z_2$	5,0	7,43	10,5	12,5
$v$	1,21	1,62	2,04	2,35
$z_1$	7,1	10,4	14,55	17,8
$\kappa$	2,38	2,48	2,60	2,36

8. Anilin-Sulfochlorid.

$$\mathfrak{A} = 0,498; \quad \mathfrak{E} = 0,0402; \quad \frac{k_a}{\mathfrak{R}} = 2,45(7).$$

$z$	2,5	3,0	3,5	4,0	4,51	5,0
$x$	0,0142	140	154	170	183	190
$k_a/\mathfrak{R}$	2,819	2,320	2,247	2,470	2,190	2,068

9. Anilin-Dimethylanilin-Sulfochlorid.

$$\mathfrak{A} = 0,497; \quad \mathfrak{D} = 1,000; \quad \mathfrak{E} = 0,0404; \quad z = 4,5 \text{ Stdn.}$$

$x = 0,0184; \quad y = 0,0286; \quad \kappa = 1,96$
---

10. Anilin-Dimethylanilin-Sulfochlorid.

$$\mathfrak{A} = 0,499; \quad \mathfrak{D} = 1,002; \quad \mathfrak{E} = 0,0403.$$

$z$	$x$	$y$	$\kappa$
3,0	0,0145	0,0236	2,06
3,5	0,0165	0,0255	2,25
4,0	0,0180	0,0268	2,41

11. Anilin-Dimethylanilin-Sulfochlorid.

$$\mathfrak{A} = 0,499; \quad \mathfrak{D} = 0,499; \quad \mathfrak{E} = 0,0408.$$

$z$	$x$	$y$	$\kappa$
2	0,0129	0,0164	2,65
3	0,0142	0,0183	2,41
4	0,0172	0,022	2,14

12. Anilin-Dimethylanilin-Sulfobromid.

$$\mathfrak{A} = 0,498; \quad \mathfrak{S} = 0,498; \quad \mathfrak{S} = 0,0404.$$

$z$	$x$	$y$	$\varkappa$
3	0,0141	0,0183	2,41
3,5	0,0155	0,0202	2,25
5	0,0190	0,0236	2,61

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* dankt der Erstgenannte für die Gewährung von Mitteln, welche die zahlreichen, orientierenden Versuche ermöglicht haben, die bis zur Auffindung des geeigneten Reaktionssystems erforderlich waren.

Es ist ihm ein Bedürfnis, auch Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. *Rich. Willstätter* in München für seine bereitwillige Förderung bei Inangriffnahme der Arbeit ergebenst zu danken.

Zürich, Laboratorium f. allgemeine und analytische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule. November 1927.

**Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren, organischen Substanzen**

von **Emil Ott.**

(5. I. 28.)

**Einleitung.**

Bis zur Entdeckung der Strukturforschung an Krystallen mit Hilfe der Röntgenstrahlen war man zur Bestimmung von allen Molekel-daten im wesentlichen auf die Untersuchungen der flüssigen und gasförmigen Phase beschränkt. Der Ausbau der röntgenometrischen Methoden, deren wichtigste Entwicklungsstufen an die Namen *Laue*, *Bragg*, *Debye*, *Scherrer* und *Hull* geknüpft sind, hat diese Sachlage geändert; die Untersuchung des Krystalles ist zu einem wichtigen Hilfsmittel geworden<sup>1)</sup>. In den meisten Fällen gestattet die röntgenometrische Methode das Elementar-parallelepipèd des Krystalles zu bestimmen. „Damit ist ein Raum gefunden, für welchen die in diesem enthaltenen Atome ein Ein- oder Vielfaches der chemischen Formel ergeben müssen“<sup>2)</sup>. Durch Aneinanderreihung des Elementar-parallelepipèdes kann man sich den ganzen Krystall aufbauen. Man kennt somit einen Krystall völlig, wenn man den Elementarraum vollständig kennt. „Das Elementar-parallelepipèd vollständig kennen“ bedeutet,

<sup>1)</sup> In manchen Fällen war es auch möglich, ohne Hilfe der Röntgenometrie bei der Untersuchung von Krystallen wichtige Aufschlüsse zu erhalten. Beispielsweise können bestimmte Baugruppen durch Reflexionsmessung im Ultraroten nachgewiesen werden, doch ist die Ausführbarkeit derartiger Experimente eine beschränkte.

<sup>2)</sup> *P. Niggli*: Geometrische Krystallographie des Diskontinuums S. 427 usw.



analytisch ausgedrückt, dass man für sämtliche in diesem enthaltenen Atome die räumlichen Koordinaten genau angeben kann. In manchen Fällen ist diese vollständige Bestimmung möglich gewesen. Es liessen sich dabei die folgenden zwei Fälle erkennen:

Fall *a*: Im Krystall ist die Ausbildung besonderer Atom- (Ionen-) Gruppen zu Molekeln oder Komplexionen nicht erkennbar; es lässt sich nicht eine besondere Zusammengehörigkeit bestimmter Bauelemente durch besonders enge Gruppierung feststellen.

Dieser Fall ist beispielsweise verwirklicht im Gitter von Steinsalz. Betrachtet man in diesem Raumgitter z. B. ein Chlorion, so sieht man, dass die Natriumionen, die dieses in kürzester Entfernung umgeben, in Sechszahl vorhanden sind; alle sechs haben genau gleichen Abstand vom Chlorion. Sie bilden die Ecken eines regulären Oktaeders. Ferner ist jedes Natriumion in genau gleicher Weise von Chlorionen umgeben.

Es ist also nicht möglich, ein bestimmtes Natriumion zu einem bestimmten Chlorion als zusammengehörig zuzuordnen. Das anschauliche Bild der Natriumchlorid-Molekel ist im Krystall verloren gegangen.

Im Diamantgitter ist jedes Kohlenstoffatom von vier gleichartigen umgeben, welche die Ecken eines regulären Tetraeders bilden. Man kann somit auch in diesem Falle keine besondere Zusammengehörigkeit spezieller Atome erkennen.

In derartigen Fällen ist man also nicht im stande, im Krystall besonders ausgezeichnete Gruppen, die man als Molekeln bezeichnen könnte, anzugeben.

Fall *b*: Im Krystall treten besonders enge Atomgruppierungen auf, die man als Molekeln (Komplexionen) auffassen muss.

Dieser Fall ist z. B. verwirklicht in der Struktur des Kaliumchloroplateats,  $K_2PtCl_6$ . Die Strukturanalyse von *Scherrer* und *Stoll* hat ergeben, dass jedes Platinion im Gitter besonders eng von 6 Chlorionen im Oktaederverband umgeben ist, während die Kaliumionen erst in grösserer Entfernung auftreten. Es ist also strukturell deutlich das Komplexion  $[PtCl_6]$  ausgeprägt.

Bei Krystallen der Klasse *a*) weiss man nun nicht ohne weiteres, was man als Molekel bezeichnen soll. Da aber beim Diamant z. B. jedes Kohlenstoffatom von vier weitem in Tetraederform umgeben ist, liegt es nahe, in diesem Falle die krystallbildenden Kräfte mit den chemischen Hauptvalenzen zu identifizieren. In der organischen Chemie hat man bekanntlich mit ganz besonderm Erfolg angenommen, dass die Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms in Tetraedersymmetrie ausstrahlen. Akzeptiert man die Annahme, dass die krystallbildenden Kräfte im Falle des Diamanten die Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms sind, so muss man erwarten, dass zur Entfernung von Atomen aus dem Gitter sehr grosse Energien notwendig sind. Die grosse Härte, die hohe Verdampfungstemperatur usw. entsprechen dieser Erwartung.

Es kann ganz allgemein keinem Zweifel unterliegen, dass die den Krystall aufbauenden Kräfte ganz analoger Natur sind, wie die chemischen Kräfte. Beide Arten lassen sich, soweit man bis jetzt sehen kann, als elektrische Kräfte verstehen<sup>1)</sup>. Oft ist überhaupt kein Unterschied zwischen beiden Typen erkennbar (Fall von Diamant, Steinsalz usw.), oft sind sie graduell verschieden.

Es steht uns also ganz allgemein frei, einen Krystall als ein äusserst hohes Polymcrisationsprodukt des entsprechenden zu Grunde liegenden Bruttobausteines aufzufassen. Ein Krystall würde uns dann eine einzige „Molekel“, eine „Makromolekel“ darstellen.

Diese Auffassung ist korrekt, ist aber, das kann mit Sicherheit gesagt werden, nicht fruchtbar! Die Tendenz der Wissenschaft ging stets mit Recht dahin, aus Verschiedenem das Gemeinsame herauszuschälen. Die oben skizzierte Auffassung will aber das Gegenteil.

Betrachten wir z. B. kolloidales Silber von verschiedener Teilchengrösse. Fassen wir diese Kolloidteilchen als hochpolymere Molekeln auf, so kommt jeder Teilchengrösse eine besondere chemische Bedeutung zu. Andererseits wissen wir aber, was schon durch den allen gemeinsamen Substanznamen „Silber“ ausgedrückt ist, dass alle diese Teilchen etwas Gemeinsames besitzen müssen.

Mit *P. Niggli*<sup>2)</sup> werden wir wohl sagen müssen; „Krystallograph und Chemiker befassen sich mit Erscheinungen, die sich auf ein und dieselbe Ursache zurückführen lassen. Beide müssen Hand in Hand arbeiten, soll das Problem der Valenzlehre einer Lösung entgegengeführt werden“.

In den Fällen, wo der Molekelbegriff im Krystall seine ursprüngliche Bedeutung verloren hat, wird der Chemiker genau wie der Mineraloge das Hauptinteresse der genauen Bestimmung des Elementar-parallel-pipedes zuwenden müssen.

Der oben skizzierte Fall a) ist besonders oft bei relativ einfach gebauten anorganischen Substanzen verwirklicht. *Im Gegensatz dazu muss man bei organischen Substanzen dem Molekelbegriff im Krystall grössere Bedeutung zuschreiben*; die organischen Krystalle gehören wohl meistens der Klasse b) an. Diese Auffassung ergibt sich z. B. aus dem folgenden Zitat von *P. P. Ewald*<sup>3)</sup>: „Vor allem ist man zu der Überzeugung gekommen, dass in organischen Krystallen die Molekeln häufig unverändert aus der Lösung übernommen und parallel aneinander gelagert werden und dass die Bindung von Molekel zu Molekel erheblich zurücktritt gegenüber der Bindung der Atome innerhalb der Molekel. Die grosse Weichheit der meisten organischen Krystalle und ihr niedriger Schmelzpunkt sprechen schon dafür, dass die Molekeln sich verhältnismässig leicht voneinander trennen können und nicht etwa wie bei Steinsalz im Gitterbau völlig aufgehen.“

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. *P. P. Ewald*, Krystalle und Röntgenstrahlen, S. 208 usw.

<sup>2)</sup> *P. Niggli*: loc. cit. S. 430.

<sup>3)</sup> *P. P. Ewald*: loc. cit. S. 218.

Es erscheint somit vernünftig, ganz allgemein auch bei in Krystallform vorliegenden organischen Verbindungen von Molekeln zu sprechen.

Da wir wissen, dass im Elementar-parallelepiped mindestens eine derartige Molekel enthalten ist, wird die Bestimmung desselben auch hier von besonderem Interesse sein.

Kennt man das Volumen  $V$  (in  $\text{cm}^{-24}$ -Einheiten) des Elementarraumes einer Substanz von der Bruttoformel  $U$ , so lässt sich auf einfache Weise mit Hilfe der Dichte  $d$  des Stoffes die Anzahl  $n$  der im Elementar-parallelepiped enthaltenen Gruppen  $U$  bestimmen. Es ist nämlich

$$n = \frac{0.606 \cdot d \cdot V}{U},$$

wobei  $0.606 \cdot 10^{24}$  die *Loschmidt'sche* Zahl bedeutet.

Ist die Basiszelle  $z$ -fach primitiv, d. h. gehören ihr  $z$  identische Punkte an, dann ist die, einem einzigen der identischen Raumpunkte, zuzuordnende Gruppenzahl  $m = \frac{n}{z}$ .

$m$  repräsentiert den maximalen Polymerisationsgrad (in rein chemischem Sinne) der Substanz.

Durch die Bestimmung des Elementar-parallelepipedes kann also bereits häufig in chemischer Hinsicht viel Wertvolles ausgesagt werden.

Bei derartigen Bestimmungen bezieht man die Kanten des Elementarraumes in möglichst einfacher Weise auf die bereits konventionell festgelegten makroskopischen Krystallachsen. Oft wird dabei das Elementar-parallelepiped mehrfach primitiv.

Ein derartiger mehrfach primitiver Raum lässt sich aber, wie allgemein gezeigt werden kann, auf bequeme Weise mit einem einfach primitiven Elementarraum, dessen Begrenzungsebenen ebenfalls für die Reflexion der Röntgenstrahlen von Bedeutung sind, in Beziehung bringen. Ein solcher Bereich wird Fundamentalraum genannt. Die Reflexe der auf ihn bezogenen Ebenen (100), (010) und (001) treten bereits in erster Ordnung auf. Für diesen Fundamentalbereich ergibt sich wegen  $z = 1$  sofort, dass  $m = n$  ist.

In Fällen, wo dieser Fundamentalraum aus experimentellen Gründen nicht völlig bestimmbar ist, lässt sich doch meistens eine obere Grenze dafür angeben. Das geschieht auf die folgende Weise.

Stellt man von der zu untersuchenden Substanz ein *Debye-Scherrer*-Diagramm dar, so erhält man eine Anzahl von Linien, denen sich auf einfache Weise die zugehörigen Netzebenenabstände zuordnen lassen. Unter diesen befinden sich auch diejenigen, die den Entfernungen der Begrenzungsflächen des Fundamentalbereiches entsprechen. Wählt man nun von allen vorhandenen Abständen den grössten und bildet mit ihm als Kantenlänge einen Würfel, so ergibt sich ein Volumen, das mindestens so gross ist wie dasjenige des Fundamentalraumes. Damit ist vorerst eine obere Grenze des Volumens gefunden. Daraus lässt

sich aber konsequenterweise auch eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad der Substanz (Bruttoformel sei wieder  $U$ ) festlegen.

Dabei sind zwei Ausführungen möglich: 1. Kennt man mit genügender Genauigkeit die Dichte  $d$  des Stoffes, so ergibt sich wie vorher:

$$m_{\max} = n = \frac{0,606 \cdot d \cdot V_{\max}}{U}$$

2. Ist die Dichte nicht zuverlässig genug, so kann man  $m$  mit Hilfe der *Bragg'schen* Atomdurchmesser bestimmen. Diese Durchmesser bestimmen nämlich für jedes Atom Kugeln, die man sich an Stelle der Atome selbst, in den Krystall eingebaut denken kann. Dabei sind die meisten Krystalle so gebaut, dass sich die Kugeln berühren. Kennt man nun die Bruttoformel  $U$ , so lässt sich daraus bei Anwendung dichtester Kugelpackung das Volumen  $V_u$  ausrechnen, welches die Gruppe  $U$  im Krystall mindestens beansprucht. Es ergibt sich dann:

$$m_{\max} = n \frac{V_{\max}}{V_u}$$

Die soeben skizzierte Untersuchungsweise ist auf verschiedene chemische Probleme angewendet worden.

Beispielsweise wurde eine Reihe von hochpolymeren Kohlenhydraten, wie Stärke, Inulin, Cellulose, Lichenin und andere untersucht<sup>1)</sup>. Die so gewonnenen Resultate stehen zur ältern Auffassung eines sehr hohen Polymerisationsgrades in krassem Widerspruch; sie sind aber in glänzender Übereinstimmung mit den modernen Ansichten über diese Stoffe, wie sie etwa von *P. Karrer*<sup>2)</sup> vertreten werden.

Auch bei Kautschuk und Guttapercha konnte die Bestimmung durchgeführt werden<sup>3)</sup>. Im Diagramm des erstgenannten Stoffes kann mit besonderer Schärfe bestimmt werden, welche die innerste Linie der Aufnahme ist. (Vgl. Fig. 1 auf Tafel I.) Es ergibt sich aus der Berechnung, dass dem Kautschuk eine ungefähre maximale Formel  $(C_5H_8)_6$  zukommt, während sich für Guttapercha  $(C_5H_8)_{12}$  ergibt. *Pummerer*<sup>4)</sup> hat aus dem Kautschuk einen Körper isoliert, dem er die Formel  $(C_5H_8)_8$  zuschreibt. Das ist eine schöne Übereinstimmung.

Damit haben wir zu zeigen versucht, dass es wohl seine Berechtigung hat, die röntgenometrische Erforschung der Krystalle als ein Hilfsmittel für die Lösung chemischer Probleme zu benützen.

Von dieser Auffassung geleitet, wurden nun, die im folgenden ausgeführten Untersuchungen vorgenommen.

1) *E. Ott*: Röntgenometrische Untersuchungen hochpolymerisierter, organischer Stoffe z. Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichtes derselben. *Physik. Z.* **27**, 174 (1926).

2) *P. Karrer*: Chemie der Kohlenhydrate.

3) *E. Ott*: Molekülgröße von Kautschuk, *Naturwissenschaften* **14**, 320 (1926).

4) *Pummerer*, *B.* **60**, 2167 (1927).

## Röntgenometrische Untersuchungen an polymeren Formaldehyden und Poly-oxymethylen-diacetaten.

§ 1. Die polymeren Formaldehyde und deren Derivate werden von *Staudinger*<sup>1)</sup> und seinen Schülern als ein Modell für hochpolymerisierte Stoffe benutzt. Die von denselben angewandte Untersuchungsweise sollte ihrer Meinung nach auch bei der Erforschung anderer hochpolymerer Substanzen in Betracht gezogen werden. Im besondern wird von ihnen vorgeschlagen, in den Polymeren des Formaldehyds ein Modell der Cellulose anzunehmen.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, einige der vom Chemiker aufgeworfenen Strukturfragen mit Hilfe röntgenometrischer Methoden zu beantworten.

Zur Untersuchung gelangten als unveränderte Poly-oxymethylene: Paraformaldehyd,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Poly-oxymethylen; ferner wurden als Derivate von diesen eine Reihe von Poly-oxymethylen-diacetaten untersucht.

Sämtliche Stoffe standen nur in mikrokristalliner Form zur Verfügung, so dass als einziges Verfahren für die röntgenometrische Untersuchung die Pulvermethode von *Debye-Scherrer* in Frage kam.

§ 2. Von fünf Poly-oxymethylenen wurden also Platten- und Filmaufnahmen unter Verwendung von Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung hergestellt. Die gemessenen Glanzwinkel  $\frac{\theta}{2}$  sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

<i>Paraformaldehyd</i>		<i><math>\alpha</math>-Poly-oxymethylen</i>	
6° 18'	ss	6° 18'	ss
10° 05'	s	10° 07'	s
11° 29'	s. st	11° 28'	s. st
15° 27'	ss	15° 29'	ss
17° 12'	st	17° 14'	st
19° 53'	ss	20° 06'	ss
21° 50'	ss	21° 58'	ss
24° 00'	z	24° 09'	z
26° 51'	s	26° 55'	s
<i><math>\beta</math>-Poly-oxymethylen</i>		<i><math>\gamma</math>-Poly-oxymethylen</i>	
6° 20'	ss	6° 18'	ss
10° 10'	s	10° 13'	s
11° 26'	s. st	11° 24'	s. st
15° 28'	ss	15° 24'	ss
17° 14'	st	17° 12'	st
19° 58'	ss	19° 52'	ss
21° 56'	ss	21° 41'	ss
24° 06'	z	24° 07'	z
26° 52'	s	26° 51'	s

<sup>1)</sup> *Staudinger, Johner und Signer*: Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Cellulose. Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927) und an andern Orten.

*ϑ*-Poly-oxymethylen

6° 20'	ss
10° 08'	s
11° 28'	s. st
15° 26'	ss
17° 14'	st
19° 50'	ss
21° 40'	ss
24° 06'	z
26° 49'	s

Dabei sind a. s = äusserst schwach, ss = sehr schwach, s = schwach, z = ziemlich stark, st = stark, und s. st = sehr stark, die geschätzten Intensitäten der Interferenzkreise.

Die Glanzwinkel sind erhalten worden durch Kombinierung je zweier Aufnahmen, wobei bei der einen der Abstand Stäbchenzentrum-Platte 25 mm, bei der andern dagegen 51 mm betrug. Zur Demonstrierung der guten Übereinstimmung seien die Aufnahmen des  $\gamma$ -Poly-oxymethylens verglichen.

*Aufnahme mit 25 mm*

6° 19'
9° 40'
11° 32'
15° 21'
17° 18'
19° 52'
21° 41'
24° 07'
26° 51'

*Aufnahme mit 51 mm*

6° 18'
10° 13'
11° 24'
15° 24'
17° 12'
21° 30'
23° 50'
26° 50'

Neben den in den Tabellen aufgeführten sind noch verschiedene andere, äusserst schwache Linien angedeutet.

Die Belichtungszeit war reichlich; sie betrug durchschnittlich bei einer Belastung von 15 MA bei 40—50 KV der *Hadding*-Röhre für Aufnahmen mit 25 mm Abstand 10 Stunden, bei doppeltem Abstand 30—40 Stunden.

Die Abweichungen der Glanzwinkel verschiedener Aufnahmen liegen innerhalb der Messgenauigkeit, woraus wir den Schluss ziehen, dass die fünf Substanzen weitgehend analog gebaut sein müssen. Die je nach Herstellung der Poly-oxymethylene verschiedenartigen minimalen Beimengungen, die von *Staudinger*<sup>1)</sup> als chemisch gebundene Endgruppen betrachtet werden, machen sich im Diagramm nicht bemerkbar. Dieses Resultat ist von vornherein, einerseits wegen des geringen prozentualen Anteils der Beimengungen, andererseits wegen der Möglichkeit von Mischkrystallbildung vorauszusehen. Zur Illustrierung der Diagramme sind einige Aufnahmen reproduziert. (Siehe Fig. 2, 3, 4 und 5 auf Tafel I.)

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

§ 3. Vom  $\gamma$ -Poly-oxymethylen wurde auch eine Aufnahme mit Filmkamera hergestellt (Fig. 6, Tafel I). Die gefundenen Glanzwinkel mit den zugehörigen Intensitäten sind die folgenden:

s. st	11° 24'
st	17° 15'
z	24° 08'
s	26° 58'
s	29° 39'
s	32° 08'
s	34° 49'
s	37° 16'
s	39° 34'
s—z	54° 45'

Daneben sind noch verschiedene ganz schwache Linien vorhanden, die wegen der Unsicherheit, mit der sie ausgemessen werden können, vorläufig vernachlässigt werden.

Die Apparatkonstante der verwendeten Filmkamera beträgt 0,479. Multipliziert man die, in Millimeter gemessenen, Durchmesser der Interferenzringe mit dieser Zahl, so ergibt sich direkt der Glanzwinkel.

Auch die Übereinstimmung zwischen Film- und Plattenaufnahmen ist eine vollständige.

§ 4. Durch Kombination aller Messungen ergibt sich folgendes, wahrscheinlichstes Schema für polymeren Formaldehyd:

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
ss	6° 18'	0,1097
s	10° 13'	.1774
s. st	11° 24'	.1976
ss	15° 24'	.2655
st	17° 15'	.2966
ss	19° 52'	.3398
ss	21° 41'	.3695
z	24° 08'	.4088
s	26° 58'	.4535
s	29° 30'	.4924
s	32° 08'	.5319
s	34° 49'	.5710
s	37° 16'	.6055
s	39° 34'	.6370
s—z	54° 45'	.8166

Die Auswertung des vorliegenden Diagramms wird nun nach bekannten Methoden durchgeführt.

Zuerst eliminiert man die Linien, die von der  $K_\beta$ -Strahlung des Kupfers herrühren. Man findet sie, indem man in der Tabelle diejenigen Linien sucht, für die das Verhältnis der Sinuswerte entsprechend dem Verhältnis von  $\lambda_\alpha : \lambda_\beta$  gleich 1,11 ist. Man findet, dass diese Bedingung erfüllt ist für die folgenden Paare:

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 13'} = 1,11; \quad \frac{\sin 17^\circ 15''}{\sin 15^\circ 24''} = 1,11 \quad \text{und} \quad \frac{\sin 24^\circ 08'}{\sin 21^\circ 41'} = 1,11$$

Auch die Intensitätsverhältnisse für diese drei Paare sind  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Linien, entsprechend ungefähr 4:1.

$$\frac{\sin 54^\circ 45''}{\sin 24^\circ 08'}$$

ergibt sich genau zu 2,00, so dass die Linie  $54^\circ 45'$  wohl die zweite Ordnung der Linie  $24^\circ 08'$  ist.

Aus den übrig bleibenden Linien wird man versuchen, eine Krystalstruktur abzuleiten.

§ 5. Leider sind die festen Poly-oxymethylene krystallographisch wenig untersucht, auch in der neuesten Literatur sind keine krystallographischen Messungen über diese Produkte enthalten. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass es sich bis jetzt als unmöglich erwiesen hat, grössere Krystallindividuen herzustellen. Lediglich *Auerbach* und *Barschall*<sup>1)</sup> machen eine Angabe (mit Mikrophotographie), wonach die Krystalle dem hexagonalen System angehören sollen. Die Mikrokryställchen sind ausgebildet in Form hexagonaler Tafeln; auch die Pyramidenflächen sind oft vorhanden.

In erster Näherung wird also sicher eine hexagonale Struktur zu erwarten sein, so dass es zweckmässig sein dürfte, auf dieser Grundlage die Strukturbestimmung durchzuführen.

Wir denken uns die Krystalle auf Achsenkreuz  $a$ ,  $b$  und  $c$  bezogen. Wenn wir von diesen verlangen, dass es ortho-hexagonal sei, müssen folgende charakteristische Bedingungen erfüllt sein:

1. Die drei Achsen müssen senkrecht aufeinander stehen.
2. Das Verhältnis  $a$  zu  $b$  hat den charakteristischen Wert  $\sqrt{3}:1$ .
3. Der Elementarbereich ist basiszentriert.

Wir untersuchen zunächst, ob sich, entsprechend der zweiten Bedingung, im Diagramm Linien finden, deren Sinuswerte ebenfalls das charakteristische Verhältnis  $\sqrt{3}:1$  aufweisen. Die Linien des Diagramms, die diese Bedingung mit genügender Genauigkeit erfüllen, sind die Linien mit den Glanzwinkeln  $11^\circ 24'$  und  $19^\circ 52'$ . Damit sind die Prismenflächen (100) und (010) festgelegt. Entsprechend Bedingung 3 können aber die Prismenebenen (100) und (010) frühestens

<sup>1)</sup> *Auerbach* und *Barschall*: Studien über Formaldehyd. Arb. kais. Gesundh. 22, 584 (1905); 27, 182 (1908); 47, 116 (1914).



in zweiter Ordnung auftreten. Wir müssen also die Linie mit den Glanzwinkeln  $\frac{\vartheta}{2} = 11^{\circ} 24'$  als Reflex von (200), diejenige mit  $\frac{\vartheta}{2} = 19^{\circ} 52'$  als (020) wählen.

Ferner wollen wir den grössten, überhaupt im Diagramm auftretenden Netzebenenabstand als  $c$  betrachten, somit die Linie mit  $\frac{\vartheta}{2} = 6^{\circ} 18'$  als Reflex von (001) auffassen.

Es ergeben sich dann die wirklichen Achsenlängen zu

$$\begin{aligned} a &= 2 \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2 \cdot \sin 11^{\circ} 24'} = \frac{1,54 \text{ \AA}}{0,1976} = 7,79 \text{ \AA} \\ b &= 2 \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2 \cdot \sin 19^{\circ} 52'} = \frac{1,54 \text{ \AA}}{0,3398} = 4,53 \text{ \AA} \\ c &= \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2 \cdot \sin 6^{\circ} 12'} = \frac{1,54 \text{ \AA}}{2 \cdot 0,1097} = 7,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Verhältnisse der Achsenlängen sind dann

$$a : b : c = 7,79 : 4,53 : 7,02 = 1,72 : 1 : 1,55 = \sqrt{3} : 1 : 1,55.$$

Durch die Festlegung der Achsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  des Gitters ist auch die quadratische Form völlig bestimmt; sie ist massgebend für die Lage sämtlicher Interferenzlinien. In unserm Falle bekommt sie folgenden Wert:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 = 0,0098 h^2 + 0,0289 k^2 + 0,0120 l^2$$

Die Indizierung ist in der folgenden Tabelle aufgeführt; es erweist sich, dass sämtliche Linien auf einfache Weise und mit genügender Genauigkeit durch die berechnete Form dargestellt werden. Die Fehler der Sinus (ungefähr die Hälfte der Fehler von  $\sin^2$ ) bleiben durchweg sehr klein und erreichen selbst bei den allerschwächsten Linien nur ca.  $2 \frac{1}{6}$ .

Es ist damit erwiesen, dass sich die beobachteten Interferenzen in einfacher Weise sehr genau einem ortho-hexagonalen Gitter von den Dimensionen  $a = 7,79 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,53 \text{ \AA}$ , und  $c = 7,02 \text{ \AA}$  zuordnen lassen.

§ 6. Die Dichte des  $\gamma$ -Poly-oxymethylens wurde zu 1,48 bestimmt<sup>1)</sup>. (Für die andern Poly-oxymethylene gilt mit grosser Genauigkeit derselbe Wert.) Die Anzahl  $n$  der im Elementarraum enthaltenen  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekel (Molekulargewicht = 30) ergibt sich aus der Gleichung

$$n = \frac{1,48 \cdot 0,696 \cdot a b c}{30}.$$

Es wird  $n = 7,45$ .  $n$  muss ganzzahlig sein, wird also 7 oder 8. Da bei der Dichtebestimmung der feinpulverigen Materialien wegen anhaftender Luft sicher eher eine zu kleine, als eine zu hohe Dichte gemessen wurde, hat man  $n = 8$  zu wählen.

<sup>1)</sup> *Mie und Hengstenberg*: Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Cellulose. Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927), sowie eigene Bestimmungen.

Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$ (gemessen)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$ (berechnet)	Form	% Ab- weichung der $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
ss	120	120	(001)	0,0
s. st	390	392	(200)	0,5
		387	(110)	0,8
st	880	867	(112)	1,4
		872	(202)	0,9
ss	1155	1156	(020)	0,1
		1171	(310)	1,3
z	1671	1688	(401)	1,0
		1651	(312)	1,2
		1646	(022)	1,5
s	2057	2028	(222)	1,4
		2048	(402)	0,5
s	2425	2312	(204)	3,5
		2307	(114)	3,5
s	2829	2819	(131)	0,4
		2859	(511)	1,1
		2724	(420)	3,7
s	3260	3204	(422)	1,7
s	3666	3603	(331)	1,7
		3779	(133)	3,1
s	4058	3963	(332)	2,3

In der ortho-hexagonalen Basiszelle der Poly-oxymethylene sind 8 CH<sub>2</sub>O-Gruppen enthalten. Die theoretische Dichte dieser Stoffe wird dann gleich  $1,60 \frac{g}{cm^3}$ .

§ 7. Wenn man sich die Formaldehydgruppen eines Elementarbereiches zu polymeren Komplexen, die unter sich enge gebunden sind, zusammengefasst denkt, so kommen folgende vier Möglichkeiten in Frage:

1. Eine einfachzählige Achtergruppe (CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>
2. Zwei zweizählige Vierergruppen (CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>
3. Vier vierzählige Zweiergruppen (CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>
4. Acht achtzählige Einergruppen (CH<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Das einfachzählige Auftreten des Komplexes (CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> (Fall 1) ist wegen der Zweizähligkeit der Basis ausgeschlossen. Auch den Fall 4) wollen wir nicht betrachten, da er chemisch so ausserordentlich unwahrscheinlich ist.

Fall 2) (zweizähliges Auftreten des Komplexes (CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>).

Die Durchsicht der Tabellen ergibt, dass zweizählige Gruppen im trigonalen rhomboedrischen und hexagonalen System eine solche Min-

destsymmetrie besitzen müssen, dass sie selber Träger trigonaler oder hexagonaler Achsen sind. Die Gruppe  $(\text{CH}_2\text{O})_4$  kann aber bei beliebiger Anordnung niemals diese Symmetrie haben. Die spezielle Anordnung, auf einer Geraden, die diese Symmetrie haben würde, ist bei Zugrundelegung der *Bragg'schen* Atomdurchmesser aber ebenfalls ausgeschlossen. Der Durchmesser der Kohlenstoffatome ist rund 1,5 Å, derjenige des Sauerstoffs 1,3 Å. Von der Berücksichtigung der Wasserstoffatome wird im folgenden immer abgesehen, da sie nur einen verschwindenden Intensitätsbeitrag liefern. Bei kettenförmiger Anordnung der CO-Gruppen (H-Atome seitlich dazu) hätte also die Gruppe  $(\text{CH}_2\text{O})_4$  die Länge von  $4 \times 2,8 \text{ Å} = 11,2 \text{ Å}$ , während nur 7 Å zulässig sind.

Die Möglichkeit zweier Gruppen  $(\text{CH}_2\text{O})_4$  ist also bei streng trigonaler, rhomboedrischer oder hexagonaler Symmetrie ausgeschlossen.

Fall 3) (vierzähliges Auftreten der Gruppe  $(\text{CH}_2\text{O})_2$  unter Berücksichtigung, dass die Basisreflexion in erster Ordnung vorhanden ist).

Die Durchsicht der Strukturtafeln ergibt, dass die Gruppe  $(\text{CH}_2\text{O})_2$  in diesem Falle die Minimalsymmetrie einer trigonalen Achse haben müsste, was wiederum nur bei geradliniger Anordnung erreichbar ist. Bei der Gesamtlänge der Gruppe von 5,6 Å ist diese Forderung erfüllbar, ohne mit den früher berechneten Dimensionen des Elementarbereiches in Konflikt zu geraten.

Wenn wir diese geradlinige Anordnung akzeptieren, sind die Durchstoßpunkte dieser Molekelachsen mit der Basisfläche die folgenden:

$$\frac{1}{3}, 0; \quad \frac{2}{3}, 0; \quad \frac{1}{6}, \frac{1}{2}; \quad \frac{5}{6}, \frac{1}{2}$$

Sie sind in Fig. 7 dargestellt. Durch Ergänzung sieht man sofort, dass diese Durchstoßpunkte die Ecken regulärer Sechsecke bilden.

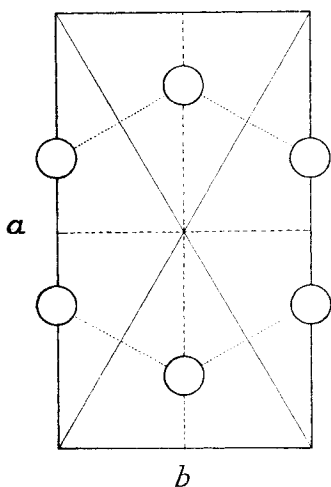


Fig. 7.

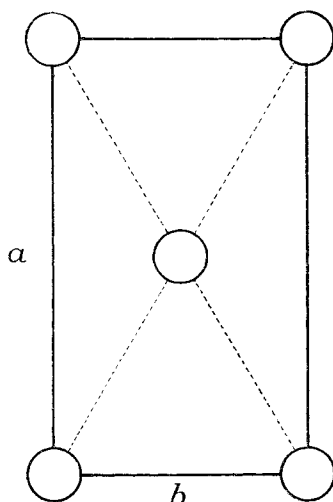


Fig. 8.

Weitere neue Möglichkeiten der Anordnung sind nicht vorhanden.

§ 8. Die Zulässigkeit einer bestimmten Besetzung des Elementarbereichs entscheidet man dadurch, dass man die Intensitäten des Diagramms zur Untersuchung mit heranzieht. Die Berechnung dieser Intensitäten für eine gewählte Atomanordnung geschieht auf Grund des Strukturfaktors  $A$ .

Dieser ist allgemein von der Form

$$A = \sum \psi_n e^{i2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)}$$

Dabei sind  $\psi_n$  = Zerstreuungskoeffizient für das  $n^{\text{te}}$  Atom;  $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$  die Koordinaten des  $n^{\text{ten}}$  Atoms bezogen auf a, b, c als Einheiten. Für Prismenebenen ( $hk0$ ), für die wir uns im Augenblick allein interessieren, wird die Form des Strukturfaktors:

$$Ap = \sum \psi_n e^{i2\pi(\alpha_n h + \beta_n k)}$$

d. h. die  $c$ -Koordination der Atome spielen gar keine Rolle.

Berechnen wir die Intensitätsverhältnisse für die zwei Reflexionen (200) und (020), d. h. für die fundamentalsten Prismenebenen, so finden wir für den oben erwähnten Fall 3) die Werte:

$$J_{(200)} = A^2_{(200)} = \left[ e^{i2\pi\frac{h}{3}} + e^{i2\pi\frac{2}{3}h} + e^{i2\pi\frac{h+3k}{6}} + e^{i2\pi\frac{5h+3k}{6}} \right]^2 = 4$$

$$J_{(020)} = A^2_{(020)} = \left[ e^{i2\pi\frac{h}{3}} + e^{i2\pi\frac{2}{3}h} + e^{i2\pi\frac{h+3k}{6}} + e^{i2\pi\frac{5h+3k}{6}} \right]^2 = 16$$

Die Zähligkeiten der beiden Ebenen sind gleich. Zur genauen Berechnung der Intensitäten gehört allerdings noch die Berücksichtigung des Polarisations- und des Lorentz-Faktors. Die Berechnung dieser Faktoren findet sich weiter unten (siehe nächste Tabelle). Das Intensitätsverhältnis der beiden betrachteten Linien nimmt unter Berücksichtigung dieser Korrekturen statt des Wertes 1:4 den Wert 49:58,4 an. Die Linie (020) ist also eher stärker zu erwarten als (200). Das Diagramm widerspricht dieser Berechnung in auffallender Weise, indem sich die Linie (200) als ganz ausserordentlich viel intensiver erweist als der Reflex von (020).

*Damit sind alle Möglichkeiten für rein trigonale, rhomboedrische oder hexagonale Anordnung, so weit sie auch vom chemischen Standpunkte aus plausibel sind, erschöpft. Keine der zulässigen Möglichkeiten vermag den experimentellen Tatsachen völlig gerecht zu werden.*

*Es muss deshalb gefolgert werden, dass das  $\gamma$ -Poly-oxymethylen (sowie die andern untersuchten Poly-oxymethylene) nicht streng eine trigonale, rhomboedrische oder hexagonale Struktur besitzen kann, sondern dass es nur pseudo-hexagonal ist. Nur die äussern Dimensionen des Elementarbereichs sind ortho-hexagonal; die Punktgruppen aber weisen jeweiligen, innerhalb der Genauigkeit der Methode, nicht die Symmetrie auf, die sie bei streng ortho-hexagonalen Gitter haben sollten.*

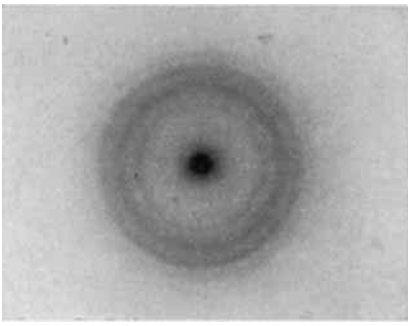


Fig. 1.  
Diagramm von Crêpe-Kautschuk.

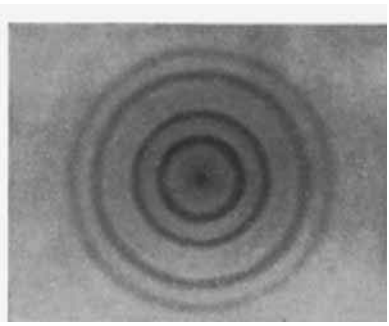


Fig. 2.  
 $\gamma$ -Poly-oxymethylen (25 mm Abstand).

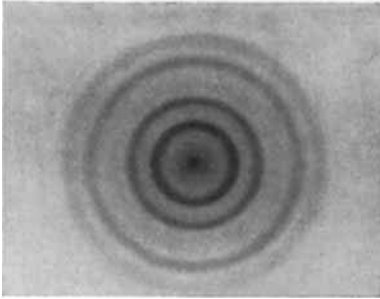


Fig. 3.  
Paraformaldehyd (25 mm).

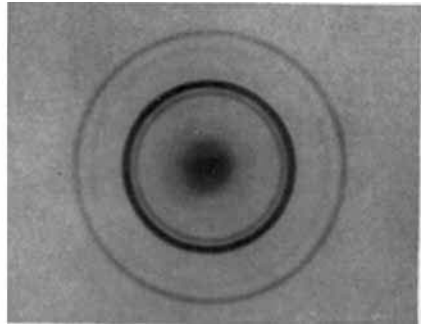


Fig. 4.  
 $\gamma$ -Poly-oxymethylen (Abstand 51 mm).

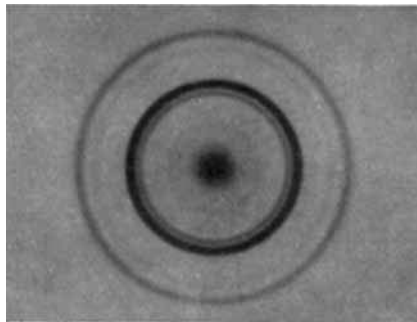


Fig. 5. Paraformaldehyd (51 mm).

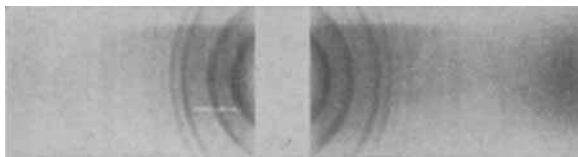


Fig. 6. Filmaufnahme des  $\gamma$ -Poly-oxymethylens.

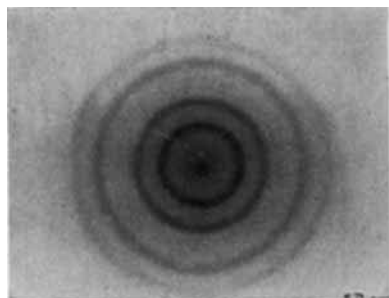


Fig. 11.  
Poly-oxymethylen-diacetat.  
Smp. 90–92° (25 mm Abstand).

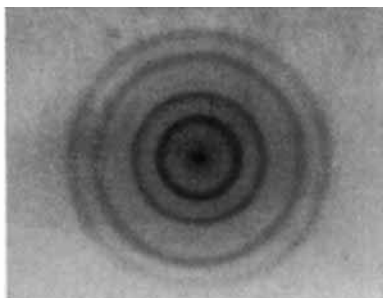


Fig. 12.  
Poly-oxymethylen-diacetat.  
Smp. 115–118° (25 mm).

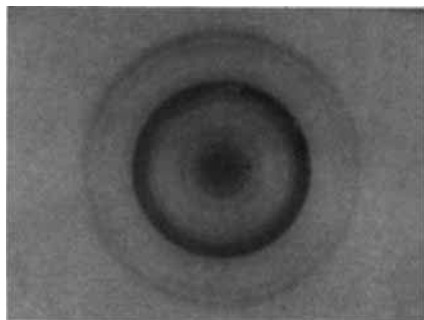


Fig. 13.  
Poly-oxymethylen-diacetat.  
Smp. 31–34° (Abstand 51 mm).

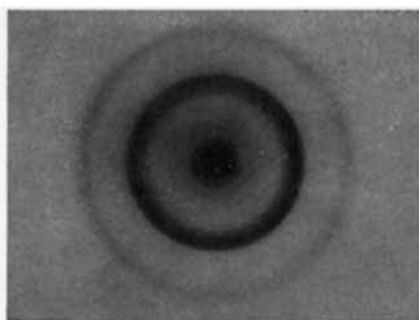


Fig. 14.  
Poly-oxymethylen-diacetat.  
Smp. 52–54,5° (51 mm).

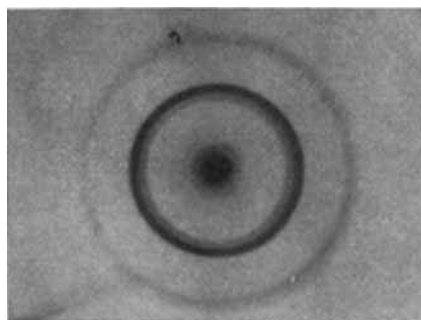


Fig. 15.  
Poly-oxymethylen-diacetat. Smp. 93–95°  
(51 mm).

§ 9. Es liegt also effektiv ein rhombischer, basiszentrierter Elementarkörper vor, bei dem  $a : b$  gleich angenähert  $\sqrt{3} : 1$  ist.

Für diesen Fall sind wiederum die Art der Komplexe und ihre Gruppierung durchzudiskutieren.

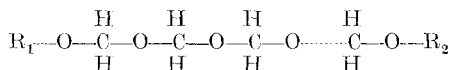
Es existieren wiederum die vier, in § 8 behandelten Möglichkeiten, die acht  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen zusammenzufassen. Von diesen Möglichkeiten scheidet wir, genau wie früher, den ersten und letzten Fall aus. Zur Entscheidung zwischen den Fällen 3) und 4) genügen nun aber zum Unterschied gegen früher die Symmetriebedingungen nicht mehr.

Ohne der folgenden Überlegung zu grosses Gewicht beilegen zu wollen, können wir vielleicht eine chemische Beobachtung heranziehen, um zwischen den Möglichkeiten 3) und 4) zu entscheiden. *Auerbach* und *Barschall*<sup>1)</sup> haben einwandfrei nachgewiesen, dass in konzentrierten wässerigen Lösungen des Formaldehyds der drei- und vierfach polymeren Form die wesentliche Bedeutung zukommt. Aus diesen Lösungen erhält man aber beim Eindampfen oder Zusatz von konz. Schwefelsäure die festen Polymeren. Man kann deshalb annehmen, dass die drei- und vierfach polymere Form zu den „Molekeln“ der festen Polymeren in naher Beziehung stehen.

Wir wollen deshalb die Deutung des Diagramms versuchen unter der Annahme, dass dem Komplex  $(\text{CH}_2\text{O})_4$  beim Aufbau der Krystalle der polymeren Formaldehyde eine wesentliche Bedeutung zukommt.

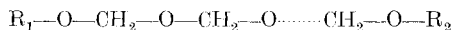
Für die innere Anordnung der Atome in der Molekel bestehen folgende Möglichkeiten:

*Staudinger*<sup>2)</sup> vertritt die Ansicht, dass die Polymeren des Formaldehyds aufgebaut sind in Form von Ketten:



Diese Ketten sollen, mit Ausnahme des Paraformaldehyds, beträchtliche Länge besitzen und an den Enden, je nach Herstellung des Polymeren, verschiedene Endgruppen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  besitzen können. Beim  $\gamma$ -Poly-oxymethylen z. B. sind die Reste Methylgruppen.

Wir müssen uns nun die Frage stellen, wie diese langen Ketten sich im Röntgenbilde dokumentieren müssten. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn alle diese Ketten, die sich zum Krystall zusammenschliessen, gleich lang sind, so muss ihre Länge als Periode im Diagramm zum Ausdruck kommen. Sind die Ketten aber, was viel wahrscheinlicher ist, ungleich lang, so liegt ein Mischkrystall vor. Wir werden dann nichts von den Endgruppen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  in der Aufnahme bemerken, weil diese nach Zufall ins Gitter eingesprengt sind. Eine strenge Kettenstruktur

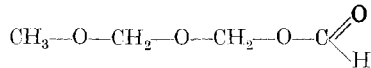


<sup>1)</sup> *Auerbach* und *Barschall*: loc. cit.

<sup>2)</sup> Z. B. loc. cit.

würde jedoch erwarten lassen, dass die charakteristische Länge einer  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe im Diagramm als Röntgenperiode auftritt. Tatsächlich findet man aber im Diagramm keine Andeutung dieser langen Ketten.

Als grösste wirkliche Röntgenperiode tritt vielmehr eine Länge auf, die ungefähr der Länge einer Kette von 4  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen entsprechen würde, und die wir erfolgreich als  $c$ -Achse unseres Systems gewählt haben. Es ist also anzunehmen, dass der Gruppe  $(\text{CH}_2\text{O})_4$  eine besondere Bedeutung im Gitter zukommt. In der oben genannten Kettenformulierung kommt die Tatsache einer solchen Vierergruppe nicht zum Ausdruck. Die folgende Strukturformel würde dagegen dieser Tatsache in einfacher Weise Rechnung tragen:



Eine solche Molekel als Baugruppe gewählt ergibt auch die verlangten röntgenometrischen Eigenschaften in der Längsrichtung.

Die Plazierung dieser Gruppe im früher erwähnten Elementarbereich kann zwanglos dadurch vorgenommen werden, dass man als zweizählige Punktlagen für den Komplex die Stellen  $[00u]$  und  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}u]$  wählt (vgl. Fig. 8 weiter oben). Dabei ist  $u$  die noch unbestimmte  $c$ -Koordinate des Schwerpunktes der Molekel.

In der Ebene  $(100)$  müssen die Atome unserer Vierergruppe so angeordnet werden, wie die Fig. 9 zeigt. Die H-Atome hat man sich vor und hinter der Zeichenebene liegend zu denken. Wie nähere Betrachtung zeigt, wird der *Bragg'schen* Bedingung guter Raumerfüllung des Elementarbereiches so genügt.

Durch Projektion auf die Basisebene erhält man folgendes Bild (Fig. 10).

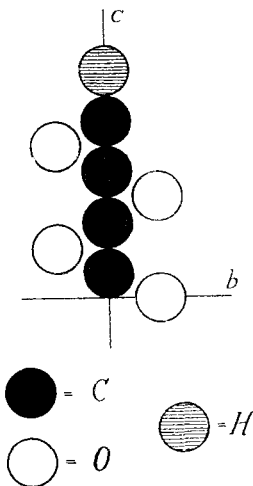


Fig. 9.

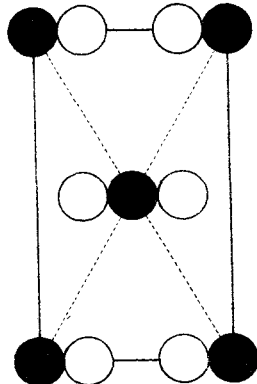


Fig. 10.



Die Koordinaten für die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome haben die folgenden Werte:

$$\begin{array}{l}
 \text{C} \left\{ \begin{array}{l} 00 \frac{1}{10}, 00 \frac{3}{10}, 00 \frac{1}{2}, 00 \frac{7}{10}, \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{10}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{10}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{10}, \end{array} \right. \\
 \text{O} \left\{ \begin{array}{l} 0 \frac{1}{4} 0, 0 \frac{3}{4} \frac{1}{5}, 0 \frac{1}{4} \frac{2}{5}, 0 \frac{3}{4} \frac{3}{5}, \\ \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0, \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{5}, \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{2}{5}, \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{5}. \end{array} \right.
 \end{array}$$

Wir wollen nun wie früher die Intensitäten, die für diese Anordnung zu erwarten sind, berechnen:

Die Strukturamplitude  $A$  wird jetzt

$$\begin{aligned}
 A = & 3 \left\{ \begin{array}{l} e^{i2\pi \frac{l}{10}} + e^{i2\pi \frac{3l}{10}} + e^{i2\pi \frac{l}{2}} + e^{i2\pi \frac{7l}{10}} + \\ + e^{i2\pi \frac{5h+5k+l}{10}} + e^{i2\pi \frac{5h-5k+3l}{10}} + e^{i2\pi \frac{h+k+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{5h+5k+7l}{10}} \end{array} \right\} \\
 & + 4 \left\{ \begin{array}{l} e^{i2\pi \frac{k}{4}} + e^{i2\pi \frac{15k+4l}{20}} + e^{i2\pi \frac{5k+8l}{20}} + e^{i2\pi \frac{15k+12l}{20}} + \\ + e^{i2\pi \frac{2h+3k}{4}} + e^{i2\pi \frac{10h+5k+4l}{20}} + e^{i2\pi \frac{10h+15k+8l}{20}} + e^{i2\pi \frac{10h+5k+12l}{20}} \end{array} \right\}
 \end{aligned}$$

wobei durch die ausgeklammerten Zahlen 3 und 4 die relativen Streuvermögen von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen, entsprechend den Elektronenzahlen, berücksichtigt sind. In üblicher Weise sind die H-Atome bei der Intensitätsberechnung vernachlässigt worden.

Die auf diese Weise für die einzelnen Ebenen berechneten Intensitäten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Man erhält also tatsächlich eine recht gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Intensität. Grössere Genauigkeit darf man bei dieser relativ groben Näherung nicht erwarten. Durch geringe Verschiebungen der Koordinaten der C- und O-Atome liesse sich diese Übereinstimmung der Intensitäten sicher noch verbessern, doch würde eine solche eingehende Analyse bei dem geringen krystallographischen Tatsachenmaterial nicht lohnend sein.

Ferner müsste eigentlich für die Berechnung der Intensitäten der Wärmefaktor berücksichtigt werden. Dieser äussert sich qualitativ darin, dass mit zunehmenden Ablenkungswinkeln die Intensitäten mehr und mehr geschwächt werden. *Mark*<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, dass er bei der Intensitätsberechnung speziell organischer Verbindungen

<sup>1)</sup> *Mark*: Anwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, S. 414.

von grossem Einfluss ist. Er kann den nach dem *Lorentz*-faktor geforderten Wiederanstieg der Intensität bei Ablenkungswinkeln nach  $180^\circ$  hin völlig unterdrücken.

Symbol	Strukturamplitude $A$	Strukturfaktor $A^2$	Zähligkeit der Ebenen	$J_{\text{total}}$	$\frac{P \cdot L = 1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2}}$	$\frac{J_{\text{effectiv}} \cdot 10^{-4} = J_{\text{total}} \cdot P \cdot L \cdot 10^{-4}}$	$J_{\text{beobachtet}}$
(001)	-7,3	53	2	106	165	1,7	ss
(200)	56,0	3136	2	8576	49	42,0	s. st
(110)	24,0	576	4				
(112)	18,1	328	8	2710	22	6,0	st
(202)	4,6	21	4				
(020)	-8,0	64	2	2432	14,6	3,5	s
(310)	24,0	576	4				
(401)	-7,3	53	4	3112	9,0	2,8	z
(312)	18,1	328	8				
(022)	-8,3	69	4				
(222)	-8,3	69	8	636	7,3	0,5	s
(402)	4,6	21	4				
(204)	2,4	6	4	1120	6,0	0,7	s
(114)	11,7	137	8				
(131)	-3,0	9	8	400	5,1	0,2	s
(511)	-3,0	9	8				
(420)	-8,0	64	4				
(422)	-8,3	69	8	552	4,2	0,2	s
(331)	-3,0	9	8	3872	3,7	1,4	s
(133)	21,8	475	8				
(332)	-21,8	475	8	3800	3,3	1,3	s

Die in der Tabelle angeführten Zähligkeiten gelten unter der Voraussetzung, dass die Krystalle rhombisch-holoedrisch sind.

Zusammenfassend darf also gesagt werden, dass die abgeleitete Struktur mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung ist.

§ 10. Wir haben also das folgende Bild von der Struktur der Poly-oxymethylene gewonnen. Das Elementar-parallelepipid ist rhombisch, basiszentriert, pseudo-hexagonal. Das Achsenverhältnis  $a : b : c$  ist gleich 1,72 : 1 : 1,55. Die Achsen sind  $a = 7,79 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,53 \text{ \AA}$  und  $c = 7,02 \text{ \AA}$ . Baumotiv ist die Gruppe  $(\text{CH}_2\text{O})_4$ , entsprechend der grössten im Diagramm überhaupt auftretenden Periode. Die Anordnung der Kohlenstoffatome ist geradlinig in Richtung der  $c$ -Achse. Nach 4 Kohlenstoffatomen tritt ein Wasserstoffatom auf. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome liegen alle in einer Ebene, und zwar in (100). Die übrigen Wasserstoffatome sind senkrecht und symmetrisch zu dieser

Ebene angeordnet. Die Koordination der C- und O-Atome in der Ebene (100) sind in erster Näherung:

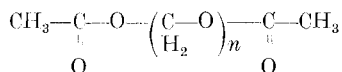
$$\text{Für C-Atome } 0 \frac{1}{10}, 0 \frac{3}{10}, 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{7}{10}$$

$$\text{Für O-Atome } \frac{1}{4} 0, \frac{3}{4} \frac{1}{5}, \frac{1}{4} \frac{2}{5}, \frac{3}{4} \frac{3}{5}$$

Makroskopisch wäre die Krystallklasse rhombisch-holoedrisch, pseudohexagonal.

§ 11. *Untersuchung der Poly-oxymethylen-diacetate.*

Grosses Interesse hat in diesem Zusammenhang die Untersuchung von Stoffen, die durch Reaktion der Poly-oxymethylene mit Essigsäure-anhydrid erhalten werden. Die Struktur dieser Körper ist in letzter Zeit auch von *Mie* und *Hengstenberg*<sup>1)</sup> diskutiert worden. *Staudinger*<sup>2)</sup> bezeichnet diese Produkte als Poly-oxymethylen-diacetate und schreibt ihnen die folgende Formel zu:



Sämtliche zur Untersuchung gelangten Substanzen dieser Art sind in der folgenden Tabelle nach Schmelzpunkten, Analysen und Angaben über *n* (alles nach gütiger Mitteilung von Herrn Prof. *Staudinger*<sup>3)</sup> und Herrn *Signer*) zusammengestellt.

<i>n</i>	Schmelzpunkt	% CH <sub>2</sub> O	% (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O
8	31--34	69,5	30,0
10	52--54,5	73,9	25,9
12	75--78	77,8	22,0
14	84--86	80,3	19,3
15	90--92	81,2	18,1
16	93--95	82,4	17,4
17 ?	97--98,5	82,7	17,1
18 ?	101--102	82,4	17,1
19	107--108	84,3	14,9
22	115--118	86,0	13,1

Alle diese Produkte wurden auf dieselbe Weise wie die Poly-oxymethylene röntgenometrisch verarbeitet. Dabei wurden aus den Platten-aufnahmen die im folgenden dargestellten Werte erschlossen.

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

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Sämtliche in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffe wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. *Staudinger* überlassen, wofür auch an dieser Stelle herzlicher Dank ausgesprochen sei.

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 31–34°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s-z	<b>1° 58'</b>	0,0343
s	3° 46'	0,0657
ss	5° 44'	0,0999
as	7° 59'	0,1389
s	9° 31'	0,1653
st	<b>10° 31'</b>	0,1825
st	<b>11° 38'</b>	0,2016
as	13° 10'	0,2278
ss	<b>14° 30'</b>	0,2504
s	15° 51'	0,2731
z	<b>17° 12'</b>	0,2958

$d = 22,8 \text{ \AA}$   
 $343 : 657 : 999 : 1389 = 1 : 1,9 : 2,9 : 4,0$

$\frac{\sin 10^\circ 31'}{\sin 9^\circ 31'} = 1,10$

$\frac{\sin 14^\circ 30'}{\sin 13^\circ 10'} = 1,10$

$\frac{\sin 17^\circ 12'}{\sin 15^\circ 51'} = 1,08$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 52–54,5°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 38'</b>	0,0284
s	3° 16'	0,0569
ss	4° 52'	0,0849
as	6° 21'	0,1106
as	9° 51'	0,1711
st (breit)	11° 24'	0,1976
z (breit)	17° 02'	0,2930

$d = 27,2 \text{ \AA}$   
 $284 : 569 : 649 : 1106 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 3,9$

*Poly-oxymethylen-diacetat Smp. 75–78°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
ss	<b>1° 22'</b>	0,0240
s	2° 48'	0,0488
ss	4° 03'	0,0707
as	5° 53'	0,1025
s	9° 55'	0,1722
z	11° 24'	0,1976
s	17° 02'	0,2930

$d = 32,1 \text{ \AA}$   
 $240 : 488 : 707 : 1025 = 1,0 : 2,0 : 2,9 : 4,2$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 84–86°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 17'</b>	0,0224
s	2° 35'	0,0451
ss	3° 48'	0,0663
as	5° 08'	0,0895
ss	<b>6° 15'</b>	0,1089
s—z	<b>10° 01'</b>	0,1739
z—st	<b>11° 24'</b>	0,1976
as	15° 16'	0,2633
s	<b>17° 05'</b>	0,2938

$d = 34,4 \text{ \AA}$   
 $224 : 451 : 663 : 895 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 4,0$

$$\frac{\sin 17^\circ 05'}{\sin 15^\circ 16'} = 1,12$$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 90–92°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 14'</b>	0,0215
s	2° 31'	0,0439
ss	3° 36'	0,0627
as	4° 57'	0,0863
s	<b>6° 13'</b>	0,1083
z	10° 03'	0,1745
st	<b>11° 24'</b>	0,1976
ss	15° 26'	0,2660
z	<b>17° 02'</b>	0,2930

$d = 35,8 \text{ \AA}$   
 $215 : 439 : 627 : 863 = 1,0 : 2,0 : 2,9 : 4,0$

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 03'} = 1,13$$

$$\frac{\sin 17^\circ 02'}{\sin 15^\circ 26'} = 1,10$$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 93–95°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 11'</b>	0,0206
s	2° 23'	0,0416
ss	3° 30'	0,0610
as	4° 44'	0,0826
s	<b>6° 13'</b>	0,1083
z	10° 01'	0,1739
st	<b>11° 24'</b>	0,1976
as	15° 20'	0,2644
z	<b>16° 48'</b>	0,2890
s—z	<b>17° 48'</b>	0,3057
s	<b>19° 49'</b>	0,3390

$d = 37,4 \text{ \AA}$   
 $206 : 416 : 610 : 826 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 4,0$

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 01'} = 1,13$$

$$\frac{\sin 16^\circ 48'}{\sin 15^\circ 20'} = 1,09$$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 97–98,5°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 07'</b>	0,0195
s	2° 14'	0,0390
ss	3° 21'	0,0584
as	4° 28'	0,0779
s	<b>6° 13'</b>	0,1084
z	10° 03'	0,1745
st	<b>11° 24'</b>	0,1976
s	15° 26'	0,2660
z	17° 02'	0,2930
s	<b>19° 49'</b>	0,3390

$d = 39,5 \text{ \AA}$

$195 : 390 : 584 : 779 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 4,0$

$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 03'} = 1,13$

$\frac{\sin 17^\circ 02'}{\sin 15^\circ 26'} = 1,10$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 101–102°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 06'</b>	0,0192
s	2° 13'	0,0387
ss	3° 15'	0,0567
as	4° 18'	0,0750
s	<b>6° 13'</b>	0,1083
z	10° 01'	0,1739
st	<b>11° 26'</b>	0,1982
as	15° 33'	0,2680
z	<b>17° 08'</b>	0,2946

$d = 40,2 \text{ \AA}$

$192 : 387 : 567 : 750 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 3,9$

$\frac{\sin 11^\circ 26'}{\sin 10^\circ 01'} = 1,14$

$\frac{\sin 17^\circ 08'}{\sin 15^\circ 33'} = 1,10$

*Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 107–108°.*

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	<b>1° 01'</b>	0,0177
s	2° 04'	0,0366
ss	3° 01'	0,0526
as	4° 03'	0,0707
s	<b>6° 13'</b>	0,1083
z	10° 06'	0,1753
st	<b>11° 26'</b>	0,1982
as	15° 33'	0,2680
z	<b>17° 08'</b>	0,2946

$d = 43,5 \text{ \AA}$

$177 : 366 : 526 : 707 = 1,0 : 2,1 : 3,0 : 4,0$

$\frac{\sin 11^\circ 26'}{\sin 10^\circ 06'} = 1,13$

$\frac{\sin 17^\circ 08'}{\sin 15^\circ 33'} = 1,10$

Beim Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 115—118° sind analoge innerste Linien angedeutet, aber deren Ausmessung wird zu unsicher. Wir verzichten deshalb auf die Angabe dieses Diagramms.

Die Reproduktion der Diagramme findet sich in den Fig. 11, 12, 13, 14, 15 auf Tafel II.

Vergleicht man die Diagramme der Diacetate mit denen der unveränderten Poly-oxymethylene, so fällt sofort auf, dass die äusseren Linien der beiden Stoffe im wesentlichen dieselben sind. Daneben zeigen die Diacetate aber ausserdem noch Interferenzen bei sehr kleinen Glanzwinkeln, welche bei den Poly-oxymethylenen fehlen. Insbesondere ist auf den Diagrammen der Acetate mit niedrigem Schmelzpunkt die Linie  $\frac{\theta}{2} = 6^{\circ} 18'$ , welche wir als Reflexion an der Basisfläche (001) aufgefasst haben, nicht mehr vorhanden. Dafür haben wir jetzt unter noch kleinern Glanzwinkeln, die für die einzelnen Diacetate charakteristisch sind, neue Linien.

Die frühere Länge unseres Elementarbereiches scheint also beim Übergang vom unveränderten Poly-oxymethylen zum Diacetat nicht erhalten zu bleiben. Sie ändert sich, und wir wollen annehmen, dass die neue innerste Linie entsprechend der längsten, überhaupt auftretenden Röntgenperiode, genau wie früher, die *c*-Achse des Elementarbereiches charakterisiere. Wir nehmen also an, dass den beiden Körperklassen ein ähnliches Bauprinzip zu Grunde liegt, und zwar so, dass die *a*- und *b*-Perioden ungefähr gleich bleiben, während die *c*-Achse geändert ist.

Eine genauere Analyse der Diagramme zeigt jedoch, dass die Reflexe, welche von den Prismenflächen herrühren, nur in ganz roher Annäherung erhalten bleiben. Viele Reflexe, die früher innerhalb der Messgenauigkeit zusammenfielen, sind jetzt in zwei Komponenten aufgespalten. Bei den niedrigen Diacetaten macht sich die Aufspaltung sehr stark bemerkbar, bei den höhern Homologen ist nur noch eine deutliche Verbreiterung der Linien vorhanden.

Das Raumbgitter der Diacetate ist also nicht mehr so ausgesprochen pseudo-hexagonal. Das entspricht völlig der Erwartung, dass der Einbau von Acetatgruppen ins Gitter sich um so weniger bemerkbar macht, je seltener er erfolgt.

In allen Diagrammen finden sich innerhalb der vom Poly-oxymethylen her bekannten Linien stets vier neue Interferenzkreise. Die genaue Ausmessung derselben zeigt, dass die Sinuswerte der entsprechenden Glanzwinkel im Verhältnis der ganzen Zahlen 1:2:3:4 stehen. Wir dürfen dieselben daher als Reflexionen erster bis vierter Ordnung der von uns neu gewählten Basisfläche betrachten. Selbstverständlich macht die Ausmessung der innersten Linie bei den höchsten Diacetaten wegen ihrer Lage beim Primärfleck nicht Anspruch auf

sehr hohe Genauigkeit; daher sind zur Berechnung des  $c$ -Wertes immer alle vier Linien herangezogen worden.

Durch Vergleichung der Sinus können die  $\beta$ -Linien ausgeschieden werden. In den Tabellen sind nur diejenigen die ersten auftretenden Ordnungen der  $K_\alpha$ -Linien fettgedruckt.

Aus der innersten Linie der Diagramme berechnen sich nun die grössten Identitätsperioden ( $c$ -Abschnitte) der Krystalle. Entsprechend unserm Standpunkt bei der Diskussion der Poly-oxymethylene müssen wir konsequenterweise auch hier die Länge der  $c$ -Achse als Länge der Molekel auffassen.

Wir erhalten dann aus den Aufnahmen entsprechend der wachsenden Zahl von  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen folgende Längsdimensionen für die einzelnen Molekeln:

Anzahl der $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen . . .	8	10	12	15	16	17?	18?	19
Molekellänge in Å . . .	22,8	27,2	32,1	35,8	37,4	39,5	40,2	43,5

Die Längszuwächse der Molekel pro  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppe ergeben sich in analoger Reihenfolge zu: 2,2; 2,4; 1,2; 1,6 und das Mittel der drei letzten zu 2,0 Å. Bei den Substanzen, die 17 und 18  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen enthalten, ist die Molekulargrösse nicht sicher festgelegt. Wir haben daher aus den Zuwächsen von 16 bis 19 das Mittel gebildet.

Die Zuverlässigkeit der  $c$ -Werte muss als gut angesehen werden, da durch das Vorhandensein verschiedener Ordnungen eine genaue Kontrolle gegeben ist.

Wir müssen eigentlich, in Analogie zu den Untersuchungen an höhern Fettsäuren, erwarten, dass die Molekelachsen, d. h. die Zuwächse der  $c$ -Achsen pro  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppe, stets denselben Wert aufweisen würden, speziell bei den höhern Gliedern der Reihe. Nach den Messungen finden sich aber beträchtliche Abweichungen, die weit ausserhalb der Messfehler liegen.

Diese Tatsache kann man nur verstehen, wenn man annimmt, dass die Präparate nicht völlig einheitlich sind, und bis zu einem gewissen Grade Mischkrystalle darstellen. In diesem Falle sind je nach den Mischungsverhältnissen variable Gitterkonstanten zu erwarten. Ob die Substanzen noch unveränderten polymeren Formaldehyd enthalten können, bleibe dahingestellt!

Die Röntgenanalyse bringt also zur Auffassung der Kettenstruktur der Diacetate neues Material, welches in guter Übereinstimmung mit den von *Staudinger* vertretenen Anschauungen ist.

### § 12. Arbeit von *Mie* und *Hengstenberg*.

Vor kurzem ist eine Arbeit von *Mie* und *Hengstenberg*<sup>1)</sup> erschienen, welche dieselben von *Staudinger* und *Signer* hergestellten Formaldehyd-

<sup>1)</sup> *Mie* und *Hengstenberg*: loc. cit.



präparate röntgenometrisch untersucht, und im wesentlichen auch zu analogen Schlüssen geführt hat.

Der hexagonale Elementarbereich hat bei den genannten Autoren die Dimensionen:  $a = 4,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,54 \text{ \AA}$ . Für  $c$  haben also *Mie* und *Hengstenberg* den halben Wert gefunden, und zwar, weil sie die Linie mit  $\frac{\vartheta}{2} = 6^\circ 18'$  nicht beobachten konnten. Infolgedessen enthält ihr Elementarbereich nur vier  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen, statt, wie bei uns, deren acht. Sie legen ihrer Diskussion ein streng trigonales oder hexagonales Gitter zu Grunde, ohne zu bemerken, dass ihre Atom-anordnung den Symmetriebedingungen nicht völlig genügt. Wäre die dort angegebene Gruppierung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome in der  $c$ -Richtung vorhanden, so könnte in unserm Fall (001) erst in vierter, eventuell erst in achter Ordnung reflektieren. Das ist nach unsern Diagrammen nicht der Fall, sondern es tritt schon die erste Ordnung eines Netzebenenabstandes auf, dem eine Periode von der Länge von vier  $(\text{CH}_2\text{O})$ -Gruppen zuzuordnen ist.

Die Aufstellung des Strukturfaktors für das von *Mie* und *Hengstenberg* angegebene Gitter zeigt sofort starke Diskrepanzen zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten der Prismenflächen.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule.

## Über elektrochemisch dargestellte Perphosphate

von **Fr. Fichter** und **Ernst Gutzwiller**<sup>1)</sup>

(28. I. 28.)

Als vor neun Jahren<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium zum ersten Mal Salze der Perphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  und der Phosphormonopersäure  $\text{H}_3\text{PO}_5$  durch Elektrolyse von kaliumfluoridhaltigen Kalium-orthophosphatlösungen gewonnen wurden, suchten wir nach einer Erklärung für die elektrochemische Bildung der beiden sauerstoffreichen Verbindungen. Dabei leitete uns der Grundgedanke, dass die elektrochemischen Reaktionen auf dieselben Vorgänge zurückzuführen sind wie die rein chemischen Reaktionen. Da zu jener Zeit die chemische Darstellung der Phosphormonopersäure und der Perphosphorsäure nur durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Phosphorsäureanhydrid<sup>3)</sup> bekannt war, so glaubten wir annehmen zu müssen, dass

<sup>1)</sup> Auszug aus der handschriftlichen Dissertation von *Ernst Gutzwiller*, Basel 1927.

<sup>2)</sup> *Fr. Fichter* und *Jakob Müller*, *Helv.* **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter* und *Antonio Rius y Miró*, *Helv.* **2**, 3 (1919).

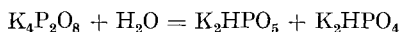
<sup>3)</sup> *J. Schmidlin* und *Paul Massini*, *B.* **43**, 1162 (1910).

auch bei der elektrochemischen Darstellung an der Anode als erste Reaktionsstufe eine Anhydrierung erfolge; in dieser Meinung wurden wir bestärkt durch die Beobachtung, dass kaliumfluoridhaltiges Kaliumpyrophosphat an der Anode ebenfalls Kaliumperphosphat liefert.

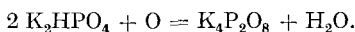
Salze der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure entstehen nun auch durch die Einwirkung von Fluorgas<sup>1)</sup> auf Lösungen von Phosphaten, wobei zuerst nach



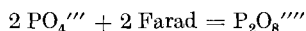
zwei Molekeln zum Perphosphat zusammenghängt, aber teilweise schon während des Bildungsprozesses durch Hydrolyse wieder gespalten werden zu Phosphormonopersäure:



Damit ist die gesuchte rein chemische Parallele zum elektrochemischen Perphosphatprozess gefunden, und wir stehen nun nicht an, jenen gänzlich in der Art der Persulfatbildung aufzufassen als eine Oxydation durch den anodischen Sauerstoff



Selbstverständlich steht eine Formulierung in Ionen



nicht im Widerspruch zur Auffassung als Oxydation, wie wir das an andern Beispielen kürzlich<sup>2)</sup> erörtert haben.

An Stelle der Hydrolyse der Perphosphate erwogen wir damals ferner die Möglichkeit einer direkten Oxydation des Perphosphats zum Salz der Phosphormonopersäure. Auf Grund einer Regel, welche *J. Böeseke* und *H. Gelissen*<sup>3)</sup> für organische Di-acyl-peroxyde aufgestellt haben, werden die Peroxyde umso langsamer hydrolysiert, je beständiger das zugehörige Säureanhydrid ist. Angesichts der sehr grossen Beständigkeit der Pyrophosphate und der relativ grossen Beständigkeit der Pyrophosphorsäure in wässriger Lösung hätte man also erwarten dürfen, dass Perphosphate der Hydrolyse einen grösseren Widerstand entgegensetzen als z. B. Persulfate. Die Beobachtung, dass sowohl bei der Elektrolyse als bei der Fluorierung der Phosphate jedesmal Salze der Phosphormonopersäure entstehen, zeigt aber, dass im Gegenteil die Hydrolyse hier leicht stattfindet. Vermutlich befördern sowohl bei der Fluorierung als bei der Elektrolyse die lokal sich einstellende Säuerung und Temperaturerhöhung diese Hydrolyse, wobei noch schwer zu deutende individuelle Einflüsse der vorhandenen Kationen (vgl. bei Rubidiumperphosphat und Ammoniumperphosphat) mitwirken.

Der Umwandlung von Perphosphorsäure in Phosphormonopersäure in saurer Lösung stellt sich gegenüber eine allerdings nur unvollkommene,

<sup>1)</sup> *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen*, *Helv.* **10**, 559 (1927).

<sup>2)</sup> *Fr. Fichter*, *Chem. Weekbl.* **23**, 306, 307 (1926); *J. chim. phys.* **23**, 491, 493 (1926).

<sup>3)</sup> *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **28**, 627 (1925).

beim Stehen alkalischer Lösungen eintretende Rückbildung von Perphosphaten, die sich vollzieht, während die Phosphormonopersäure zerfällt. Wir haben sie speziell beim Rubidiumsals analytisch festgestellt.

Die Bildung von Perphosphaten aus Pyrophosphaten an der Anode und mit Fluor wird am einfachsten aufgefasst als eine direkte Sauerstoffzufuhr nach



wozu die Bildung von Persulfaten durch Oxydation von Pyrosulfaten mit Hydroperoxyd nach *M. le Blanc* und *R. Zellmann*<sup>1)</sup>, sowie die Oxydation von Pyroschwefelsäure mit Ozon zu Perschwefelsäure und Sulfomonopersäure nach *A. Rius y Miró*<sup>2)</sup> Parallelen bilden.

## 2. Verbesserte Darstellung des Kalium-perphosphats<sup>3)</sup>.

Bei der elektrochemischen Darstellung des Kalium-perphosphats nach *Fichter* und *Rius* wurde es als Nachteil empfunden, dass die aufgewendete Stromarbeit immer zum Teil für die Bildung des unbeständigen Salzes der Phosphormonopersäure verloren ging. Um nun die Konzentration an Tetrakalium-perphosphat möglichst hoch zu bringen, wurde in drei Intervallen elektrolysiert, eine Methode, die wir zuerst am weiter unten zu beschreibenden Ammonium-perphosphat ausprobiert haben.

302,2 g Monokalium-orthophosphat  $KH_2PO_4$ , 198 g Kaliumhydroxyd, 120 g Kaliumfluorid und 0,355 g Kaliumchromat werden zum Liter gelöst. Die Lösung ist 2,22-molar in Bezug auf  $PO_4'''$ ; das Verhältnis von Kalium-ion zu Phosphat-ion (abgesehen vom Kaliumfluorid) liegt etwas jenseits der Mitte zwischen den Formeln  $K_2HPO_4$  und  $K_3PO_4$  und entspricht der Zusammensetzung  $2 K_2HPO_4 + 3 K_3PO_4$ .

215 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden in einer Platinschale elektrolysiert, wobei die Temperatur durch äussere Kühlung unter 14<sup>0</sup> gehalten wurde, und als Kathode ein gekrümmter rasch rotierender Platindraht diene. Die anodische Stromdichte betrug 0,023 Amp./cm<sup>2</sup>. Nach 3 Stunden wird unterbrochen, und der Elektrolyt über Nacht bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Dadurch zerfällt das Salz der Phosphormonopersäure unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung von Kalium-orthophosphat und unter Bildung einer gewissen Menge Kalium-perphosphat; das schon vorhandene Kalium-perphosphat bleibt erhalten. 2 cm<sup>3</sup> der Lösung verbrauchten nach Zusatz von Kaliumjodid und 2-n. Schwefelsäure und nach gelindem Erwärmen 20,21 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung entsprechend einer Ausbeute von 37,634 g  $K_4P_2O_8$  im Gesamtvolum oder 45,53% Stoffausbeute. Nach einer zweiten Elektrolyse von 2 Stunden Dauer lässt man von Neuem über Nacht stehen; 2 cm<sup>3</sup> des Elektrolyten verbrauchen nun 32,16 cm<sup>3</sup> 0,1-n.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **29**, 181 (1923).

<sup>2)</sup> Helv. **3**, 358 (1920).

<sup>3)</sup> Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 59,3354 g  $K_4P_2O_8$  in 213 cm<sup>3</sup> Lösung oder 72,45% Stoffausbeute. Eine dritte Elektrolyse von einer Stunde ergab nach dem Stehen über Nacht mit 2 cm<sup>3</sup> des Elektrolyten einen Verbrauch von 35,36 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalt von 64,6263 g  $K_4P_2O_8$  in 211 cm<sup>3</sup> oder 79,65% Stoffausbeute. Damit ist die Konzentration des noch vorhandenen bzw. des aus dem Salz der Phosphormonopersäure zurückgebildeten Kalium-orthophosphats soweit gesunken, dass die Fortsetzung der elektrochemischen Oxydation nur mit unverhältnismässig grossem Stromaufwand gelänge; man kann dann freilich die Stoffausbeute bis auf etwa 85% treiben. Am besten unterbricht man aber nach der dritten Elektrolyse und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Rühren ein, indem man gleichzeitig einen Luftstrom auf die Oberfläche der Lösung bläst, so dass ihre Temperatur nicht höher als 80° steigt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Perphosphat kann durch dreimaliges Umkrystallisieren auf einen Gehalt von 96,4—99,8% gebracht werden; die Mutterlaugen werden mit Hilfe einer Porzellan-zentrifuge ausgeschleudert.

Wir haben das Kalium-perphosphat geprüft nach den von *M. le Blanc* und *R. Zellmann*<sup>1)</sup> angegebenen Reaktionen, die zur Unterscheidung von echten konstitutiven Persalzen und von Additionsverbindungen mit Hydroperoxyd dienen. Kalium-perphosphat gibt mit Kaliumjodidlösung ganz allmählich eine Jodabscheidung, aber keine Sauerstoffentwicklung; die letztere wäre charakteristisch für Wasserstoffperoxyd und seine Additionsprodukte. Alle Versuche, aus Kalium-perphosphat durch Erhitzen im Vakuum oder durch Schütteln des festen Präparates mit reinem Äther Wasserstoffperoxyd abzutrennen, schlugen fehl; dies lässt ebenfalls darauf schliessen, dass im Kalium-perphosphat ein konstitutives Persalz vorliegt.

*A. Blankart*<sup>2)</sup> hat eine Reihe von Sauerstoffträgern vergleichsweise auf ihr qualitatives Verhalten geprüft, und dabei auch Additionsprodukte von Hydroperoxyd an Natrium-orthophosphat und an Natrium-pyrophosphat untersucht. Von diesen unterscheidet sich das Kalium-perphosphat hauptsächlich scharf durch sein Verhalten gegen Silbernitrat, mit dem es einen im ersten Moment schwarzen, und dann unter Sauerstoffentwicklung gelb werdenden Niederschlag liefert (vgl. Abschnitt 9), während die Wasserstoffperoxyd-additionsprodukte einfach die Silbersalze der ihnen zugrunde liegenden Phosphorsäuren geben.

### 3. Rubidium-perphosphat.

Von der Vermutung ausgehend, dass, wie bei den Persulfaten<sup>3)</sup>, die Salze der Alkalimetalle von höherem Atomgewicht sich ebenfalls

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **29**, 193 (1923).

<sup>2)</sup> Helv. **6**, 233 (1923).

<sup>3)</sup> *A. R. Foster* und *E. F. Smith*, Am. Soc. **21**, 934 (1899).

zur elektrochemischen Darstellung von Perphosphaten eignen müssten, unternahmen schon *Fr. Fichter* und *J. Müller*<sup>1)</sup> orientierende Versuche mit Rubidiumphosphat. Wir haben das Problem von neuem angepackt und gründlich durchgearbeitet. Leider erwies sich das Rubidiumperphosphat als arg leicht löslich und zerfließlich, so dass eine flotte Darstellung des festen Salzes mit guter Ausbeute nicht gelingt.

Di-rubidium-orthophosphat,  $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , wurde nach *v. Berg*<sup>2)</sup> dargestellt; es erwies sich als rein.

0,4132 g Subst. gaben 0,1636 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>3)</sup>

$\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Ber.  $\text{PO}_4$ ''' 33,33 Gef.  $\text{PO}_4$ ''' 33,78%

85,5 g (= 0,3 Mol) Di-rubidium-orthophosphat, 7,07 g Rubidiumfluorid (= 0,067 Mol) und 0,0938 g Rubidiumchromat wurden zu 100 cm<sup>3</sup> aufgelöst und in Portionen zu 5 cm<sup>3</sup> im Platintiegel elektrolysiert, während von aussen mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde, und ein dicker Platindraht als Kathode diente. Die Strommenge wurde coulombmetrisch gemessen. Nach beendeter Elektrolyse wurde mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumjodid<sup>4)</sup> versetzt, und sofort mit Natriumthiosulfatlösung titriert; diese Messung ergibt die Phosphormonopersäure. Eine zweite Titration nach dem Stehen über Nacht ergibt die Perphosphorsäure. In Unkenntnis der Formel des Salzes der Phosphormonopersäure (vermutlich  $\text{Rb}_2\text{HPO}_5$ ) sind die Tabellen für die freien Säuren berechnet. Die cm<sup>3</sup> Thiosulfatlösung sind vermindert um den Jodwert des Chromats, und umgerechnet auf 0,1-n.

Die erste Versuchsserie ist dem Einfluss der Stromdichte gewidmet. Bei den Versuchen 1—9 und 7a der Tabelle 1 diente der Tiegel als Anode, bei den Versuchen 10 und 11 der Platindraht.

Tabelle 1.

No.	Zeit	Temp.	g Cu	Anodische Strom- dichte Amp./cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup> 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Stromaus- beute in %		Stoffausbeute g/5 cm <sup>3</sup>	
					sofort	a. folg. Tag	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$
2	60'	-2°	0,2339	0,020	2,51	1,47	4,29	2,00	0,0143	0,0142
3	60'	+1°	0,3796	0,031	11,77	3,41	9,85	2,85	0,0671	0,0330
5	30'	-1°	0,3262	0,053	12,28	4,07	11,96	3,97	0,0700	0,0395
7	30'	+1°	0,4130	0,067	22,86	10,48	17,59	8,07	0,1303	0,1017
8	30'	+4°	0,5120	0,084	26,47	14,75	16,43	9,16	0,1509	0,1431
9	30'	+24°	0,6260	0,102	22,76	19,33	11,56	9,82	0,1298	0,1876
10	60'	-1°	0,3896	0,673	30,24	11,90	24,67	9,71	0,1724	0,1155
11	60'	+3°	0,5122	0,885	24,85	13,05	15,42	8,08	0,1417	0,1263
7a	30'	—	0,4048	0,066	0,68	15,77	0,53	12,38	—	—

<sup>1)</sup> Helv. **1**, 304 (1918).

<sup>2)</sup> B. **34**, 4183 (1901).

<sup>3)</sup> Um die Mitfällung von  $\text{Rb}'$  bei der Phosphatbestimmung zu verhindern, wurde die Hauptmenge des  $\text{Rb}'$  vorher mit Weinsäure und Natriumacetat entfernt.

<sup>4)</sup> Um die Regeneration der Rubidiums Salze mit Weinsäure nicht zu stören.

Dieser Versuchsreihe nach ist eine anodische Stromdichte von 0,1 Amp./cm<sup>2</sup> am vorteilhaftesten für die Darstellung von Perphosphat, das seinerseits eine höhere Temperatur viel besser erträgt als das empfindlichere Salz der Phosphormonopersäure.

Der Versuch 7a unten in Tabelle 1 wurde parallel zu Versuch 7 ausgeführt mit der Abänderung, dass nicht unmittelbar nach der Elektrolyse, sondern erst nach 18-stündigem Stehen titriert wurde. Das Salz der Phosphormonopersäure ist dann fast völlig zersetzt; dafür fand eine Steigerung der Stromausbeute an Perphosphat auf das Aundert-halb-fache statt, wie der Vergleich der beiden Versuche zeigt. In Wirklichkeit ist vielleicht die Ausbeutesteigerung, die auf Rückbildung von Perphosphat auf Kosten des Salzes der Phosphormonopersäure zurückzuführen ist, nicht ganz so hoch, denn die jodometrische Bestimmung lässt die Grenze zwischen der sofort reagierenden Phosphormonopersäure und der allmählich reagierenden Perphosphorsäure nicht scharf erfassen, so dass bei der sofortigen Jodausscheidung vielleicht ein Teil der Perphosphorsäure mitgemessen wird.

Der Einfluss der Elektrolysendauer ergibt sich aus folgender Versuchsserie mit 0,03 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte und mit dem obigen Elektrolyten:

Tabelle 2.

No.	Zeit	Temp.	g Cu	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g/5 cm <sup>3</sup>	
				sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
12	10'	—1°	0,0763	0,73	0,51	3,04	2,11	0,0042	0,0049
13	20'	—1°	0,1502	1,80	1,07	3,81	2,26	0,0103	0,0104
14	40'	—1°	0,3025	5,11	2,24	5,36	2,35	0,0291	0,0217
15	86'	—1°	0,6500	18,89	19,43	9,24	9,50	0,1077	0,1885
16	120'	0°	0,9059	24,59	33,58	8,63	11,78	0,1402	0,3259
17	135'	+2°	1,0177	27,03	37,95	8,44	11,85	0,1541	0,3683
18	190'	+1°	1,4396	24,90	38,05	5,55	8,40	0,1420	0,3693
19	205'	+1°	1,5306	16,50	35,00	3,43	7,27	0,0941	0,3397

Die zugehörige Fig. 1 zeigt, wie die Stromausbeute an der labilen Phosphormonopersäure schon von der 100sten Minute an sinkt, während die an Perphosphat und die Gesamtstromausbeute erst zwischen 120 und 135 Minuten ihr Maximum erreichen. Die Stoffausbeute an Perphosphat gelangt nach 3 Stunden auf den höchsten Wert.

Der Einfluss der Zusammensetzung des Rubidiumphosphats ergibt sich aus der Tabelle 3, wo unter Aufrechterhaltung der Menge von 1,427 g PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>-Ion in je 5 cm<sup>3</sup> und der Konzentration an Rubidiumfluorid und Rubidiumchromat durch Zugabe von Rubidiumhydroxyd zu Phosphorsäure oder zu einem Rubidiumphosphat das Verhältnis von Base und Säure variiert wurde. Stromdichte ca. 0,037 Amp./cm<sup>2</sup>, Temperatur —1° bis +2°. Elektrolysendauer 1 Stunde.

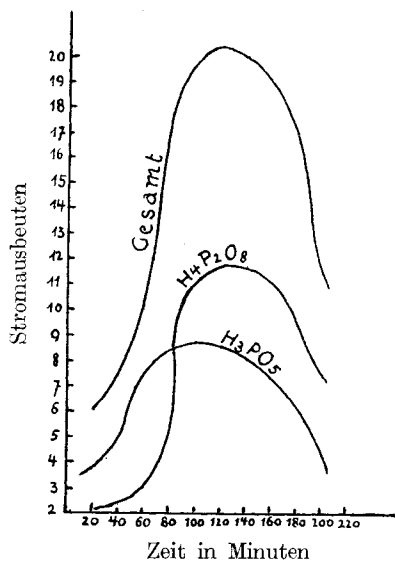


Fig. 1.

**Tabelle 3.**

No.	Formel des Elektrolyten	g Cu	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g/5 cm <sup>3</sup>	
			sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
20	1 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4297	0,88	4,12	0,65	3,04	0,0050	0,0400
21	1,67 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4344	12,13	19,33	8,87	14,15	0,0692	0,1876
22	1,77 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4178	18,49	25,43	14,07	19,35	0,1054	0,2469
23	1,83 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4479	19,76	22,99	14,02	16,32	0,1127	0,2232
24	1,86 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4324	20,47	21,26	15,05	15,63	0,1167	0,2064
25	2 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4452	24,03	19,74	17,16	14,09	0,1370	0,1916
26	2,25 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4633	20,67	7,63	14,18	5,23	0,1179	0,0740
27	2,5 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4147	3,58	2,03	2,74	1,56	0,0199	0,0197

Das Maximum von Stoff- und Stromausbeute an Rb<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> liegt beim Verhältnis 1,77 Rb' auf 1 PO<sub>4</sub>''' (abgesehen vom Rb' des Rubidiumfluorids), während beim Kaliumphosphat das Verhältnis 2,6 K' auf 1 PO<sub>4</sub>''' am günstigsten ist. Die höchste Ausbeute am Rubidiumsals der Phosphormonopersäure wird bei der Formel Rb<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> erreicht, während beim Kaliumsals das Verhältnis 1,83 K' auf 1 PO<sub>4</sub>''' am meisten Phosphormonopersäure liefert.

Wie aus Kaliumphosphat, so kann man auch aus Rubidiumphosphat ohne Fluoridzusatz Perphosphat darstellen, unter Verwendung alkalireicher Lösungen; doch sind die Ausbeuten, wie Tabelle 4 zeigt, schlecht.

Tabelle 4.

No.	Formel des Elektrolyten	g Cu	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Stromausbeute in %	
			sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
30	2 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4574	1,54	3,51	1,07	2,44
31	2,33 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4489	3,83	3,15	2,71	2,23
32	2,5 Rb' : PO <sub>4</sub> '''	0,4423	6,43	2,24	4,62	1,61

Wir haben einstweilen keine Erklärung dafür, warum sowohl in Tabelle 3 als in Tabelle 4 die alkalischeren Lösungen mehr Phosphor-monopersäure liefern; wenn diese durch Hydrolyse infolge saurer Reaktion entsteht, sollte man das Gegenteil erwarten.

Festes Rubidium-perphosphat. Unter Zusammenfassung sämtlicher Erfahrungen wurde nun ein dreistündiger Versuch mit dem Verhältnis 1,77 Rb' : PO<sub>4</sub>''', unter Zusatz von Rubidiumfluorid und Rubidiumchromat, mit 0,1 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte angesetzt; 5 cm<sup>3</sup> ergaben

No.	g Cu	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g Rb <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
		sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
33	1,3201	23,43	38,26	5,64	9,21	1,0178

Eine weitere Verbesserung wurde erzielt dadurch, dass die Platin-kathode als Rührer rasch rotierte, und durch Wiederholung der dreistündigen Elektrolyse in drei Intervallen. Drei Tage nach dem Schluss der letzten Elektrolyse verbrauchten 5 cm<sup>3</sup> des Elektrolyten nach Zusatz von Natriumjodid und verdünnter Schwefelsäure 42,58 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfat. Aus derartigen Lösungen schied sich beim Eindunsten im Schwefelsäure-Exsikkator zuerst Rubidiumphosphat ab; dann folgte eine Krystallisation von Rubidium-perphosphat, die bis zur Erreichung des richtigen Sauerstoffgehaltes sechsmal durch Eindunsten im Exsikkator umkrystallisiert wurde.

0,1242 g Subst. gaben 0,1238 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>1)</sup>

0,2378 g Subst. verbrauchten 8,89 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und gaben 0,0986 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2)</sup>

Rb<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Ber. Rb' 64,28 PO<sub>4</sub> 35,71 O 3,01%  
 Gef. „ 63,82 „ 35,39 „ 2,99%

Tetra-rubidium-perphosphat wird unter dem Mikroskop als krystallinisch erkannt; es ist sehr leicht löslich und zerfliesslich, und darin liegt

1) PO<sub>4</sub>''' wurde entfernt durch Fällung mit Magnesiummischung und der erste, rubidiumhaltige Niederschlag wurde wiederholt in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt, um sicher alles Rb' in Lösung zu bringen.

2) Nach vorheriger Fällung der Hauptmenge des Rb' als Bitartrat.



die Schwierigkeit seiner Reindarstellung begründet. Die Lösungen sind so dickflüssig, dass die Trennung der Mutterlaugen vom Salz nur schwer gelingt.

#### 4. Ammonium-perphosphat.

Auch über die Darstellung dieses Salzes liegen einige Versuche von *Fr. Fichter* und *Jakob Müller* vor, die wir nun vervollständigt und abgeschlossen haben.

Wir prüften zuerst den Einfluss der Zusammensetzung des Phosphats. 3,3282 g Di-ammonium-orthophosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (= 0,1 Mol), 1,0 g Ammoniumfluorid (0,1 Mol) und 0,008 g Ammoniumchromat werden nach Einstellung der gewünschten Ammoniakkonzentration durch Zugabe von titrierter Ammoniaklösung zu 25 cm<sup>3</sup> gelöst und im Platintiegel unter Kühlung mit 0,0321 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte elektrolysiert; die Temperatur betrug + 3° bis + 5°.

Tabelle 5.

No.	Formel des Elektrolyten	g Cu	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Stromausbeute in %	
			sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
35	2 NH <sub>4</sub> : PO <sub>4</sub> '''	1,1869	37,99	51,94	10,17	13,91
36	2,5 NH <sub>4</sub> : PO <sub>4</sub> '''	1,2404	45,41	86,21	11,63	22,09
37	3 NH <sub>4</sub> : PO <sub>4</sub> '''	1,2227	21,67	48,97	5,63	12,73
38	3,5 NH <sub>4</sub> : PO <sub>4</sub> '''	1,2335	5,19	27,26	1,33	7,02

Gegenüber den älteren Beobachtungen sind die Ausbeuten wesentlich besser, namentlich ist günstig die reichliche Bildung von Perphosphat und das Zurücktreten des Salzes der Phosphormonopersäure. Am vorteilhaftesten arbeitet der Elektrolyt mit dem Verhältnis 2,5 NH<sub>4</sub> auf 1 PO<sub>4</sub>'''.

Der Einfluss der Stromdichte wurde in der Versuchsreihe der Tabelle 6 ermittelt, wobei jeweils 25 cm<sup>3</sup> einer 1-molaren Lösung mit 2,5 NH<sub>4</sub> auf 1 PO<sub>4</sub>''' unter Zusatz von 1 g Ammoniumfluorid und 0,008 g Ammoniumchromat angewandt wurden. Elektrolysendauer eine Stunde, Kühlung mit Eis-Kochsalz.

Tabelle 6.

No.	Temp.	g Cu	Anodische 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>		Stromausbeute in %		Stoffausbeute in g auf 25 cm <sup>3</sup>	
				sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> <sub>0</sub> <sub>8</sub>	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> <sub>0</sub> <sub>8</sub>
39	4°	1,2404	0,033	45,40	86,20	11,63	22,09	0,2589	0,8366
40	7°	1,5712	0,042	47,60	90,80	9,63	18,37	0,2715	0,8813
41	9°	2,0255	0,054	57,75	92,75	9,06	14,55	0,3294	0,9002
42	14°	2,4713	0,066	59,01	112,92	7,59	14,52	0,3366	1,0959
43	16°	3,6340	0,070	59,70	110,40	7,20	13,32	0,3405	1,0715
44	18°	3,2668	0,087	62,50	96,40	6,08	9,37	0,3564	0,9356
45	22°	5,0503	0,135	77,80	77,70	4,89	4,89	0,4437	0,7541

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Figur 2 graphisch aufgetragen; der Abfall der Stromausbeute beim Ansteigen der Stromdichte über 0,03 Amp./cm<sup>2</sup> ist wohl zum Teil auf die unvermeidliche gleichzeitige Temperaturerhöhung zurückzuführen. Die Stoffausbeuten in gr/25 cm<sup>3</sup> erreichen bei 0,06 bis 0,07 Amp./cm<sup>2</sup> ein Maximum für das Perphosphat; sie zeigen, dass Ammonphosphat sich vorzüglich zur elektrochemischen Perphosphatdarstellung eignet.

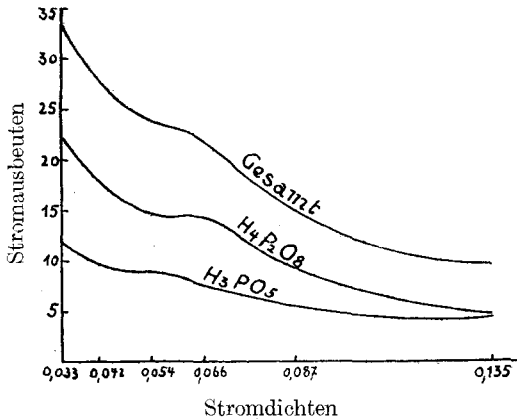


Fig. 2.

Man kann die Ausbeuten, namentlich an Tetra-ammonium-perphosphat, noch wesentlich verbessern durch Rühren, wie folgende Parallelversuche mit je 20 cm<sup>3</sup> Lösung zeigen, wo N<sup>o</sup> 46 mit, N<sup>o</sup> 47 ohne Rühren betrieben wurde:

Tabelle 7.

No.	Temp.	g Cu	Anodische 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>		Stromaus- beute in %		Stoffausbeute in g auf 25 cm <sup>3</sup>	
				sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
46	16 <sup>o</sup>	2,6227	0,086	68,55	113,15	8,40	13,38	0,3797	1,0742
47	18 <sup>o</sup>	2,6136	0,087	51,85	79,20	6,08	9,37	0,2853	0,7482

Der Einfluss der Elektrolysendauer wurde mit je 20 cm<sup>3</sup> Elektrolyt unter guter Kühlung und Rührung geprüft; die Temperatur betrug durchweg 14<sup>o</sup>. Wir geben die Stoffausbeuten hier in Prozenten der Theorie, bezogen auf das vorhandene Phosphat-ion; sie erreichen nach 180 Minuten beinahe 100%. Der Verlauf der procentualen Stoffausbeute ist auch aus Fig. 3 ersichtlich.

**Tabelle 8.**

No.	Zeit	g Cu	Anodische 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>		Stromaus- beute in %		Stoffaus- beute in %	
				sofort	a. folg. Tag	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
48	10'	0,4547	0,089	5,07	9,87	3,54	6,90	1,27	4,93
49	30'	1,2050	0,079	32,82	73,92	8,66	19,50	8,20	36,96
50	60'	2,6227	0,086	66,50	110,67	8,06	13,41	16,62	55,34
51	90'	3,6159	0,079	79,51	138,81	6,99	11,92	19,87	67,66
52	120'	4,8081	0,079	88,51	144,16	5,85	9,75	22,12	72,08
53	150'	5,9008	0,077	90,54	150,69	4,88	8,12	22,63	75,35
54	180'	7,0819	0,077	89,75	151,22	4,03	6,79	22,43	75,61

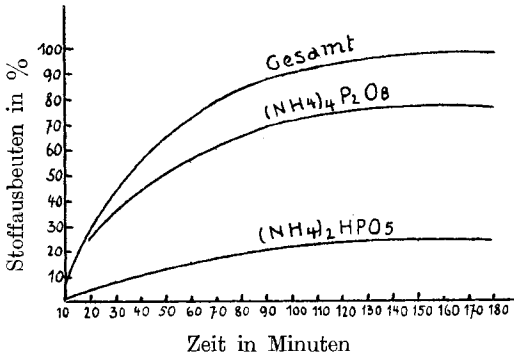


Fig. 3.

Wie man sieht, eignet sich Ammoniumphosphat besonders deshalb für diese Reaktion, weil relativ viel Perphosphat gegenüber wenig Salz der Phosphormonopersäure entsteht.

Von der Überlegung ausgehend, dass beim Stehen einer frisch elektrolysierten Lösung über Nacht das Salz der Phosphormonopersäure zerfällt, wobei teilweise Phosphat zurück-, teilweise Perphosphat neu gebildet wird, elektrolysierten wir 20 cm<sup>3</sup> des obigen Elektrolyten in 3 Intervallen, ähnlich wie es auf S. 325 für Kaliumperphosphat beschrieben worden ist, mit 0,07 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte, unter Rühren und Kühlen und erhielten nach der dritten Elektrolyse 10,07% Stoffausbeute am Salz der Phosphormonopersäure und 96,87% Stoffausbeute an Perphosphat, zusammen fast 107%. Dieses allzugünstige Resultat ist vermutlich richtig in Bezug auf das Ammonium-perphosphat, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, aber zu hoch in Bezug auf das Salz der Phosphormonopersäure, weil die Lösung Nitrit enthielt, das augenblicklich auf Kaliumjodid einwirkte.

Denn das Ammonium-perphosphat weist eine innere Schwäche auf: das Ammonium-ion (oder das hydrolytisch abgespaltene Ammoniak) wird durch das Perphosphat-ion oxydiert. Darum scheiterten alle

Versuche, das Ammonium-perphosphat aus den elektrolytisch dargestellten, an dem Salz sehr reichen Lösungen fest auszuscheiden. Im Exsikkator gibt die Lösung zuerst Ozon ab, während Wasserstoffperoxyd nie nachweisbar ist. Später entwickelt die Lösung namentlich beim Rühren mit dem Glasstab geruchlose Sauerstoffbläschen; nach einigen Tagen erscheint ein gasdurchsetzter Krystallbrei. Die Krystalle sind aber im wesentlichen Ammoniumphosphat; die *Schmidlin'sche* Reaktion<sup>1)</sup> auf Phosphormonopersäure, Violettfärbung einer ganz verdünnten schwefelsauren Mangansulfatlösung, tritt mit der frisch elektrolysierten Lösung sehr prompt, mit dem Krystallbrei aber kaum mehr ein. Enthält die zerfallende Ammonium-perphosphatlösung überschüssiges Ammoniak, so lässt sich bald reichlich Nitrit und weniger Nitrat nachweisen; ist sie ammoniak-arm, so entsteht mehr Nitrat als Nitrit.

Über den Verlauf der Zersetzung einer Ammonium-perphosphatlösung, die nach der letzten Elektrolyse einen Tag gestanden hatte, um die Phosphormonopersäure zerfallen zu lassen, orientiert Tabelle 9, wo jedesmal 2 cm<sup>3</sup> titriert wurden.

Tabelle 9.

Zeit nach der Elektrolyse, in Tagen	2	3	4	5	6	7	8	9	10
cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . g (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> in 2 cm <sup>3</sup>	13,13 0,1721	7,79 0,1021	6,61 0,0867	6,26 0,0821	6,06 0,0794	5,86 0,0768	5,67 0,0743	5,62 0,0737	5,57 0,0730

Je konzentrierter die Lösung, desto rascher der Zerfall; das erklärt zur Genüge die Untunlichkeit des Einengens bis zur Ausscheidung von festem Salz. Am Anfang befördert vermutlich das noch vorhandene freie Ammoniak (der Elektrolyt enthält 2,5 NH<sub>4</sub>· auf 1 PO<sub>4</sub>''', das entstandene Perphosphat aber bindet nur 2 NH<sub>4</sub>· auf 1 PO<sub>4</sub>''') den Zerfall.

### 5. Barium-perphosphat.

Reines Kalium-perphosphat wird in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Bariumchlorid versetzt. Der weisse mikrokrystallinische Niederschlag wurde zuerst mit destilliertem Wasser ausgewaschen, dann mit ganz verdünnter Essigsäure, um allfällig beigemengtes Bariumcarbonat zu entfernen, und endlich wieder mit Wasser; er wurde im Exsikkator getrocknet.

0,5982 g Subst. gaben 0,5225 g BaSO<sub>4</sub> und 0,2490 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
 0,3340 g Subst. verbrauchten 12,55 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v. Titre 0,09675  
 0,3057 g Subst. verloren beim Glühen 0,0508 g (H<sub>2</sub>O + akt. O.)

Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 4 H<sub>2</sub>O Ber. Ba 51,20 PO<sub>4</sub> 35,39 O 2,98 H<sub>2</sub>O 13,41%  
 Gef. „ 51,40 „ 35,52 „ 2,91 „ 13,71%

<sup>1)</sup> Die Reaktion wird in saurer Lösung ausgeführt und geht darum auch mit Perphosphaten. Die Violettfärbung kommt von der Bildung von Manganiphosphat, wie wir in Bestätigung der Angaben von *Fichter* und *K. Humpert*, *Helv.* **9**, 604 (1926) und von *Fichter* und *Bladergroen*, *Helv.* **10**, 560 (1927) gefunden haben.

Das Barium-perphosphat ist in Wasser schwer, in Essigsäure etwas leichter, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich.

### 6. Zink-perphosphat.

Zinksulfatlösung gibt mit reiner Kalium-perphosphatlösung einen weissen, mikrokrystallinen Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist. Nach vorsichtigem Auswaschen mit Wasser wird im Exsikator getrocknet.

0,3265 g Subst. gaben	0,1604 g ZnS	und	0,1856 g $Mg_2P_2O_7$
0,1290 g Subst. verbrauchten	6,60 cm <sup>3</sup> $Na_2S_2O_3$	v. Titre	0,09675
0,1821 g Subst. verloren beim Glühen	0,0399 g ( $H_2O$ + akt. O)		
$Zn_2P_2O_8 + 4 H_2O$	Ber. Zn 33,30	$PO_4$ 48,38	O 4,07 $H_2O$ 18,33%
	Gef. „ 32,96	„ 48,51	„ 3,96 „ 17,95%

### 7. Blei-perphosphat.

Dargestellt durch Fällung einer reinen Kalium-perphosphatlösung mit Bleinitrat, bildet das Blei-perphosphat einen schweren, weissen, mikrokrystallinen Niederschlag, der mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsikator getrocknet wurde.

0,5786 g Subst. gaben	0,5785 g $PbSO_4$	und	0,2141 g $Mg_2P_2O_7$
$Pb_2P_2O_8$	Ber. Pb 68,55	$PO_4$ 31,54%	
	Gef. „ 68,30	„ 31,58%	

Das Bleiperphosphat fällt wasserfrei aus. Es ist in Wasser sehr schwer löslich; durch verdünnte Salpetersäure wird es in der Wärme rasch gelöst.

### 8. Magnesium- und Mangan-perphosphat.

Magnesiumsulfatlösungen oder „Magnesiamixtur“ werden durch Kalium-perphosphatlösungen nicht gefällt; die Reaktion kann zur Untersuchung von Perphosphaten auf einen Gehalt an Phosphaten dienen.

Mangansulfatlösung gibt mit Kalium-perphosphat zunächst einen hellrosafarbenen, fast weissen Niederschlag, der sich bald dunkler färbt und schliesslich braunviolett wird.

Mit dieser, auf Oxydation des Mangano-ions beruhenden Veränderung steht im Zusammenhang die interessante Tatsache, dass die Wirkung des langsam oxydierenden Kalium-perphosphats durch Zusatz von Mangansulfat beschleunigt werden kann. Dies haben wir einerseits durch Oxydation von frisch mit Zinkstaub und Essigsäure reduziertem Leukomalachitgrün<sup>1)</sup> qualitativ ermittelt, andererseits durch jodometrische Messungen quantitativ geprüft. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuche parallel angesetzt: Lösung I enthielt auf 1 Mol  $K_4P_2O_8$  2 Mol  $H_2SO_4$  und überschüssiges Kaliumjodid, Lösung II dieselben Stoffe

<sup>1)</sup> Auf Vorschlag von Prof. Dr. P. Ruggli, dem wir hier für seinen vorzüglichen Rat danken möchten.

unter Zusatz von 0,005 Mol Manganosulfat. Wir stellen den Gesamtverbrauch an Thiosulfat in den beiden Parallelversuchen einander gegenüber:

Tabelle 10.

Zeit in Minuten cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	20	40	70	220	280	500	1420
Lösung I . . . . .	0,65	1,75	3,30	4,90	8,88	9,95	11,55	16,55
Lösung II . . . . .	0,70	2,10	3,75	5,55	10,45	11,70	13,55	19,10
Differenz . . . . .	0,05	0,35	0,45	0,65	1,57	1,75	2,00	2,55

Das Vorseilen der manganosalzhaltigen Mischung ist regelmässig verfolgbar.

Analoge Versuche über die Oxydation von Leukomalachitgrün bei Gegenwart anderer Metallsalze ergaben eine gewisse katalytische Wirkung bei Ferrosalzen, Nickelsalzen und Bleisalzen, während sich Kupfer- und Kobaltsalze als untätig erwiesen.

### 9. Silber-perphosphat(?).

Der Zusatz einer Spur von Silbernitrat katalysiert die Oxydationswirkung des Kalium-perphosphats in viel höherem Masse als irgend eines der im Abschnitt 8 genannten Salze; es erweist sich beim Perphosphat als ebenso wirksam wie bei den Persulfaten<sup>1)</sup>. So wird beispielsweise schwefelsaure Indigolösung von Kalium-perphosphat nur langsam entfärbt, der Zusatz einer Spur von Silbernitrat aber veranlasst schon bei gelindem Erwärmen prompte Bleichung. Die Oxydation von Leukomalachitgrün verläuft unter dem Einfluss von Silbernitrat augenblicklich. Alle Versuche, die Geschwindigkeit der katalytisch beschleunigten Oxydation z. B. von arseniger Säure zu messen, sind wegen der überaus grossen Schnelligkeit gescheitert.

Fällt man eine Perphosphatlösung, z. B. Ammonium-perphosphat, mit Silbernitrat, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich aber unverzüglich unter Entwicklung von Sauerstoff verfärbt und bald rein gelb ist<sup>2)</sup>. Diese Veränderlichkeit ist der Grund für die katalytische Beschleunigung der Oxydationswirkung der Perphosphate.

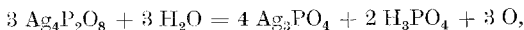
Arbeitet man aber bei tiefer Temperatur, so lässt sich der unbeständige Niederschlag fassen.

Berechnete Mengen neutraler 0,1-normaler Silbernitratlösung und Kalium-perphosphatlösung, die bis zum beginnenden Gefrieren abgekühlt waren, werden zusammengeworfen, der schwarzbraune Nieder-

<sup>1)</sup> H. Marshall, Ch. N. **83**, 76 (1901); C. **1901**, I 559.

<sup>2)</sup> Fr. Fichter und J. Müller, Helv. **1**, 299 (1918). J. Schmidlin und P. Massini, geben dieselbe Reaktion für Phosphormonopersäure an; offenbar verhalten sich H<sub>3</sub>PO<sub>5</sub> und H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> gegen Silbernitrat ganz ähnlich. Das wäre leicht verständlich, wenn der Niederschlag Silberperoxyd ist oder solches enthält.

schlag sofort in einer vorgekühlten Porzellannutsche scharf abgesaugt, und ungewogen in einem Becherglas mit Wasser zusammengebracht. Dort setzt nun unverzüglich der Zerfall ein, der unter Annahme der Existenz von Silberperphosphat nach



zur Bildung des eigelben Silber-orthophosphats führt. Der Niederschlag von Silber-orthophosphat wurde im Glasfiltrertiegel abgesaugt, gewaschen und gewogen; im Filtrat wurde die freie Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Auf 0,3245 g  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  wurden erhalten 0,0431 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Ber. auf 2 Mol $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (0,3248 g)	1 Mol $\text{H}_3\text{PO}_4$ = 0,0380 g
Gef.	0,0379 g

Das Ergebnis dieser Analyse spricht für das Vorliegen von Silberperphosphat.

Gerne benütze ich die Gelegenheit, um Herrn Dr. *Alfred Pfister* in Passaic, N. J., U. S. A., einem früheren Schüler und ehemaligen Assistenten unserer Anstalt, den herzlichsten Dank auszusprechen für zwei bedeutende Geschenke, die er der Anstalt für Anorganische Chemie in den Jahren 1925 und 1926 zur freien Verwendung für wissenschaftliche Forschungen überwiesen hat. Mit ihrer Hilfe war es uns z. B. möglich, auch das Rubidium-perphosphat in den Kreis vorstehender Untersuchungen einzubeziehen. Verschiedene andere, bereits abgeschlossene, im Gang befindliche oder erst ins Auge gefasste Arbeiten sind durch die grossartigen Spenden ebenfalls aufs wirksamste gefördert.

*Fr. Fichter.*

Basel, Anstalt f. Anorganische Chemie, September 1927.

## Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine

par **L. Duparc, P. Wenger et Ch. Urfer.**

(4. II. 28.)

Dans une note précédente<sup>1)</sup>, nous avons exposé les résultats des recherches que nous poursuivons depuis quelques années avec le concours de plusieurs élèves du Laboratoire de Chimie analytique sur les phénomènes d'oxydation et de réduction obtenus en présence de catalyseurs empruntés à des métaux du groupe du platine. Nous avons tout d'abord utilisé le platine et le rhodium, et les phénomènes d'oxydation ont porté sur l'anhydride sulfureux et surtout sur l'ammoniaque; tandis que pour la réduction nous avons opéré sur l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, le protoxyde et le bioxyde d'azote.

Les catalyseurs étaient obtenus en précipitant les métaux précieux, à l'état de noirs, sur de l'amiante convenablement préparé.

Nous avons continué ces expériences avec de nouveaux métaux du groupe du platine et nous donnerons ici les résultats que nous avons obtenus et dont le détail est en partie consigné dans des thèses de doctorat

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 623 (1925).

publiées ou encore inédites. Dans le cas de l'oxydation de l'ammoniaque, nous avons opéré soit avec l'air, soit avec l'oxygène, de façon à pouvoir comparer nos résultats. Nous ne parlerons plus, ni du dispositif expérimental, qui a été exposé dans notre précédente note, ni de la façon dont les expériences ont été conduites, le type étant resté le même.

*1) Oxydation de l'ammoniaque par l'air, en présence du rhodium.*

Nous avons déjà étudié l'oxydation de l'ammoniaque en présence du rhodium, par l'oxygène, et nous rappellerons brièvement les conditions dans lesquelles nous avons obtenu les rendements maxima :

Avec un débit de 15 litres d'ammoniaque pour 30 litres d'oxygène et un catalyseur d'une teneur de 0,1% en rhodium, nous sommes arrivés, pour une température de 600—650°, à un *rendement* de 94,56%, rendement sensiblement égal à celui obtenu avec du platine à 3%. La réaction, comme nous l'avons déjà indiqué, se poursuit d'elle-même avec une très grande régularité.

Nous avons repris avec M. Charvoz<sup>1)</sup> l'oxydation de l'ammoniaque par l'air, en présence du rhodium, avec 3 catalyseurs à 0,1%, 0,5% et 1,0% et des débits d'ammoniaque variant de 1 à 3 litres à l'heure, la quantité d'air étant 10 fois plus grande, conformément à l'équation bien connue.

Nous avons cherché tout d'abord à déterminer la température optimum pour un catalyseur à 0,1% et nous avons obtenu les résultats suivants :

Débit en ammoniaque	Température du catalyseur	Rendements obtenus
1 litre/heure	620°	92,51%
	620°	93,50%
	moyenne	93,01%
1 litre/heure	740°	69,50%
	740°	69,98%
	moyenne	69,74%
1,25 lit/heure	750°	60,98%
	760°	60,12%
	moyenne	60,55%

La température optimum est donc, comme pour l'oxydation par l'oxygène, entre 600° et 650° et l'élévation de température fait baisser le rendement. L'intervalle de température est très restreint et le réglage délicat. La température ayant été déterminée, nous avons alors opéré, toujours avec le même catalyseur à 0,1%, à des températures comprises entre 620° et 640°, mais avec des débits d'ammoniaque croissants.

<sup>1)</sup> P. Charvoz, Oxydation catalytique de l'ammoniaque par l'air, en présence du rhodium (Thèse No. 767 (1925) Université Genève).



Les résultats sont les suivants :

Débit en ammoniacque	Température du catalyseur	Rendements
1 litre/heure	620°	92,51%
1 litre/heure	620°	93,50%
	moyenne	<u>93,01%</u>
2 litres/heure	630°	89,28%
2 litres/heure	630°	87,52%
	moyenne	<u>88,40%</u>
3 litres/heure	640°	72,51%
3 litres/heure	640°	71,25%
	moyenne	<u>71,88%</u>

L'optimum se produit donc pour un débit total du mélange gazeux de 12 litres à 620°.

*Catalyseur à 0,5%.*

Débit en ammoniacque	Température	Rendements
1 litre/heure	620°	82,50%
1 litre/heure	620°	84,01%
	moyenne	<u>83,28%</u>
2 litres/heure	630°	74,76%
2 litres/heure	630°	73,50%
	moyenne	<u>74,13%</u>
3 litres/heure	640°	60,50%
3 litres/heure	640°	59,51%
	moyenne	<u>60,00%</u>

*Catalyseur à 1,0%*

Débit en ammoniacque	Température	Rendements
1 litre/heure	620°	77,5 %
1 litre/heure	620°	76,0 %
	moyenne	<u>76,75%</u>
2 litres/heure	640°	67,51%
2 litres/heure	640°	67,51%
	moyenne	<u>67,51%</u>
3 litres/heure	650°	51,68%
3 litres/heure	650°	52,50%
	moyenne	<u>52,10%</u>

Les résultats obtenus dans cette série d'expériences concordent avec ceux que nous avons donnés pour le rhodium avec l'oxygène; le rendement baisse avec la concentration du catalyseur et la teneur de 0,1% en métal sur l'amiante donne les meilleurs résultats. Mais, tandis qu'avec l'oxygène, le rendement optimum est à peu près indépendant du débit, avec l'air on ne peut dépasser une certaine vitesse limite, la durée du contact, par suite de la grande quantité de gaz inerte, n'étant plus suffisante pour oxyder la totalité de l'ammoniaque. M. Charvoz a comparé la production journalière d'acide nitrique par gramme de métal, dans les procédés d'Ostwald, de Parsons et celui au noir de rhodium.

Procédé d'Ostwald (catalyseur en platine plissé): 1 gr. de métal permet d'obtenir 2 kg. d'acide nitrique en 24 heures.

Procédé Parsons (4 grilles de platine): 18 à 19 kg. d'acide nitrique en 24 heures.

Procédé au noir de rhodium (sur amiante): 80 kg. d'acide nitrique en 24 heures.

## 2) Oxydation de l'ammoniaque par le palladium.

L'oxydation de l'ammoniaque par le palladium a été entreprise par MM. Pascal et Decarrière<sup>1)</sup> qui opéraient en présence du palladium pur et au moyen de l'air.

Nous avons repris ces expériences en présence du noir de palladium précipité sur l'amiante, au moyen de l'oxygène avec M. Lempert<sup>2)</sup>, et au moyen de l'air avec M. Hefti<sup>3)</sup>.

Le catalyseur a été préparé comme d'habitude, c'est à dire en réduisant une solution de chlorure de palladium par du formiate de sodium, la précipitation se faisant sur de l'amiante.

Oxydation par l'oxygène. On a opéré avec des concentrations en palladium de 0,3 — 0,5 — 1 — 2 et 3% et avec des débits de 2 litres à 10 litres d'ammoniaque pour 4 à 20 litres d'oxygène à l'heure.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants:

Catalyseur à 0,3% de palladium.

Température	Débit 2 lit. d' $\text{NH}_3$ et 4 lit. d' $\text{O}_2$	Débit 5 lit. d' $\text{NH}_3$ et 10 lit. d' $\text{O}_2$	Débit 10 lit. d' $\text{NH}_3$ et 20 lit. d' $\text{O}_2$
400°	3%	3%	3%
500°	35%	42%	25%
600°	50%	60%	32%
700°	68%	76%	40%
750°	80%	67%	44%
800°	70%	61%	38%

<sup>1)</sup> P. Pascal et E. Decarrière. — Etude de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque. Bl. [4] 25, 489 (1919).

<sup>2)</sup> C. Lempert, Oxydation catalytique de l'ammoniaque par l'oxygène en présence du palladium — Univ. de Genève — Thèse N° 825 (1927).

<sup>3)</sup> Hefti, Oxydation catalytique de l'ammoniaque par l'air et réduction de NO et  $\text{NO}_2$  en présence de palladium. Thèse inédite — Genève.

Ce tableau montre que la réaction débute à peine à 400° et qu'elle atteint son optimum à 750° pour un débit total de 6 litres.

*Catalyseur à 0,5% de palladium.*

Température	Débit 2 lit. d'NH <sub>3</sub> et 4 lit. d'O <sub>2</sub>	Débit 5 lit. d'NH <sub>3</sub> et 10 lit. d'O <sub>2</sub>	Débit 10 lit. d'NH <sub>3</sub> et 20 lit. d'O <sub>2</sub>
400°	50%	16%	21%
500°	38%	28%	35%
600°	25%	40%	46%
700°	39%	53%	52%
750°	45%	49%	49%
800°	37%	—	—

Avec un débit de 6 litres du mélange gazeux, la réaction commence déjà à 400°, où elle atteint un premier maximum. On note ensuite un second maximum à 750°. Ces deux phases ne s'observent plus lorsque le débit est porté soit à 15, soit à 30 litres: le rendement optimum est alors à 700°. (Nous expliquerons plus loin ce phénomène.)

*Catalyseur à 1% de palladium.*

Température	Débit 2 lit. d'NH <sub>3</sub> et 4 lit. d'O <sub>2</sub>	Débit 5 lit. d'NH <sub>3</sub> et 10 lit. d'O <sub>2</sub>
400°	27%	50%
500°	38%	35%
600°	47%	45%
700°	59%	57%
750°	55%	61%
800°	50%	54%

Ici, avec un débit de 15 litres on observe également deux phases. La première avec un maximum à 400°, puis décroissance jusqu'à 500° et croissance progressive jusqu'à 750° où se trouve l'optimum.

*Catalyseur à 2% de palladium.*

Température	Débit 2 lit. d'NH <sub>3</sub> et 4 lit. d'O <sub>2</sub>	Débit 5 lit. d'NH <sub>3</sub> et 10 lit. d'O <sub>2</sub>
400°	24%	70%
500°	40%	57%
600°	60%	79%
700°	90%	96%
750°	85%	90%
800°	—	86%

Dans cette série, nous observons aussi deux maxima, l'un à 400° et l'autre à 700°, pour un débit de 15 litres. Rendement optimum: 96%.

*Catalyseur à 3% de palladium.*

Température	Débit 2 lit. d'NH <sub>3</sub> et 4 lit. d'O <sub>2</sub>	Débit 5 lit. d'NH <sub>3</sub> et 10 lit. d'O <sub>2</sub>
400°	40%	80%
500°	55%	61%
600°	68%	74%
700°	85%	92%
750°	70%	85%
800°	59%	80%

Encore deux maxima, l'un à 400°, l'autre à 700°, pour un débit de 15 litres: rendement optimum à 700°. En somme, le résultat le plus élevé a été obtenu à 700° pour un débit de 15 litres et une concentration de 2%.

*Oxydation par l'air en présence du palladium (avec Hefti)<sup>1)</sup>.*

Les essais ont été faits exactement de la même façon et avec des catalyseurs de même nature, mais à partir seulement de 1% et jusqu'à 5%.

Le débit a été de 1 litre, 2 litres et 3 litres d'ammoniaque à l'heure avec la quantité correspondante d'air.

*Catalyseur à 1% de palladium.*

Température	Débit 1 lit.	Débit 2 lit.	Débit 3 lit.	Débit 4 lit.
400°	37%	36%	38%	38%
500°	36%	35%	36%	36%
600°	47%	44%	42%	45%
700°	68%	65%	56%	53%

Pour toute la série des débits, on observe également 2 maxima, l'un à 400° et l'autre à 700°, l'optimum a lieu à cette dernière température pour un débit d'ammoniaque de 1 litre à l'heure. Il eût été intéressant de pousser les expériences au delà de 700°, mais la pratique a montré que la réaction devenait trop violente.

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

*Catalyseur à 2% de palladium.*

Température	Débit 1 lit.	Débit 2 lit.	Débit 3 lit.	Débit 4 lit.
400°	27%	35%	45%	44%
500°	20%	20%	29%	34%
600°	48%	49%	32%	35%
700°	63%	62%	58%	50%

Le rendement optimum est ici de 63% et l'on distingue encore nettement 2 maxima: à 400° et à 700°.

*Catalyseur à 3% de palladium*

Température	Débit 1 lit.	Débit 2 lit.	Débit 3 lit.	Débit 4 lit.
400°	26%	42%	41%	36%
500°	22%	20%	26%	15%
600°	36%	36%	32%	29%
700°	52%	50%	50%	39%

Le rendement baisse lorsque la teneur en palladium dépasse 2% et il baisse aussi avec la vitesse des gaz. On obtient encore deux maxima: l'un à 400° et l'autre à 700°.

*Catalyseur à 5% de palladium.*

Nous n'avons pu faire qu'une opération avec un débit d'1 litre d'ammoniaque par heure; avec des vitesses de courant plus fortes, la réaction devient trop violente.

Température	Débit 1 lit.
400°	28%
500°	24%
600°	32%
700°	42%

Les conclusions sont les mêmes que dans le cas précédent, mais le rendement baisse encore.

Il résulte de ce qui précède que l'on peut oxyder l'ammoniaque au moyen de l'air, en présence de palladium. Les rendements trouvés sont notablement inférieurs à ceux donnés par *Decarrière* qui a obtenu jusqu'à 92% d'acide nitrique mais à une température plus élevée. Etant donné que dans nos expériences, les gaz ayant passé sur le ca-

talyseur sont constitués uniquement par du peroxyde d'azote et de l'azote, nous pensons que notre catalyseur est trop actif et que de ce fait une partie de l'ammoniaque est oxydée directement en azote.

*3) Oxydation de l'ammoniaque par l'iridium.*

Ces expériences ont été faites avec M. G. Rossier<sup>1)</sup>. Les concentrations en métal de l'amiante ont été de 0,5, 1, 2, 3 et 4%.

L'oxydation a été faite au moyen de l'air dans les proportions habituelles. En présence des résultats obtenus, nous n'avons pas cru utile, pour le moment, d'opérer avec l'oxygène pur.

*Concentration du catalyseur 0,5% d'iridium.*

Température	Débit ½ lit. d'ammoniaque	Débit 2 lit. d'ammoniaque
400°	—	—
500°	15,1%	5%
600°	20,0%	15%
700°	26,9%	36%
750°	32,2%	46%
800°	25,0%	33%

Les rendements sont en général mauvais: l'optimum est à 750°. Contrairement à ce qui se passe avec le palladium, une partie de l'ammoniaque reste non transformée.

*Catalyseur à 1% d'iridium.*

Température	Débit ½ lit.	Débit 2 lit.
400°	—	6%
500°	22,5%	11%
600°	27,3%	26%
700°	33,1%	49%
750°	37,5%	—
800°	33 %	33%

*Catalyseur à 2% d'iridium.*

Température	Débit ½ lit.	Débit 2 lit.
400°	—	17,5%
500°	26 %	25 %
600°	31 %	35,5%
700°	37,5%	50,6%
750°	48 %	—
800°	34,9%	35 %

<sup>1)</sup> G. Rossier — Thèse (à paraître), Université de Genève.

*Catalyseur à 3% d'iridium.*

Température	Débit ½ lit.	Débit 2 lit.
400°	—	24,1%
500°	26 %	32,5%
600°	30 %	40 %
700°	36,5%	47,5%
750°	46,5%	—
800°	34,0%	43 %

*Catalyseur à 4% d'iridium.*

Température	Débit ½ lit.	Débit 2 lit.
400°	—	20 %
500°	25%	26 %
600°	28%	35 %
700°	36%	44,5%
750°	45%	—
800°	32%	34 %

*Catalyseur à 5% d'iridium.*

Température	Débit ½ lit.	Débit 2 lit.
400°	—	10 %
500°	25 %	17,3%
600°	28,5%	28 %
700°	36,1%	42 %
750°	45 %	—
800°	32 %	32 %

On peut tirer de ces différents tableaux plusieurs conclusions :

1° Quel que soit le débit, le rendement optimum est entre 700° et 750°.

2° Il n'y a pas, comme pour le palladium, deux phases dans la réaction; le rendement croît régulièrement jusqu'à 750° et baisse ensuite, ceci pour toutes les vitesses de gaz et pour toutes les concentrations du catalyseur.

3° Avec de faibles débits (0,5 lit. par heure), il n'y a pas de réaction à 400°; par contre, en quadruplant le débit, la réaction débute faiblement à cette température et le rendement croît avec la concentration du catalyseur.

4<sup>o</sup> Le rendement maximum, 56%, a été obtenu à la température de 700<sup>o</sup>, avec une concentration du catalyseur de 2% et une vitesse d'ammoniaque de 2 litres par heure.

5<sup>o</sup> De tous les métaux du groupe du platine, c'est l'iridium qui est le moins propre à produire l'oxydation de l'ammoniaque.

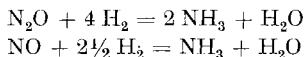
Nous avons également essayé d'opérer en présence du ruthénium. Une première difficulté s'est présentée dans la préparation du catalyseur; en utilisant les mêmes procédés que ceux décrits, on ne peut obtenir une concentration déterminée en métal par suite de la formation d'hydrate irréductible. Nous avons également réduit un sel de ruthénium par l'hydrogène à haute température. Quelle que soit la manière de préparer le catalyseur, les résultats sont semblables; le catalyseur est toujours détruit dans le mélange gazeux par suite de la formation d'oxydes.

Il résulte de tous nos essais qu'au point de vue de leur activité dans l'oxydation de l'ammoniaque, les métaux du groupe du platine se classent comme suit:

- |              |                   |                        |
|--------------|-------------------|------------------------|
| 1) Rhodium,  | catalyseur à 0,1% | temp. 600 <sup>o</sup> |
| 2) Platine   | „ „ 3,0%          | „ 530 <sup>o</sup>     |
| 3) Palladium | „ „ 2,0%          | „ 700 <sup>o</sup>     |
| 4) Iridium   | „ „ 2,0%          | „ 700 <sup>o</sup>     |

4) Réduction des composés de l'azote par le palladium.

Ces expériences ont été faites avec M. Hefti<sup>1)</sup>; on a opéré sur le protoxyde d'azote, N<sub>2</sub>O, et le bioxyde d'azote, NO, en présence du palladium, avec des catalyseurs à 0,5, 1, 2, 3 et 5% en métal et avec des mélanges homogènes d'oxyde d'azote et d'hydrogène, mélanges répondant aux équations



Avec un débit de 1 lit. de N<sub>2</sub>O à l'heure, à des températures comprises entre 400<sup>o</sup> et 700<sup>o</sup>, nous n'avons pu obtenir trace d'ammoniaque (vérification au réactif de Nessler), quelles que soient les concentrations du catalyseur.

Avec le bioxyde d'azote, il en a été tout autrement; voici les résultats qui ont été obtenus pour des vitesses de 1 litre de NO à l'heure.

Température	Catalyseur 0,5%	1%	2%	3%	5%
300 <sup>o</sup>	—	—	—	—	40%
400 <sup>o</sup>	45%	73%	63%	83%	66%
500 <sup>o</sup>	40%	70%	50%	70%	63%
600 <sup>o</sup>	45%	80%	65%	78%	73%
700 <sup>o</sup>	60%	83%	88%	94%	98%

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



Il se dégage de ce tableau les conclusions:

1<sup>o</sup> Comme dans l'oxydation de l'ammoniaque, on observe deux phases distinctes dans la réaction, ceci pour toutes les concentrations de catalyseurs: l'une a son maximum à 400°, l'autre à 700°. Il y a en effet, décroissance de 400° à 500°, puis croissance à nouveau de 600° à 700°.

2<sup>o</sup> Jusqu'à la concentration de 3%, on n'observe aucune réaction à 300°, par contre avec 5%, la réaction débute brusquement à 300°, le rendement monte jusqu'à 400°, puis la courbe des rendements suit l'allure indiquée précédemment.

3<sup>o</sup> L'optimum est obtenu à 700° pour une concentration de 5% du catalyseur.

Les deux phases observées avec le palladium, aussi bien dans les phénomènes d'oxydation que dans les phénomènes de réduction, demandent une explication.

Entre 700° et 750° (qui est l'optimum), le palladium agit par l'intermédiaire de son oxyde ainsi que nous l'avons déjà fait observer dans notre première publication<sup>1)</sup>. Ce point de réversibilité de la courbe des rendements entre 700° et 750° confirme nos conclusions relatives à l'oxydation de l'anhydride sulfureux.

Le maximum que l'on observe aux environs de 400°, nous laisse supposer qu'à cette température l'action d'un hydrure, formé aux dépens de l'ammoniaque, n'est peut-être pas exclue (voir notre exposé théorique dans notre premier article).

##### 5) Réduction des oxydes d'azote par l'iridium.

1<sup>o</sup> Nous avons tout d'abord opéré sur le protoxyde, N<sub>2</sub>O, avec des concentrations du catalyseur de 0,5% et de 2% et à des températures variant de 300° à 750°. L'incandescence du catalyseur apparaît à 350° pour un débit de 10 litres à l'heure du mélange gazeux.

Dans aucun cas nous n'avons pu constater la formation de l'ammoniaque, mais seulement celle de l'azote et de l'eau; la réduction s'étant effectuée d'après l'équation:



Par contre, avec le bioxyde d'azote, nous avons eu les résultats suivants, conformément aux prévisions:

Température	Catalyseur 1/2%	Catalyseur 2%
300°	4,2%	21,3%
400°	32,7%	54,2%
500°	38,3%	54,0%
600°	38,0%	53,5%
650°	37,9%	—
700°	35,0%	54,0%
750°	32,5%	—

<sup>1)</sup> Helv. 8, 623 (1925).

A partir de 330°, le catalyseur devient incandescent, la vitesse de réaction croît avec la vitesse des gaz. Avec un débit de 40 litres/heure la réaction devient violente et est accompagnée d'explosions qui projettent le catalyseur<sup>1)</sup>.

#### CONCLUSIONS.

Les nouvelles données qui figurent dans ce travail confirment en tous points ce que nous avons dit dans notre publication antérieure, notamment la théorie que nous avons donnée de la catalyse oxydante et réductrice par les métaux du groupe du platine.

Elles confirment également ce que nous avançons au sujet de la réduction des oxydes de l'azote par l'hydrogène: à savoir qu'il faut que l'azote libre soit à l'état atomique pour que la formation d'ammoniaque soit possible. La catalyse gazeuse par les métaux du groupe du platine, n'est donc pas d'ordre physique, mais d'ordre chimique, ce qui implique la fixation momentanée par le catalyseur de l'un des deux gaz de la réaction. S'il s'agissait d'un simple phénomène d'occlusion on devrait, à l'aide des mêmes métaux, réaliser la combinaison de l'azote et de l'oxygène et la combinaison de l'azote et de l'hydrogène, ce qui n'est pas le cas.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université  
Janvier 1928.

---

## Beobachtungen über die Abhängigkeit elektrochemischer Vorgänge vom Druck

von Hans Erlenmeyer.

(8. II. 28.)

Über die Frage nach der Abhängigkeit elektrochemischer Vorgänge vom Druck sind nur wenige Untersuchungen bekannt. In neuerer Zeit hat *Tammann*<sup>2)</sup> Arbeiten veröffentlicht über die Änderung der E.M.K. der Wasserstoff- und der Sauerstoff-elektrode mit dem Druck, und für die Elektrolyse des Wassers kommt *A. Coehn*<sup>3)</sup> zu dem Ergebnis, dass die für eine bestimmte Stromstärke erforderliche elektromotorische Kraft mit steigendem Druck abnimmt.

In einem anderen Zusammenhang wurde ich zu einigen Beobachtungen geführt, die dieses Thema berühren und über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

---

<sup>1)</sup> Thèse *Rossier*, inédite.

<sup>2)</sup> *Tammann* und *Diekmann*, Z. anorg. Ch. **150**, 129 (1925); *Tammann* und *Runge*, Z. anorg. Ch. **156**, 85 (1926).

<sup>3)</sup> B. **60**, 1078 (1927), s. a.: *J. E. Noeggerath*, Z. angew. Ch. **41**, 139 (1928), sowie *F. Fischer* und *Priess*, B. **46**, 704 (1913).

Bei Elektrolysen, die in einem Kompressor<sup>1)</sup> vorgenommen wurden, der erlaubte, Gasdrucke bis zu 2000 Atmosphären in einem Rezipienten von 0,6 Liter Inhalt (Durchmesser 65 mm) zu erzeugen, zeigte sich bei einem Versuch, bei dem eine 5-proz. Lösung von fumarsaurem Kalium unter 1000 Atmosphären Stickstoffdruck elektrolysiert wurde, eine auffällige Änderung der Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit. Folgende Angaben zeigen dies:

Kathode Pt-Draht. Anode Pt-Draht 1,2 mm Dm., 40 mm Eintauchtiefe  
Stromquelle 12 Volt.

Zeit	Stromstärke	Spannung
0 Sek.	0,1 Amp.	11 Volt
7 „	0,4 „	6 „
15 „	0,15 „	10 „
30 „	0,1 „	10,7 „
40 „	0,0 „	11 „

Beim Öffnen des Kompressors zeigte sich die Anode mit einer zusammenhängenden Haut eines Stoffes beschlagen, der, wie die Analyse ergab, aus Fumarsäure bestand<sup>2)</sup>. Dieselbe Versuchsanordnung ohne Stickstoffdruck gab eine völlig normale Elektrolyse mit einer konstanten Stromstärke von 0,5 Ampère. Es zeigte sich somit eine unter gewöhnlichen Bedingungen normal verlaufende Elektrolyse unter Stickstoffdruck gehemmt. Als auf dieses Beispiel hin andere elektrolytische Vorgänge auf Abänderung des Verlaufs quantitativ untersucht wurden, wurde gefunden, dass bei einer grossen Anzahl von Vorgängen die Elektrolysen unter Stickstoffdruck gegenüber gewöhnlichen Vergleichselektrolysen einen abweichenden gehemmten Verlauf aufweisen. Die folgende Tabelle führt einige solcher Fälle auf, und zwar sowohl Reduktionen (1—5) als Oxydationen (6—9).

Die Ursache dieser unter Druck gehemmten Elektrolysen wurde in einer schlechteren Durchrührung des Elektrolyten vermutet, durch die an der Elektrode unter der Wirkung des äusseren Gasdrucks von bis zu 1000 Atmosphären sich mit stark vermindertem Volumen entwickelnden Gasblasen. Dadurch werden bedeutend dünnere Schichten in der Umgebung der Elektroden durchrührt und die Nachlieferung

<sup>1)</sup> Der Kompressor (vgl. einen ähnlichen grösseren Apparat, *H. E. Fierz und Max Hannig*, *Helv.* **8**, 900 (1925), ist von der Firma *Alfred J. Amsler & Co.*, Schaffhausen, konstruiert worden. Seine Benützung wurde mir durch die Freundlichkeit von Prof. Dr. *F. Fichter* ermöglicht, dem ich auch an dieser Stelle hierfür vielmals danken möchte. Herr Prof. Dr. *Fichter* und der Verfasser möchten hier auch der Kommission zum Aluminiumfonds Neuhausen, welche die Mittel für die Anschaffung zur Verfügung stellte, den wärmsten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> Eine Reaktion des an der Anode entstehenden Acetylen mit dem N<sub>2</sub> findet nicht statt.

der durch die Elektrolyse an den Elektroden verbrauchten Ionen wird gegenüber einer normal durchführten Elektrolyse verzögert.

No.	g Cu im Coulomb- meter	Strom- stärke in Amp.	Gasdruck in Atm.	Ausgangslösung 50 cm <sup>3</sup> enthaltend	Resultierende Lösung 50 cm <sup>3</sup> enthaltend	Stromausbeute umgerechnet pro Amp.-Stunde
1	0,2785	0,4	—	65,5 cm <sup>3</sup>	$\left. \begin{array}{l} 12,5 \text{ cm}^3 \\ 29,5 \text{ cm}^3 \\ 38,0 \text{ cm}^3 \\ 39,0 \text{ cm}^3 \\ 48,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} 0,1\text{-n. } K_2S_2O_8$	$\left. \begin{array}{l} 225,7 \text{ cm}^3 \\ 135,2 \text{ cm}^3 \\ 127,8 \text{ cm}^3 \\ 124,4 \text{ cm}^3 \\ 99,0 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} 0,1\text{-n.}$
2	0,2825	0,4	150 N <sub>2</sub>	61,5 cm <sup>3</sup>		
3	0,2551	0,4	250 H <sub>2</sub>	65,5 cm <sup>3</sup>		
4	0,2526	0,4	500 H <sub>2</sub>	65,5 cm <sup>3</sup>		
5	0,2396	0,4	1000 H <sub>2</sub>	68,0 cm <sup>3</sup>		
6	0,1557	0,28	—	gesättigte KHSO <sub>4</sub> Lös.	$\left. \begin{array}{l} 17,4 \text{ cm}^3 \\ 5,4 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} 0,1\text{-n. } K_2S_2O_8$	$\left. \begin{array}{l} 132,5 \text{ cm}^3 \\ 43,1 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} 0,1\text{-n.}$
7	0,1484	0,28	1000 N <sub>2</sub>	„		
8	0,3474	0,8	—	ges. CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH	0,4488 g CO <sub>2</sub>	1,532 g CO <sub>2</sub>
9	0,3368	0,8	250 N <sub>2</sub>	„	0,3378 g CO <sub>2</sub>	1,18 g CO <sub>2</sub>

Elektrochemische Phänomene, die von der Durchrührung durch die Elektrodengase abhängen, sind nun in einem Teil der periodischen Prozesse bekannt<sup>1)</sup>.

Als im Anschluss an die Mitteilung *Wi. Ostwald's*<sup>2)</sup> über „Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren“ sich die Beobachtungen über periodische Phänomene mehrten, wurden auch vereinzelte elektrochemische periodische Vorgänge bekannt und auch sogleich Hypothesen über das Wesen dieser Erscheinungen aufgestellt. Das Charakteristische der Versuche liegt darin, dass bei zwei miteinander konkurrierenden Prozessen es nicht, wie sonst, stets zur Bildung eines Gleichgewichts kommt, sondern dass in deutlich beobachtbaren Intervallen sich bald der eine, bald der andere Vorgang abspielt.

Trifft die für die oben beschriebenen Phänomene gegebene Vermutung zu, so konnte einmal bei Anwendung unserer verschiedenen Versuchsanordnungen auf periodische Prozesse eine experimentelle Bestätigung der für diese aufgestellten Hypothesen erzielt werden, andererseits konnten unsere Beobachtungen an bekannte Tatsachen angeschlossen werden.

Zur Untersuchung wurde die von *F. Foerster* beschriebene Abscheidung von Kupfer aus Kupfernitratlösung<sup>3)</sup> gewählt.

<sup>1)</sup> *F. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen. 2. Aufl. (1915), S. 248.

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **35**, 33, 204 (1900).

<sup>3)</sup> Die loc. cit. erwähnte Oxydation von Ameisensäuren Salzen (*P. Stähelin*, Diss. Zürich) ist nicht sicher reproduzierbar.

Die bei dieser beobachtbaren Schwankungen in der Spannung erklärt *Foerster*<sup>1)</sup> mit folgenden Worten:... „hier werden H<sup>+</sup>, die neben Cu<sup>+</sup> entladen werden, zunächst zur Reduktion der Salpetersäure verbraucht; erst wenn auch diese an der Kathode weitgehend erschöpft ist, tritt Wasserstoffentwicklung ein, die nun neben Cu<sup>+</sup> auch Salpetersäure an die Kathode treibt und darum schnell wieder verschwindet.“

Nach einigen Versuchen erwies sich folgender Elektrolyt als am geeignetsten für die Reproduzierbarkeit des rhythmischen Vorgangs.

2,5 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10 cm<sup>3</sup> 2-n. HNO<sub>3</sub>, 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

Anode Cu-Draht, 1,20 mm Durchmesser

20 mm Eintauchen

Kathode Pt-Draht 1,2 mm Durchmesser

25 mm Eintauchen

2 cm Elektrodenabstand.

	Druck Atm.	Stromstärke Amp.	Zeit Sek.	Volt
I.	—	0,1	0	1,4
			10	2,4
			20	2,2
			30	2,4
			40	2,2
			50	2,4
			60	2,2
II.	—	0,1	0	1,3
			10	2,26
			20	2,18
			30	2,27
			40	2,15
			50	2,27
			60	2,16
III.	1000 N <sub>2</sub>	0,1	0	1,47
			10	2,22
			20	2,22
			30	2,22
			40	2,22
				konstant.

Das Ausbleiben des rhythmischen Vorganges unter Stickstoffdruck zeigt deutlich den Einfluss des äusseren Gasdruckes auf die Vorgänge, die unmittelbar in der Umgebung der Elektrode sich abspielen.

<sup>1)</sup> *Foerster*, loc. cit.

Dass es sich in diesem Falle wirklich um die Rührwirkung des kathodisch entwickelten Wasserstoffs handelt, wurde noch durch Untersuchung eines ähnlichen rhythmischen Versuches dargetan, bei dem eine Gasentwicklung gar nicht in Frage kommt und der somit auch unter Druck sich ungeändert zeigen sollte. Ein solcher Vorgang liegt in der Abscheidung von Schwefel auf der Anode bei der Elektrolyse von Natriumsulfid vor. Über den Mechanismus äussert sich *Foerster*<sup>1)</sup> wie folgt: „Wird z. B. ein lösliches Sulfid mit hoher anodischer Stromdichte und ohne Elektrolytbewegung elektrolysiert, so scheidet sich auf der Anode Schwefel ab, dadurch geht die Spannung um etwa 1 Volt in die Höhe und die Stromstärke herab und gewinnt der Elektrolyt an der Anode Zeit, durch Eindiffundieren von S'' den Schwefel zu Polysulfid zu lösen; ist dies geschehen, so ist die Spannung wieder so niedrig, die Stromdichte an der Anode wieder so hoch wie vorher, und das Spiel kann von neuem beginnen.“

Es wird dieser Vorgang also nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit der S'' geregelt<sup>2)</sup>.

Elektrolyt: 70 cm<sup>3</sup> einer molaren Lösung von Na<sub>2</sub>S.

Elektrolysiergefäss: Becherglas.

Elektroden: Anode Pt-Blech 40×35 mm

Eintauchen 10×35 mm

Kathode Pt-Blech 98×10

Eintauchen 40×10.

Stromstärke 0,1 Ampère. Stromquelle 12 Volt.

Es trat sogleich eine Schwankung in der Klemmspannung auf, die in regelmässigen Intervallen von

20—22 Sekunden zwischen 1,3—2,5 Volt wechselte.

Bei Wiederholung des Versuches, nachdem der Kompressor mit 250 Atmosphären Stickstoff beschickt war, bot sich das gleiche Bild dar; es bewegten sich die Schwankungen

in 20—24 Sekunden zwischen 1,3—2,7 Volt.

Die so bei rhythmischen Vorgängen experimentell festgestellte Abhängigkeit der Gasbildung an der Elektrode vom äusseren Druck legt es nahe, auch die bei anderen elektrolytischen Prozessen festgestellte Verminderung der Stromausbeute auf eine abgeänderte Durchrührung der unmittelbaren Umgebung der Elektrode zurückzuführen. Im speziellen Falle des fumarsauren Kaliums, wo die Erscheinung augenfällig wird, muss angenommen werden, dass die bei Stromschluss einsetzende Abwanderung der Kaliumionen von der Anode durch

<sup>1)</sup> *Foerster*, loc. cit. S. 248.

<sup>2)</sup> S. a. *C. Koelichen*, Z. El. Ch. **7**, 629, 633 (1901); Z. El. Ch., **13**, 317 (1907).

keinerlei Durchrührung des Elektrolyten ausgeglichen wird, und es dadurch zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze der verbleibenden Fumarsäure kommt.

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Aufklärung dieser Beobachtungen kamen noch einige andere elektrochemische Erscheinungen zur Messung: 1. Der Widerstand einer Lösung, gemessen nach der Methode von *Kohlbrausch* mit Wechselstrom; 2. Das Potential einer Kupferanode; 3. Die Erscheinung der Passivität an einer Nickelanode. Zeigen diese Daten auch keine Abhängigkeit vom Druck, so seien doch die Ergebnisse tabellarisch wiedergegeben.

Widerstandsmessungen:

1,05-n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>

R	A	Druck Atm.	$\frac{a}{b}$	$W = R \cdot \frac{a}{b}$	
10	325	—	0,4815	4,8150	
11	305	—	0,4388	4,8268	
10	308	250 N <sub>2</sub>	0,4451	4,4510	
11	288	250 N <sub>2</sub>	0,4045	4,4495	5 Minuten nach Einlassen des N <sub>2</sub>
10	326	250 N <sub>2</sub>	0,4837	4,8370	3 Stunden nach Einlassen des N <sub>2</sub>
11	306	250 N <sub>2</sub>	0,4409	4,8499	

Berücksichtigt man, dass keine Temperaturmessung möglich war, so ist die Übereinstimmung der beiden Werte genügend.

Anodische Auflösung von Kupfer<sup>1)</sup>

in n. Cu SO<sub>4</sub>-Lösg.

Versuch ohne Druck			Versuch mit 250 Atm N <sub>2</sub>		
Volt	Amp. 10 <sup>-3</sup>	$\epsilon_h$	Volt	Amp. 10 <sup>-3</sup>	$\epsilon_h$
0	0	+0,313	0	0	+0,313
0,2	1,8	+0,363	0,2	1,8	+0,397
0,4	4,5	+0,517	0,4	4	+0,513
0,6	8	+0,555	0,6	8	+0,543

<sup>1)</sup> Die Kalomelektrode befand sich in einer Glasflasche neben dem das CuSO<sub>4</sub> enthaltenden Gefäß im Rezipienten des Kompressors.

Passivität an Ni-Elektroden.

250 Atm. N <sub>2</sub>					Bei gewöhnlichem Druck				
Zeit Min.	Volt	Amp. 10 <sup>-3</sup>	E.M.K.	ε <sub>h</sub>	Zeit Min.	Volt	Amp. 10 <sup>-3</sup>	E.M.K.	ε <sub>h</sub>
0	0,2	1,5	0,277	+0,006	0	0,2	1	0,260	+0,023
3	0,3	2,5	0,211	+0,072	3	0,3	2	0,168	+0,115
6	0,4	3	0,147	+0,136	6	0,4	2,5	0,068	+0,215
9	0,5	4	0,079	+0,204	9	0,5	3	0,028	+0,255
12	0,6	4,1	0,045	+0,238	12	0,6	4,7	0,008	+0,291
15	0,7	6	0,014	+0,269	15	0,7	6,2	0,022	+0,305
18	0,8	8	0,007	+0,290	18	0,8	9,5	0,046	+0,329
21	0,9	11	0,033	+0,316	21	0,9	13	0,057	+0,340
24	1,0	14	0,045	+0,328	24	1,0	16	0,078	+0,361
27	1,1	18	0,067	+0,350	27	1,1	19	0,086	+0,369
30	1,2	21,5	0,092	+0,375	30	1,2	22	0,096	+0,379
33	1,3	24	0,099	+0,382	33	1,3	26	0,106	+0,389
36	1,3	6	0,970	+1,253	36	1,3	5,5	0,943	+1,226
39	1,0	4	0,539	+0,822	39	1,0	4	0,497	+0,780

Berücksichtigt man die Grenzen der Reproduzierbarkeit dieser Versuche, so kann man nicht von einem Einfluss des äusseren Druckes auf diese Vorgänge sprechen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

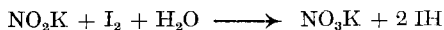
Cinétique de l'action de l'iode sur le nitrite de potassium à la lumière et dans l'obscurité

par A. Berthoud et W. Berger.

(9. II. 28.)

INTRODUCTION.

Cette réaction, représentée par l'équation:



a été étudiée déjà par *Banerji* et *Dhar*<sup>1)</sup>.

Les solutions sur lesquelles ils ont opéré étaient additionnées d'acétate de sodium, destiné à neutraliser l'acide iodhydrique qui prend naissance et la marche de la réaction était suivie par titrages de l'iode par le thiosulfate.

<sup>1)</sup> *Banerji* et *Dhar*, Z. anorg. Ch. **134**, 172 (1924); *Dhar* et *Mukerji*, Z. El. Ch. **31**, 622 (1925).



Nos premiers essais, effectués dans les mêmes conditions expérimentales, nous ont montré, d'emblée, que le titrage de l'iode, par le thiosulfate, en présence du nitrite, donne des résultats complètement faux. L'erreur peut atteindre, dans certaines conditions, jusqu'à 50%. Cette question fera l'objet d'une note spéciale. Nous nous contentons ici de signaler ce fait d'où résulte que toutes les mesures de *Banerji* et *Dhar* se trouvent faussées et qu'on ne peut, par conséquent, en tirer aucune conclusion certaine.

Si l'iode en présence du nitrite ne peut être titré par le thiosulfate, il peut l'être par l'acide arsénieux, ainsi que nous nous en sommes assurés. Tous nos titrages ont porté sur 10 cm<sup>3</sup> et ont été faits avec une solution d'acide arsénieux 0,005-n. additionnée de bicarbonate de sodium. Les solutions que nous avons étudiées contenaient toujours un grand excès de nitrite et d'iodure. Les concentrations de ces sels variaient donc relativement peu pendant la réaction.

Nous avons constaté, d'autre part, qu'en présence de l'acétate de sodium employé par *Banerji* et *Dhar* pour maintenir la neutralité de la solution, l'accroissement de la concentration des ions H<sup>+</sup> pendant le cours de la réaction a une influence retardatrice très marquée. Un mélange en quantités équimoléculaires de phosphates mono- et disodique nous a donné des résultats beaucoup plus satisfaisants. Quand la solution contient ce mélange, la réaction est complète et pendant toute sa durée la concentration des ions H<sup>+</sup> reste assez constante et assez faible pour n'avoir pas d'influence sensible sur la vitesse. Cette dernière ne change pas, ni dans la réaction photochimique, ni dans la réaction thermique, quand le rapport des concentrations des deux phosphates varie de 1:3 à 3:1.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. Réaction thermique.

Les solutions étudiées étaient contenues dans des flacons entourés de toile noire et plongés dans un thermostat. La plupart des mesures ont été faites à 60° et les variations thermiques n'ont jamais dépassé 0,2°.

*Influence de la concentration de l'iode.* — On voit dans le tableau I que le coefficient  $k$ , calculé au moyen de la formule des réactions unimoléculaires, va en décroissant pendant le cours de la réaction. Cette décroissance doit être attribuée à l'augmentation de la concentration des ions I<sup>-</sup> qui ont, comme nous allons le voir, une influence retardatrice très marquée. Dans les deux séries de mesures faites avec des concentrations initiales d'iode différentes (0,01- et 0,005-n.), la « constante »  $k$  a, au début, la même valeur. La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à la concentration de l'iode.

**Tableau I.**

Température 60°

IK 0,05-*n.*; NO<sub>2</sub>K 0,5-*n.*; PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H 0,066-*n.*; PO<sub>4</sub>NaH<sub>2</sub> 0,066-*n.*

I 0,005- <i>n.</i>			I 0,01- <i>n.</i>		
Temps (min.)	Acide arsénieux 0,005- <i>n.</i>	$k \cdot 10^3$	Temps (min.)	Acide arsénieux 0,005- <i>n.</i>	$k \cdot 10^3$
0	9,53		0	19,01	
		2,94			2,94
20	8,32		20	16,60	
		2,85			2,77
50	6,83		50	13,70	
		2,63			2,57
95	5,20		95	10,50	
		2,45			2,38
160	3,60		155	7,57	
		2,30			2,26
240	2,36		230	5,12	
					1,98
			320	3,40	

Dans les tableaux II, III, IV et V nous donnons seulement les valeurs de  $k$  correspondant au début de la réaction. Chacune de ces valeurs est une moyenne de deux mesures.

*Influence de la concentration de l'iodure.* — Les résultats relatifs à cette influence sont résumés dans le tableau II.

**Tableau II.**

I 0,005-*n.*; PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H 0,066-*n.*; PO<sub>4</sub>NaH<sub>2</sub> 0,066-*n.*

NO <sub>2</sub> K <i>n.</i> 60°			NO <sub>2</sub> K 0,5- <i>n.</i> 45°		
[IK]	$k \cdot 10^3$	<i>n</i>	[IK]	$k \cdot 10^3$	<i>n</i>
0,05- <i>n.</i>	5,79		0,05- <i>n.</i>	0,34	
		-1,62			-2
0,075- <i>n.</i>	3,00		0,1- <i>n.</i>	0,085	
		-2,04			
0,1125- <i>n.</i>	1,31				

L'ordre  $n$  a été calculé en appliquant la formule

$$n = \left( \log k_1 / k_2 \right) : \left( \log c_1 / c_2 \right)$$

On voit que l'ordre relativement à l'iodure n'est pas constant. Il peut atteindre -2, mais sa valeur absolue décroît en même temps que la concentration de l'iodure.

L'iodure a donc une forte influence retardatrice et il est facile de calculer que le ralentissement de la vitesse, dû à la formation des ions I', correspond sensiblement à la décroissance de  $k$  observée pendant la réaction (Tableau I).

*Influence de la concentration du nitrite.* — Les résultats groupés dans le tableau III montrent que l'ordre relativement au nitrite est également variable. Il croît à mesure que la concentration de ce sel diminue.

**Tableau III.**

I 0,005-n.; IK 0,05-n.; PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H 0,066-n.; PO<sub>4</sub>NaH<sub>2</sub> 0,066-n.

60°			45°		
[NO <sub>2</sub> K]	$k \cdot 10^3$	n	[NO <sub>2</sub> K]	$k \cdot 10^3$	n
0,25-n.	1,26	1,23	0,5-n.	0,34	1,16
0,5-n.	2,94		n.	0,76	
n.	5,79	0,97	2-n.	1,20	0,65

On voit que les variations de la vitesse en fonction des concentrations de l'iodure et du nitrite sont relativement complexes et les résultats qui précèdent ne permettent pas, à eux seuls, de se faire une idée nette des lois du phénomène. Ils suffisent cependant pour montrer que ces variations sont tout à fait analogues à celles qui ont été observées pour la réaction photochimique qui présente la même complexité et qui a été étudiée de manière plus approfondie.

*Influence de la température.* — Cette influence est mise en évidence par les mesures effectuées à 45°, 50° et 60°, dont les résultats sont consignés dans le tableau IV.

**Tableau IV.**

I 0,005-n.; IK 0,05-n.; PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H 0,066-n.; PO<sub>4</sub>NaH<sub>2</sub> 0,066-n.

NO <sub>2</sub> K n.			NO <sub>2</sub> K 0,5-n.		
Temp.	$k \cdot 10^3$	$\frac{k_t + 10}{k_t}$	Temp.	$k \cdot 10^3$	$\frac{k_t + 10}{k_t}$
60°	5,79	3,66	60°	2,94	4,23
50°	1,58		45°	0,34	
45°	0,76				

## II. Réaction photochimique.

Le dispositif était sensiblement le même que dans les recherches de *Berthoud* et *Bellenot*<sup>1)</sup> relatives à l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium. La source lumineuse était une lampe *Philips* de 750 Watts dont la lumière était filtrée, dans la plupart des mesures, par une solution de chromate de potassium, ne laissant passer que les rayons jaunes et rouges peu absorbés par l'iode. Quelques expériences ont été faites

<sup>1)</sup> Helv. 7, 307 (1924); J. chim. phys. 21, 308 (1924).

aussi en lumière bleue ou violette, filtrée par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal ou de sulfate de cuivre additionné de *Violet cristallisé 5 B O*. Dans ces dernières expériences (absorption totale), la cuve à réaction avait une épaisseur de 2,5 cm. Dans celles qui ont été faites avec la lumière jaune, cette épaisseur était voisine de 1 cm.

*Influence de la concentration de l'iode.* — On voit dans le tableau V que, dans l'action de la lumière jaune faiblement absorbée, le coefficient  $k_1$ , donné par la formule des réactions monomoléculaires, décroît sensiblement pendant le cours de la réaction. Cette décroissance est due, comme dans le cas de la réaction thermique, à l'influence retardatrice des ions  $I'$  qui se forment dans la réaction.

**Tableau V.**

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm. Lumière jaune. Température 45°.

I 0,005-n.; NO<sub>2</sub>K 0,5-n.; PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H 0,066-n.; PO<sub>4</sub>NaH<sub>2</sub> 0,066-n.

IK 0,1-n.				IK 0,05-n.			
Temps (min.)	Acide arsénieux 0,005-n.	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Temps (min.)	Acide arsénieux 0,005-n.	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$
0	7,86			0	8,42		
25	6,83	2,44	2,36	5	7,88	5,76	5,42
60	5,65	2,36	2,28	15	6,91	5,70	5,36
105	4,44	2,33	2,26	30	5,70	5,58	5,24
165	3,24	2,28	2,21	55	4,20	5,30	4,96
255	2,06	2,19	2,12	90	2,74	5,30	4,96

Il est à remarquer que la vitesse mesurée est la résultante des deux réactions thermique et photochimique. Puisqu'elles sont l'une et l'autre d'ordre 1, le coefficient  $k_1$ , si la règle d'additivité est applicable, est la somme des deux coefficients  $k$  et  $k'_1$  de la réaction thermique et de la réaction photochimique, prises isolément. Connaissant  $k_1$  et  $k$  il est facile de calculer  $k'_1$ . C'est ainsi que les valeurs de  $k'_1$  données dans les tableaux ont été obtenues. On voit que la correction relative à la réaction thermique n'est pas très importante et que, s'il en était fait abstraction, nos conclusions ne seraient pas changées.

Dans les expériences en lumière bleue dont l'absorption est pratiquement totale, le coefficient  $k_0$  donné par la relation:

$$k_0 = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1},$$

est sensiblement constant (Tableau VI). La vitesse est donc indépendante de la concentration de l'iode.

**Tableau VI.**

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm. Lumière bleue. Température 45°.  
 I 0,005-*n*.; IK 0,1-*n*.; PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H 0,066-*n*.; PO<sub>4</sub>NaH<sub>2</sub> 0,066-*n*.

NO <sub>2</sub> K 0,5- <i>n</i> .				NO <sub>2</sub> K- <i>n</i> .			
Temps (min.)	Acide arsénieux 0,005- <i>n</i> .	$k_0 \cdot 10^4$	$k_0' \cdot 10^4$	Temps (min.)	Acide arsénieux 0,005- <i>n</i> .	$k_0 \cdot 10^4$	$k_0' \cdot 10^4$
0	7,26	53	39,1	0	8,60	106	73,7
115	6,65	52	39,0	30	8,28	98	66,6
215	6,13	49	38,5	80	7,79	101	72,5
355	5,44	51	41,6	170	6,88	98,5	73,4
535	4,52			280	5,80		

Ici de nouveau la vitesse directement mesurée représente la résultante des deux réactions photochimique et thermique. Si on tient compte de celle-ci en appliquant la règle d'additivité, on obtient les valeurs de  $k_0'$  qui correspondent à l'effet produit par la lumière. On voit que ces valeurs ne varient pas sensiblement pendant le cours de la réaction. Cette constance est d'ailleurs surprenante, car on s'attendrait ici, comme dans l'action de la lumière jaune, à une décroissance du coefficient de la vitesse en raison de la formation des ions I'. Il faut donc admettre que si la concentration de ces derniers était invariable, le coefficient  $k_0'$  irait en augmentant.

*Influence de l'iodure et du nitrite.* — Les variations de la vitesse de la réaction en fonction des concentrations du nitrite et de l'iodure sont relativement complexes et nous avons dû, pour y voir clair, multiplier les expériences. Nos résultats les plus importants sont résumés dans le tableau VII. Les valeurs de  $k_1'$  qui sont données sont celles du début de la réaction. Les lettres *n* et *n'* représentent respectivement l'ordre de la réaction par rapport au nitrite ou par rapport à l'iodure.

**Tableau VII.**

	NO <sub>2</sub> K 0,125- <i>n</i> .	<i>n</i>	NO <sub>2</sub> K 0,5- <i>n</i> .	<i>n</i>	NO <sub>2</sub> K 2- <i>n</i> .
IK 0,2- <i>n</i> .	<b>0,132</b>	0,98	<b>0,512</b>	0,74	<b>1,43</b>
<i>n'</i>	-2,01		-1,96		-1,89
IK 0,1- <i>n</i> .	<b>0,532</b>	0,95	<b>2,00</b>	0,70	<b>5,32</b>
<i>n'</i>	-1,79		-1,33		-1,06
IK 0,05- <i>n</i> .	<b>1,84</b>	0,73	<b>5,04</b>	0,58	<b>11,17</b>

Les nombres en caractères gras représentent les valeurs de  $k_1' \cdot 10^3$ , *n* et *n'* désignent l'ordre de la réaction relativement au nitrite et à l'iodure.

On voit dans ce tableau que l'influence de l'iode dépend de la concentration du nitrite et réciproquement. L'accroissement de la vitesse avec la concentration du nitrite est d'autant plus rapide que la solution contient plus d'iode. Quand  $[IK] = 0,2-n.$ , l'ordre relativement au nitrite atteint presque l'unité et il décroît avec la concentration de l'iode. D'autre part, l'action retardatrice de l'iode croît d'autant plus rapidement avec sa concentration que celle du nitrite est plus faible. Dans les solutions d'une faible teneur en nitrite ( $0,125-n.$ ) l'ordre par rapport à l'iode atteint  $-2$ , tandis qu'il se rapproche de  $-1$  quand la concentration du nitrite est égale à  $2-n.$

Nous verrons dans la suite que ces variations peuvent être exprimées, approximativement au moins, par une formule assez simple.

*Influence de l'intensité lumineuse.* — Les mesures relatives à cette influence ont été faites par la méthode du disque tournant, au moyen de laquelle nous avons réalisé trois intensités moyennes, qui étaient entre elles dans le rapport des nombres 4:2:1. Les résultats résumés dans le tableau VIII montrent que la vitesse croît proportionnellement à l'intensité lumineuse.

**Tableau VIII.**

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm. Lumière jaune. Température  $45^{\circ}$ .  
 $I$  0,005- $n.$ ;  $IK$  0,05- $n.$ ;  $NO_2K$  0,5- $n.$ ;  $PO_4Na_2H$  0,066- $n.$ ;  $PO_4NaH_2$  0,066- $n.$

Intensité lumineuse	$k_1' \cdot 10^3$	Rapport
1	4,41	
$\frac{1}{2}$	2,21	1,99
$\frac{1}{4}$	1,09	2,02

*Influence de la température.* — Deux séries de mesures effectuées l'une à  $45^{\circ}$  et l'autre à  $35^{\circ}$ , toutes les autres conditions restant les mêmes, ont donné les résultats consignés dans le tableau IX.

**Tableau IX.**

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm. Lumière jaune.  
 $I$  0,005- $n.$ ;  $IK$  0,05- $n.$ ;  $NO_2K$  0,5- $n.$ ;  $PO_4Na_2H$  0,066- $n.$ ;  $PO_4NaH_2$  0,066- $n.$

Température	$k_1' \cdot 10^3$	Rapport
$45^{\circ}$	4,41	
$35^{\circ}$	3,39	1,30

*Rendement quantique.* — Ce rendement a été mesuré seulement pour la lumière violette obtenue en employant comme filtre une solu-

tion de sulfate de cuivre et de *Violet cristallisé 5 B O* qui laisse passer les rayons voisins de  $435 \mu\mu$ . La quantité de lumière reçue et absorbée par la solution étudiée a été mesurée au moyen d'une pile thermo-électrique. Les mesures ont conduit à la conclusion que dans une solution IK 0,1-n. et  $\text{NO}_2\text{K-n.}$ , il faut 22 quanta ( $\lambda = 435 \mu\mu$ ), pour provoquer la disparition d'une molécule d'iode.

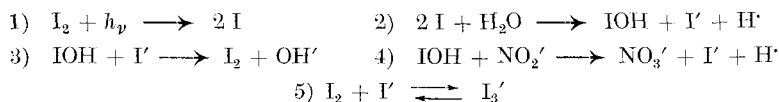
### PARTIE THÉORIQUE.

Pour expliquer les résultats obtenus il faut admettre que l'oxydation du nitrite n'est pas produite directement par l'iode, mais par l'acide hypoiodéux qui se forme dans l'action de l'iode sur l'eau. C'est à une conclusion analogue que *Roebuck*<sup>1)</sup> est arrivé dans ses recherches relatives à l'action de l'iode sur l'acide arsénieux.

Nous nous occuperons tout d'abord de la réaction photochimique qui a été étudiée d'une manière plus approfondie que la réaction thermique.

L'étude de plusieurs transformations photochimiques dans lesquelles l'iode intervient a montré que la lumière a pour effet de dissocier les molécules  $\text{I}_2$  et que ce sont les atomes libres I qui sont actifs. Dans le phénomène que nous étudions ici, les faits n'imposent pas cette conclusion, puisque la vitesse n'est pas proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Il serait bien surprenant toutefois que la lumière dissocie les molécules d'iode en présence de l'oxalate de potassium ou de l'acide iodhydrique, par exemple, mais non pas en présence du nitrite.

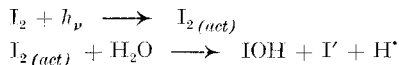
On est ainsi conduit au processus représenté par les équations suivantes:



Les ions  $\text{H}'$  qui prennent naissance dans les réactions 2 et 4 se combinent immédiatement aux ions  $\text{PO}_4\text{H}''$  ou aux ions  $\text{OH}'$  qui se forment dans la réaction 3. En appliquant la loi de *Grotthus-Draper* au phénomène primaire et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on obtient, en supposant que l'absorption de la lumière est faible, l'expression suivante de la vitesse d'oxydation du nitrite<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> J. phys. Chem., **6**, 365 (1902).

<sup>2)</sup> Il est à remarquer que l'on obtiendrait la même formule en supposant que les molécules  $\text{I}_2$  qui ont absorbé un quantum de lumière réagissent directement avec l'eau sans se dissocier. Nos équations 1 et 2 devraient alors être remplacées par:



$$(1) \quad -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{K k_4 k_1 I_0 [I_3'] [NO_2']}{[I'] [k_3 [I'] + k_4 [NO_2']]} = \frac{k' I_0 [I_3'] [NO_2']}{[I'] [I'] + b [NO_2']},$$

où  $b$  représente une constante.

Cette formule exprime bien les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de l'intensité lumineuse et de la concentration de l'iode. Elle rend compte également d'une manière assez satisfaisante de l'influence de l'iodure et du nitrite.

D'après cette égalité les coefficients de vitesse qui figurent dans le tableau VII sont indépendants de la concentration de l'iode et varient en fonction de  $[I']$  et de  $[NO_2']$  suivant la relation :

$$k_1' = \frac{a [NO_2']}{[I'] ([I'] + b \cdot [NO_2'])}$$

Dans le tableau X, nous avons mis en regard les valeurs de  $k_1'$ , trouvées par l'expérience et celles qui sont données par la formule précédente si on attribue à  $a$  et  $b$  les valeurs suivantes trouvées par tâtonnement :

$$a = 47 \cdot 10^{-6} \text{ et } b = 0,059$$

**Tableau X.**

NO<sub>2</sub>K

IK	0,125-n.		0,5-n.		2-n.	
	$k_1' \cdot 10^3$ <i>obs.</i>	$k_1' \cdot 10^3$ <i>calc.</i>	$k_1' \cdot 10^3$ <i>obs.</i>	$k_1' \cdot 10^3$ <i>calc.</i>	$k_1' \cdot 10^3$ <i>obs.</i>	$k_1' \cdot 10^3$ <i>calc.</i>
0,2-n	0,132	0,138	0,512	0,512	1,43	1,44
0,1-n	0,532	0,546	2,00	1,82	5,32	4,32
0,05-n	1,84	2,02	5,04	5,80	11,20	11,20

On voit que les nombres calculés concordent assez bien, en général, avec les valeurs expérimentales, quoique certains écarts dépassent les erreurs de mesures. On peut donc conclure que les réactions données plus haut expriment l'essentiel du phénomène et que si d'autres interviennent elles n'ont qu'un rôle secondaire.

La cinétique de la réaction thermique présente la plus grande analogie avec celle de la réaction photochimique. Il y a donc lieu d'admettre le même processus dans les deux cas. Cependant, il est probable que, dans l'obscurité, ce ne sont plus les atomes d'iode qui réagissent avec l'eau mais les molécules I<sub>2</sub> rendues actives par l'agitation thermique. Dans le processus donné plus haut les réactions 1 et 2 devraient donc être remplacées par la suivante :



On est ainsi conduit à une expression de la vitesse de l'oxydation du nitrite qui ne diffère de (1) que par l'absence du facteur I<sub>0</sub> et qui



représente assez bien les faits expérimentaux. Remarquons toutefois que, d'après cette formule, l'ordre de la réaction relativement au nitrite devrait tendre vers l'unité quand la concentration de ce sel diminue, tandis que, d'après nos mesures, cette limite peut être sensiblement dépassée (valeur atteinte 1,23). Peut-être ce fait indique-t-il que l'oxydation du nitrite dans l'obscurité s'effectue aussi, partiellement, selon une autre voie comprenant une réaction de second ordre par rapport au nitrite.

Nous ne pousserons pas ici plus loin l'analyse du phénomène. Nous nous contenterons de remarquer que dans la réaction photochimique le rendement quantique qui a été observé est plus élevé que le processus proposé ne le laisse prévoir. On ne peut donc prétendre que ce dernier donne une image tout à fait exacte de la réalité, mais nous ne pouvons chercher ici comment il devrait être modifié.

#### RÉSUMÉ.

La cinétique de l'action de l'iode sur le nitrite de potassium a été étudiée à la lumière et dans l'obscurité.

Nos résultats ne concordent pas avec ceux de *Banerji* et *Dhar*, ce qui doit être attribué à la méthode de titrage employée par ces auteurs qui donne des résultats faux.

La réaction photochimique suit la loi de *Grotthus-Draper*. Quand l'absorption de la lumière est faible, sa vitesse peut être représentée par la relation :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k I_0 [I_3K] [NO_2K]}{[IK] [IK] + b [NO_2K]}.$$

L'influence des concentrations de l'iode, de l'iodure et du nitrite est à peu près la même pour la réaction thermique que pour la réaction photochimique.

Un processus qui permet de rendre compte des résultats obtenus a été proposé.

Neuchâtel, Laboratoires de Chimie physique et de Chimie inorganique de l'Université.

### Sur une nouvelle réaction induite.

## Oxydation du nitrite de potassium par l'iode, induite par le thiosulfate de sodium

par A. Berthoud et W. Berger.

(9. II. 28.)

Dans le travail précédent, nous avons signalé que le titrage, par le thiosulfate, d'une solution d'iode contenant du nitrite de potassium, donne des résultats grossièrement faux. C'est ainsi, par exemple, que la décoloration de 10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'iode 0,02-*n*. qui, théoriquement, devrait exiger 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de thiosulfate 0,01-*n*., est produite déjà par 13,2 cm<sup>3</sup> quand la teneur en nitrite est égale à 0,25-*n*. et par 11,2 cm<sup>3</sup> quand cette teneur s'élève à 2-*n*.

Nous avons fait une série d'expériences en vue d'établir la cause de cette anomalie qui ne s'observe pas dans le titrage par l'acide arsénieux.

Les solutions d'iode et de nitrite sur lesquelles nous avons opéré contenaient toujours de l'acétate de sodium destiné à maintenir la neutralité.

Chaque titrage a été répété deux fois et nous avons pris la moyenne des deux nombres obtenus, toujours très voisins. Quand on opère dans les mêmes conditions (même agitation, même vitesse d'écoulement de la solution de thiosulfate), les écarts ne dépassent pas ordinairement 1%.

Dans les tableaux suivants, nous ne donnons pas les résultats directs des titrages, mais seulement les valeurs du rapport de la quantité de thiosulfate employé à la quantité théorique. Ces rapports qui seuls nous intéressent seront désignés par la lettre *R*.

L'influence de la concentration du nitrite et celle du thiosulfate sont mises en évidence par les résultats consignés dans le tableau I et qui sont représentés par les courbes de la fig. 1. Ces courbes ont été tracées en portant les valeurs de *R* en ordonnées et des longueurs proportionnelles aux logarithmes des concentrations du nitrite en abscisses.

On voit que le rapport *R* décroît à mesure que la concentration du nitrite augmente et qu'il tend vers une limite égale à 0,5. La quantité de thiosulfate nécessaire pour faire disparaître l'iode est alors égale à la moitié de la quantité théorique. On voit immédiatement l'importance de ce résultat pour la théorie du phénomène et nous aurons à y revenir.

Tableau I.

Concentration du nitrite	CH <sub>3</sub> COONa 0,2-n.			
	I 0,02-n.; IK 0,05-n.		I 0,004-n.; IK 0,01-n.	
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,05-n.	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,01-n.	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,004-n.	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,0025-n.
n/64	0,959	0,952	0,933	0,915
n/32	0,936	0,895	0,833	0,810
n/16	0,886	0,827	0,736	0,705
n/8	0,831	0,729	0,661	0,629
n/4	0,761	0,668	0,615	0,588
n/2	0,694	0,624	0,578	0,556
n.	0,642	0,595	0,535	0,537
2-n.	0,583	0,565	0,516	0,511
4-n.	0,543	0,510	0,499	0,499

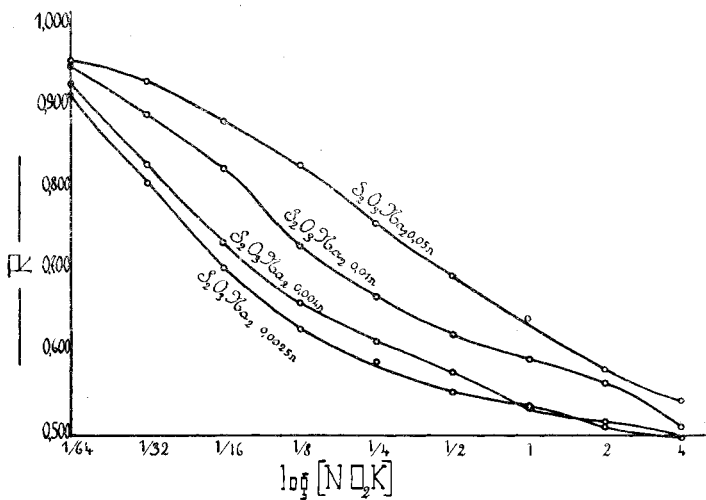


Fig. 1.

Pour une concentration donnée du nitrite, la valeur de  $R$  est d'autant plus faible que la solution de thiosulfate employée est moins concentrée. La limite 0,5 n'a été réellement atteinte que dans les séries de mesures faites avec les solutions de thiosulfate les plus diluées.

Les résultats des titrages dépendent aussi de la concentration de l'iodure et de celle des ions H'. Pour faire varier celle-ci nous avons ajouté aux solutions étudiées des quantités plus ou moins grandes d'acide acétique. Les résultats consignés dans le tableau II montrent que le rapport  $R$  croît avec les concentrations des ions I' et H'. L'anomalie que nous étudions est donc atténuée par ces ions.

**Tableau II.**

Influence de l'iodeure		Influence des ions H <sup>+</sup>	
I 0,01- <i>n</i> .; NO <sub>2</sub> K 0,5- <i>n</i> .; CH <sub>3</sub> COONa 0,2- <i>n</i> . Solution de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,01- <i>n</i> .		I 0,0166- <i>n</i> .; IK 0,04166- <i>n</i> .; NO <sub>2</sub> K 0,5- <i>n</i> . CH <sub>3</sub> COONa 0,166- <i>n</i> . Solution de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,01- <i>n</i> .	
IK	Rapport <i>R</i>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	Rapport <i>R</i>
<i>n</i> /80	0,605	<i>n</i> /48	0,608
<i>n</i> /40	0,688	<i>n</i> /24	0,614
<i>n</i> /16	0,722	<i>n</i> /12	0,632
<i>n</i> /8,88	0,770	<i>n</i> /6	0,674
		<i>n</i> /3	0,817

Enfin, au lieu de mélanger le nitrite à l'iode et de titrer par le thiosulfate nous avons effectué le titrage par l'iode d'une solution de thiosulfate contenant du nitrite. On voit par les résultats donnés ci-dessous et obtenus dans le titrage de 10 cm<sup>3</sup> de la solution que l'anomalie ne se manifeste plus dans ces conditions. Le thiosulfate en présence du nitrite peut être titré par l'iode.

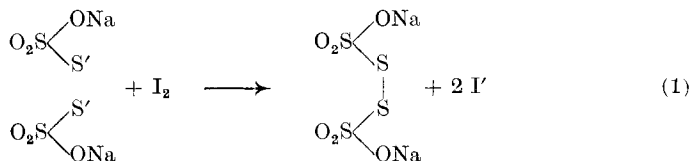
**Tableau III.**

Composition de la solution	Nombre de cm <sup>3</sup> d'iode 0,01- <i>n</i> . employé
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,02- <i>n</i> .; CH <sub>3</sub> COONa 0,2- <i>n</i> . {	19,30
NO <sub>2</sub> K : néant {	19,26
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,02- <i>n</i> .; CH <sub>3</sub> COONa 0,2- <i>n</i> . {	19,27
NO <sub>2</sub> K 0,5- <i>n</i> . {	19,30

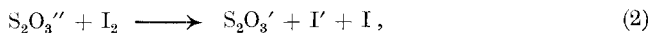
PARTIE THÉORIQUE.

Pour expliquer les résultats obtenus et spécialement le fait que la quantité de thiosulfate nécessaire pour faire disparaître l'iode tend vers la moitié de la valeur théorique, quand on fait croître la concentration du nitrite, nous avons envisagé plusieurs hypothèses. Nous ne donnerons ici que celle qui nous paraît la plus probable.

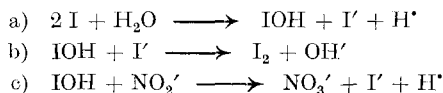
On admet généralement que dans l'action de l'iode sur le thiosulfate deux molécules de ce sel ou deux ions S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na' réagissent simultanément avec une molécule I<sub>2</sub> suivant le schéma :



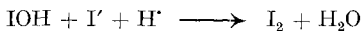
Il est toutefois fort possible que la réaction s'effectue en plusieurs étapes. Les résultats que nous venons d'exposer conduisent à supposer une première phase, représentée par l'équation :



et dans laquelle la moitié de l'iode passe à l'état atomique. Cette première phase serait suivie immédiatement de la formation des ions  $\text{S}_4\text{O}_6''$  du tétrathionate par union deux à deux des ions  $\text{S}_2\text{O}_3'$ . Si, comme nous l'avons admis, l'action photochimique de l'iode sur le nitrite résulte de la dissociation des molécules  $\text{I}_2$  par la lumière, on conçoit que l'iode atomique engendré dans la réaction (2) doit aussi agir sur le nitrite. Toutefois, comme nous l'avons vu, cette action n'est pas directe et l'iode sous l'action de la lumière n'oxyde le nitrite que par l'intermédiaire de l'acide hypoiodeux. On peut admettre ici le même processus, représenté par les équations :

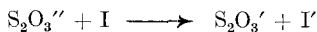


Quand la concentration du nitrite est très forte la réaction (b) est négligeable relativement à (c) et les quantités de nitrite et de thiosulfate qui réagissent avec l'iode deviennent équivalentes. Si la concentration diminue, la réaction (c) se ralentit et (b) cesse d'être négligeable; une partie seulement du IOH formé oxyde le nitrite; le reste se décompose avec l'iodure en régénérant les molécules  $\text{I}_2$  inactives. Cette régénération est d'autant plus rapide que la concentration des ions  $\text{I}'$  est plus forte, ce qui explique leur influence retardatrice sur la réaction induite. L'action des ions  $\text{H}'$  s'explique également, car lorsque leur concentration est suffisante, la régénération de l'iode moléculaire s'effectue aussi par la réaction :



qui est plus rapide que (b).

Si le thiosulfate est en grand excès, ce qui a lieu en particulier quand on laisse couler la solution d'iode dans celle du thiosulfate, l'iode atomique qui se forme dans la réaction (2) peut agir avec de nouvelles molécules de thiosulfate suivant l'équation :



Il n'y a plus alors formation de IOH en quantité appréciable et par conséquent plus de réaction induite. On comprend ainsi que le titrage iodométrique du thiosulfate, en présence du nitrite, soit possible.

#### RÉSUMÉ.

L'iode ne peut être titré par le thiosulfate en présence du nitrite de potassium. Les résultats des titrages sont trop faibles et quand la

concentration du nitrite va en croissant la quantité de thiosulfate employée tend vers la moitié de la valeur théorique.

Le phénomène doit être attribué à une réaction entre l'iode et le nitrite, induite par le thiosulfate.

Un processus qui rend compte des faits observés a été proposé.

Neuchâtel, Laboratoires de Chimie physique et de Chimie inorganique de l'Université.

### Notiz über eine Racemisierungserscheinung bei Aminosäurederivaten

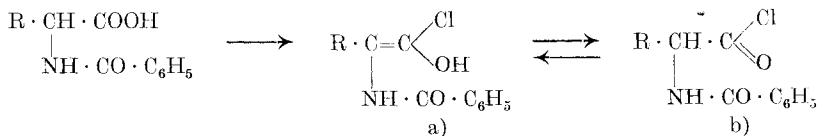
von P. Karrer und M. dalla Vedova.

(10. II. 28.)

Im hiesigen Laboratorium sind in den letzten Jahren zahlreiche (zum grossen Teil noch nicht veröffentlichte) Synthesen mit acylierten Aminosäure-chloriden ausgeführt worden. Hierbei musste man die Feststellung machen, dass alle daraus gewonnenen Derivate auch dann optisch inaktiv waren, wenn man von den Acylverbindungen optisch aktiver Aminosäuren ausgegangen war.

Wir fanden bei der Verfolgung dieser Beobachtung, dass acylierte (z. B. benzoylierte) Aminosäuren bei der Überführung in die Säurechloride in mehreren untersuchten Fällen (z. B. N-Benzoyl-*l*-leucin, N-Benzoyl-*d*-alanin, etc.) völlige Racemisierung erleiden. Gearbeitet wurde jeweils mit dem von E. Fischer zuerst angegebenen Verfahren der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die in Acetylchlorid suspendierte oder gelöste acylierte Aminosäure; *die ganze Reaktion wickelt sich innerhalb ca. einer Stunde bei 0° ab.*

Die Totalracemisierung unter solch milden Bedingungen ist nur erklärlich, wenn der Übergang der acylierten Aminosäure in das betreffende Säurechlorid über ein symmetrisch gebautes Zwischenprodukt verläuft, das wir uns etwa nach Formelbild a) gebaut denken.



Die Erscheinung wird von uns näher verfolgt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## Über die Rotationsdispersion der Weinsäure

(V. Mitteilung über Rotationsdispersion)

von **Friedrich Bürki**.

(16. II. 28.)

In meiner IV. Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich versucht, den von *H. Rupe* geprägten Begriff der „relativen Anomalie“<sup>2)</sup> zu begründen mit Hilfe der von mir aufgestellten Exponentialformel für die Rotationsdispersion<sup>3)</sup>.

Die gegenwärtige Mitteilung befasst sich mit der totalen Anomalie der Weinsäure, mit der sich bereits *Thomas Martin Lowry* und *Percy Corlett Austin* in einer Bakerian Lecture<sup>4)</sup> befassten. Die beiden Autoren versuchen, die Drehung wiederzugeben mittelst einer zweigliedrigen Formel nach *Drude-Akermann*. Ich habe mir daher die Frage vorgelegt, ob auch meine Exponentialformel in einer Erweiterung auf zwei Glieder die experimentell gefundenen Drehwerte wiedergibt.

Es gelingt dies wirklich mit befriedigender Annäherung unter Verwendung der folgenden vier Konstanten:

$$[\alpha] = \frac{17,03}{\lambda^2} \cdot e^{-\frac{0,0344}{\lambda^2}} - \frac{11,24}{\lambda^2} \cdot e^{-\frac{0,1078}{\lambda^2}}$$

Die nachstehende Tabelle enthält die von *Lowry*<sup>5)</sup> gefundenen Werte der Molekulardrehung einer Lösung von 69,9 g Weinsäure in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, daneben die nach obiger Formel berechneten.

$\lambda$	[M] beobachtet	[M] berechnet	Differenz
5893	9,94	10,04	0,10
5782	10,20	10,10	0,10
5780	10,08	10,11	0,03
5700	10,25	10,12	0,13
5461	10,20	10,06	0,14
5219	9,93	9,74	0,19
5209	9,80	9,71	0,09
4678	7,40	7,17	0,23

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

<sup>1)</sup> Helv. **7**, 759 (1924).

<sup>2)</sup> *H. Rupe*, A. **420**, 57 (1919).

<sup>3)</sup> Helv. **7**, 163 (1924).

<sup>4)</sup> Trans. Roy. Soc. London, Series A. **222**, 249 (1922).

<sup>5)</sup> loc. cit.

## Sur la synthèse et la polymérisation de l'aldéhyde formique

par Hans Vogel.

(23. II. 28.)

Dans un article qui a été publié il y a déjà plusieurs années<sup>1)</sup>, j'ai rendu compte d'une synthèse de l'aldéhyde formique à partir de l'oxyde de carbone, et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur. J'y décrivais aussi la transformation de cette aldéhyde en substances analogues aux sucres, mais sans pouvoir cependant préciser leur nature. Des recherches semblables, effectuées avec succès dans ces dernières années<sup>2)</sup>, m'ont engagé à reprendre mes anciennes expériences, surtout afin de mieux caractériser les produits obtenus.

J'ai trouvé, en confirmation des observations de *Baly*<sup>3)</sup>, que la polymérisation de la formaldéhyde peut être provoquée par certains composés minéraux, parmi lesquels l'oxyde de plomb et celui de magnésium se sont montrés, à côté de l'hydrate de calcium, particulièrement actifs. Les produits de cette polymérisation sont le formose et une petite quantité de  $\alpha$ -acrose. J'ai pu caractériser ces sucres au moyen de leurs osazones. Ce résultat n'est pas conforme à celui qu'ont obtenu *K. et W. Short*<sup>4)</sup> qui ont indiqué que les produits de cette polymérisation sont des pentoses et des hexoses, et que la principale osazone qu'ils fournissent est celle du glucose.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### *Synthèse de l'aldéhyde formique.*

Dans un tube de verre peu fusible, coudé à angle droit et étiré à l'une de ses extrémités, j'ai introduit un mélange de pierre ponce pulvérisée et de poudre de zinc, additionné de 2% d'oxyde de magnésium et de 1% d'oxyde de plomb. Dans ce tube, préalablement chauffé à 150—180° par des brûleurs Bunsen, j'ai fait passer lentement un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. A leur sortie du tube, les gaz étaient recus dans un vase contenant de l'eau froide.

Au bout de 5 heures, j'ai constaté que cette eau avait pris l'odeur, non seulement de l'aldéhyde formique, mais aussi du caramel. La présence de l'aldéhyde a été prouvée en outre par la réduction d'une solution

<sup>1)</sup> Zeitschr. Zuckerindustrie Tschekoslov. **49**, 152 (1925).

<sup>2)</sup> *C. Matignon*, Bl. [4] **37**, 825 (1925). — *F. Fischer et A. Jaeger*, C. **1926**, II. 847. — *Tropsch et Schellenberg*, ibid. — *Boehm et Bonhoeffer*, Z. physikal. Ch. **119**, 385 (1926).

<sup>3)</sup> *E. C. C. Baly*, Soc. **1921**, 1025; R. **41**, 516 (1923); C. **1925**, I. 339.

<sup>4)</sup> Biochem. J. **18**, 1330 (1924).



ammoniacale d'argent et par la recoloration d'une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

J'ai constaté, de plus, que la masse de contact s'était imprégnée d'une substance de couleur brun foncé et d'odeur de caramel. Une partie de la formaldéhyde s'était donc polymérisée dans le tube même.

#### *Polymérisation de l'aldéhyde formique.*

Dans une seconde expérience j'ai fait arriver les gaz, non plus dans de l'eau pure, mais dans de l'eau de chaux à laquelle j'avais ajouté un peu d'oxyde de magnésium, et que je maintenais à la température de 40—45°. Ce liquide, après 5 heures de passage des gaz, s'était coloré en jaune; il n'avait plus l'odeur de l'aldéhyde, mais seulement celle du caramel. Après l'avoir neutralisé par l'acide sulfurique, je l'ai évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, puis j'ai trituré le résidu avec de l'alcool absolu et j'ai séparé par filtration les sels de chaux restés insolubles. Le filtrat a été ensuite additionné d'éther et remué énergiquement avec une baguette de verre. Il s'est déposé un précipité brun pâle, tandis que le liquide surnageant prenait un aspect laiteux. J'ai évaporé de nouveau ce liquide dans le vide et j'ai trituré le résidu, d'abord avec de l'alcool absolu, puis avec beaucoup d'éther absolument sec. J'ai obtenu ainsi une poudre très blanche, mais qui se transformait immédiatement à l'air en une masse visqueuse. J'ai réussi cependant, en la filtrant sous une couche d'éther et en la plaçant rapidement dans le vide sur du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique, à la conserver à l'état d'une poudre sèche; mais je n'ai pu, vu son extrême hygroscopicité, en prendre le point de fusion. A l'état visqueux cette substance se décompose vers 105°; elle possède une saveur très sucrée et est optiquement inactive; elle réduit à froid la solution de Fehling et le permanganate.

J'ai soumis cette substance à la fermentation par la levure de bière, la laissant en contact avec elle pendant 24 heures à la température de 33°. Après ce traitement, d'inactive elle était devenue **dextrogyre** (déviations observées + 0,48°). J'en ai conclu à la présence de l' $\alpha$ -acrose (d,l-fructose). On sait en effet<sup>1)</sup> que la levure n'attaque que le d-fructose, et laisse intact son antipode dextrogyre.

J'ai préparé les osazones de mon produit par le procédé ordinaire; j'ai obtenu de beaux flocons jaunes que j'ai repris par l'eau bouillante. La formosazone est entrée en solution, tandis que l' $\alpha$ -acrosazone ne s'est pas dissoute. Recristallisée dans l'eau chaude, la formosazone a présenté le point de fusion de 143°; celui de l' $\alpha$ -acrosazone a été trouvé à 212°. Je n'ai pas observé la présence d'autres osazones.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 23, 389 (1890).

## Notiz über die Elektrolyse wasserfreier Ameisensäure

von Emil Baur.

(25. II. 28.)

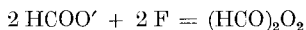
Wenn man in wasserfreier Ameisensäure Natriumformiat auflöst und diesen Elektrolyten zwischen Platinelektroden der Elektrolyse unterwirft, so erhält man Anodengas, das nahezu aus reinem Kohlendioxyd besteht, und zwar merklich 1 Mol  $\text{CO}_2$  für den Durchgang von 2 F. Es besteht kein Zweifel, dass der entsprechende Anodenvorgang so zu schreiben ist:



Wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Kohlendioxyds im Anolyten kann man natürlich die gebildete Menge Kohlendioxyd gasvolumetrisch erst dann richtig erfassen, wenn Sättigung des Anolyten an Kohlendioxyd eingetreten ist<sup>1)</sup>.

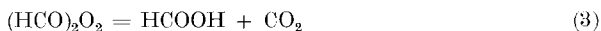
Immerhin scheint gegenüber der stöchiometrisch geforderten Menge Kohlendioxyd im Versuch doch noch ein gewisser, geringer Fehlbetrag feststellbar zu sein. Ausserdem findet man, was bemerkenswerter ist, im Anodengas geringe Mengen von Sauerstoff und Kohlenoxyd. Dagegen ist das Anodengas frei von Wasserstoff. Diese Nachweise verdanken wir *Hopfgartner*<sup>2)</sup>.

Es müssen daher ausser (1) gewisse Nebenreaktionen vorliegen. Dieselben deuten auf ein Zwischenprodukt; und dieses können wir wohl nur im Formyl-Peroxyd erblicken nach (2):

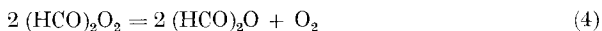


Wie *Fr. Fichter*<sup>3)</sup> nachweisen konnte, entstehen aus den Anionen der aliphatischen Säuren anodisch primär Peroxyde. Erst aus deren Zersetzung entstehen die gewöhnlich fassbaren Elektrolysenprodukte.

Es liegt nahe, ein Gleiches auch beim Formiat nach (2) anzunehmen. Offenbar zersetzt sich das Formyl-Peroxyd vorherrschend nach (3):



Allein daneben liegen noch zahlreiche andere Zersetzungsmöglichkeiten vor; zunächst entsprechend dem Hydroperoxyd:



<sup>1)</sup> Vergl. *Friedrich Müller*, Z. El. Ch. **33**, 173 (1927).

<sup>2)</sup> *M.* **32**, 523 (1911).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **130**, 49 (1927).

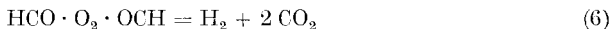
Das Ameisensäure-anhydrid nach (4) wird, wie schon *Hopfgartner* bedenkt, nach (5) zerfallen:



So erhält man zwanglos die Erklärung für den Gehalt des Anodengases an Sauerstoff und Kohlenoxyd.

Ausserdem wäre vielleicht noch zu rechnen mit den folgenden Umlagerungen:

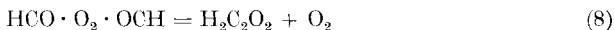
a) Zerlegung nach *Kolbe*:



b) Umlagerung in Oxalsäure:



c) Spaltung in Glyoxal und Sauerstoff:



Neben (4) und (5) würden (6), (7) und (8) für einen stöchiometrischen Fehlbetrag an Kohlendioxyd im Anodengas aufkommen können.

Wir müssen jedoch (6), (7) und (8) ausschliessen. Dass im Anodengas kein Wasserstoff enthalten ist, hat schon *Hopfgartner* nachgewiesen. Dass aber auch Oxalsäure und Glyoxal in analytisch fassbarer Menge fehlen, davon haben wir uns durch vorgenommene Prüfung überzeugt (Prüfung auf  $\text{C}_2\text{O}_4''$ : Fällung mit Calciumchlorid + Natriumacetat; Prüfung auf Glyoxal: Erwärmen mit Kaliumcyanid. Bei Anwesenheit von Glyoxal dunkelrote Färbung<sup>1)</sup>). Beide Prüfungen verlaufen negativ).

Dagegen konnten wir bestätigen, dass im Anodengas Sauerstoff und Kohlenoxyd vorkommen (Sauerstoff gasvolumetrisch, Kohlenoxyd spektroskopisch durch die Blutprobe), und darüber hinaus feststellen, dass im Anolyten titrierbarer Peroxydsauerstoff vorhanden ist. Hiernach darf wohl die Bildung von Formyl-Peroxyd nach (2) als nachgewiesen betrachtet werden.

Ich teile nachfolgend einige Versuche hierzu mit (die Messungen verdanke ich Herrn Dipl. ing. *F. Somlo*).

Elektrolyt: *Merck's* „Acidum formicicum crist.“ (nach Titration 99,8%), darin gelöst: 5% reines Natriumformiat. — Zelle mit Tondiaphragma, dessen Inhalt 25 cm<sup>3</sup>. Elektroden aus Platindrahtnetzen 5 zu 0,5 cm. Diaphragma mit Stopfen. Bohrungen für Thermometer und Gasableitungsrohr. Anolyt inwendig vom Diaphragma. Anodisch und kathodisch der gleiche Elektrolyt. Stromstärke etwa 0,3 Amp. Stromdichte etwa 0,14 Amp./cm<sup>2</sup>. Temp. 20°. — Bei einigen Versuchen Zelle ein U-Rohr. Inhalt 15 cm<sup>3</sup>. Kein Diaphragma. Stromstärke und Stromdichte dann etwa halb so gross, wie oben. Temp. 25° und 0°. — Titration mit 0,01-n. Thiosulfat nach Versetzen von 5 cm<sup>3</sup> des Anolyten mit Kaliumjodid und Stärke als Indikator. Mikrobürette.

<sup>1)</sup> Nach *Rosenthaler*, Nachweis organischer Verbindungen.

Elektrolysen- dauer	Verbrauch von cm <sup>3</sup> 0,01-n. Thiosulfat	Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	Temperatur
4	0,22	0,14	20°
6	0,55	0,16	20°
1	0,10	0,07	25°
3	0,34		
5	0,43		
1	0,08	0,07	0°
3	0,13		
6	0,20		

Der Verbrauch von 0,1 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Thiosulfat (auf 5 cm<sup>3</sup> Anolyt) bedeutet eine Konzentration von  $1 \times 10^{-5}$  Mole Peroxyd im Liter.

Erniedrigung der Temperatur wirkt eher beeinträchtigend, was auffallend ist, indessen mehrfach bestätigt wurde.

Auch der Kathodenvorgang ist nicht völlig einfach. Im Gegensatz zu dem kathodischen Verhalten *wässriger* Ameisensäure bekommt man bei der Reduktion von *reiner*, mit Natriumformiat leitend gemachter Ameisensäure deutliche Reaktion auf Formaldehyd; mit fuchsinschwefliger Säure kann der Gehalt auch kolorimetrisch bestimmt werden.

Zelle und Elektrolyt sind dieselben wie oben. Kathode ein Platindrahtnetz von 3,75 cm<sup>2</sup>. Aussenkühlung der Zelle mit Salz und Eis. — Bereitung der fuchsinschwefligen Säure: 1 g Fuchsin in 1 Liter Wasser lösen, Schwefeldioxyd einleiten bis zur Entfärbung, lüften zum Entfernen überschüssigen Schwefeldioxyds. Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> reiner Schwefelsäure. Zwei Tage stehen lassen. — Ausführung des kolorimetrischen Vergleichs: 1 cm<sup>3</sup> des Katholyten in kleinem Messzylinder mit 10 cm<sup>3</sup> Reagens versetzt, dazu 1 Tropfen konz. Salzsäure und mehrere Stunden stehen gelassen, bis die Farbtiefe nicht mehr zunimmt. Farbvergleich mit einer Skala gleicher Standzylinder mit abgestuften bekannten Gehalt an Formaldehyd (1 cm<sup>3</sup> Formaldehydlösung + 10 cm<sup>3</sup> Reagens + 1 Tr. konz. Salzsäure, wie oben). Genauigkeit etwa 20% vom Absolutwert. Blindversuche mit frischem oder anodisch vorbehandeltem Elektrolyt verlaufen negativ.

Wir bekamen folgende Gehalte (die Messungen verdanke ich Herrn Dipl. ing. *H. W. Mackinney*):

Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	Formaldehyd in mg/l nach Stunden			Temperatur
	1	2	3	
0,02	0	0	0,1	0°
0,05	0,15	0,3	0,3	0°
0,08	0,5	0,7	0,7	0°
0,10	0,7	0,9	0,9	0°
0,10	0,1	0,2	0,2	15°
0,10	0	0	0	35°

0,1 mg/l bedeutet  $3 \times 10^{-6}$  Mole Formaldehyd im Liter.

Nach drei Stunden ist der Gehalt an Formaldehyd stationär geworden. Höhere Stromdichte begünstigt, höhere Temperatur ist abträglich. Oberhalb 25° bekommen wir keine positive Reaktion.

Es ist darnach wahrscheinlich, dass der Formaldehyd ein Zwischenprodukt ist, das weiter reduziert wird, wohl zu Methylalkohol.

#### *Zusammenfassung.*

Bei der Elektrolyse von reiner, mit Natriumformiat versetzter Ameisensäure bekommt man anodisch Reaktion auf Peroxydsauerstoff, wahrscheinlich Formyl-Peroxyd, und kathodisch Reaktion auf Formaldehyd.

Zürich, Physik-chem. Labor. der Eidg. Techn. Hochschule.

---

#### **Erratum.**

Helv. 10, 487, lire „La pile à anode diffusive. Essais de mesure de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides, par *Alfred Schmid et Camille Bailod*“, au lieu de „La pile à anode diffusive. Essais de mesure de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides, par *Camille Bailod*“.

## Rapport du Comité pour l'année 1927.

Le nombre des membres de la Société suisse de Chimie a subi en 1927 une légère augmentation: de 888 au 31 décembre 1926 il a passé au 31 décembre 1927 à 898, dont 3 membres honoraires, 762 membres ordinaires et 133 membres extraordinaires. Nous avons reçu 46 nouveaux membres; 7 sont décédés et 29 ont donné leur démission ou ont été radiés.

Le vol. X des *Helvetica Chimica Acta* comprend 105 travaux et compte 980 pages. Les frais d'impression de ce volume se sont élevés à frs. 22,165.85; la réimpression de 200 exemplaires de chacun des vol. I et II a coûté frs. 525.80 et l'achat de 75 exemplaires du vol. VII frs. 1539.25.

La société a reçu les dons suivants:

Frs. 1000.— de Mademoiselle *Guehm* à Zurich (déjà mentionné dans notre dernier rapport).

Frs. 2500.— du Département fédéral de l'Intérieur.

Frs. 2500.— de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle.

Frs. 500.— de la Société suisse pour l'Industrie chimique.

Nous présentons à ces donateurs l'expression de notre vive reconnaissance.

Notre Société a tenu deux séances scientifiques: la première le 1er avril à Territet, en commun avec la Société suisse pour l'Industrie chimique; la seconde à Bâle, les 2 et 3 septembre, à l'occasion de la session de la Société helvétique des Sciences naturelles.

Le Comité est resté composé de MM. *H. Rivier* (Neuchâtel), président; *W. D. 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. *Otto Billeter*, décédé le 3 décembre 1927. Le défunt, qui professa la chimie à l'Académie, puis à l'Université de Neuchâtel pendant 50 ans, de 1875 à 1925, fut un des fondateurs de notre Société, qui l'avait nommé membre honoraire en 1925. Les autres membres décédés pendant l'année sont MM. Dr. *Al. Dahm* (Riehen), Dr. *F. Meier* (la Tour-de-Peilz), Prof. Dr. *Angelo Milano* (Reggio Calabria), Prof. *A. W. Smith*, Cleveland (U.S.A.), *Alfred Schmid*, chimiste cantonal (Frauenfeld), Dr. *E. Greppin* (Bâle).

La Société suisse de Chimie a décerné une récompense de frs. 200.— avec plaquette à M. le Dr. *H. Goldstein*, pour ses travaux sur les matières colorantes azoxiniques et carbaziniques. Elle a remis par l'intermédiaire de M. le Prof. *Karrer* une adresse à M. le Prof. *Bamberger* à l'occasion de son 70<sup>me</sup> anniversaire, le 19 juillet. Elle a été représentée par son président aux fêtes du centenaire de Berthelot à Paris (23—26 octobre) et au jubilé de 70 ans de M. le Prof. *Amé Pictet* à Genève, le 26 novembre, où une adresse lui a été remise.

Trois plis cachetés ont été déposés pendant l'année par MM. *L. Givaudan et Cie.* à Genève et un par M. le Prof. *L. Ruzicka* à Utrecht.

Neuchâtel, 25 février 1928.

Pour le Comité de la Société suisse de Chimie.

Le président:

*H. Rivier.*

## Über den Angriff von Baumwolle durch Mineralöle bei höherer Temperatur

von Hans Stäger.

(1. III. 28.)

In den Hochspannungs-Öltransformatoren werden in grossen Mengen Celluloseprodukte zur Isolation und zur Abstützung der Wicklungen verwendet, und zwar kommen diese in Form von Gespinnsten und Geweben aus Baumwolle und als papierartige Fabrikate, wie Isolierpapier, Presspan, Hartpapier vor. Für die Elektrizitätswirtschaft ist es von grösster Bedeutung, die Isolation so lange als irgend wie möglich in gutem, betriebs sicherem Zustand zu erhalten. Daher ist es erforderlich, die Reaktionen und Vorgänge genau zu studieren, die sich abspielen können zwischen Mineralöl, in dem der ganze Transformatorenkörper sich befindet und den oben erwähnten Celluloseprodukten. Die heute nach den Vorschriften der verschiedenen elektrotechnischen Verbände zulässige Höchstarbeitstemperatur für Transformatoren ist 95° C. Da die Mineralöle nur mehr oder weniger beständig sind gegen Sauerstoff bei erhöhter Temperatur, so können sich die verschiedensten gegenseitigen Reaktionen abspielen. Der Oxydation von Mineralöl und der Untersuchung der dabei sich bildenden Reaktionsprodukte wurde in letzter Zeit infolge zunehmender Bedeutung dieser Erscheinungen sowohl für Isolier- als auch für Schmieröle grössere Aufmerksamkeit geschenkt. In dieser Zeitschrift wurde früher über ähnliche Untersuchungen berichtet<sup>1)</sup>.

Für den Angriff und die schliessliche Zerstörung der Baumwolle wurde vom Verfasser das Hauptgewicht auf den Autoxydationsvorgang und seine Zwischenprodukte gelegt. Von anderer Seite wurden einzelne Reaktionsprodukte als besondere Schädlinge hervorgehoben, so vor allem die sich bildenden organischen Säuren. Dass es sich bei der Oxydation von Mineralölen um einen Autoxydationsvorgang handelt, ist inzwischen von verschiedenen Forschern bestätigt worden. So haben *R. T. Haslam* und *Per K. Frölich*<sup>2)</sup> folgenden Reaktionsverlauf festgestellt: Kohlenwasserstoff — Alkohol — Aldehyde und Ketone — Naphten- und Fettsäuren einerseits, andererseits Asphaltprodukte (Schlamm bildung durch Kondensation und Polymerisation). Sie konnten durch Zusatz gewisser Inhibitoren oder Antioxygene die Oxydation

<sup>1)</sup> *Stäger*, *Helv.* **6**, 62 (1923).

<sup>2)</sup> *Ind. engin. Chem.* **19**, 292 (1927).

verhindern. So fanden sie Verbindungen vom Typus des Diphenylamins als negative Katalysatoren gegenüber dem positiven Kupfer. In weiterer Verfolgung dieses Gedankenganges haben dann *Brian Mead* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> den Temperaturkoeffizienten für die Sauerstoffaufnahme bestimmt und festgestellt, dass die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauches eine geradlinige Funktion der Zeit ist. Um die Wirkung von Antioxydantien bei der Schlamm- und Schmutzbildung zu erforschen, wurden Transformatorenöle in offenen Gefässen an der Luft erhitzt unter Zusatz von 177 verschiedenen Substanzen. Von diesen hemmten 48 die Oxydation, während die andern nur geringe Wirkung ausübten. Die stärkste Hemmung übten aus Schwefel, Nitrokresol und Nitrobenzol. Auch *Butkow* hat über Versuche in dieser Richtung Mitteilungen gemacht<sup>2)</sup>. Er hat festgestellt, dass  $\beta$ -Naphthol, Anthracen und  $\beta$ -Naphthylamin sehr starke antioxydierende Wirkung ausüben. Er konnte sogar bei der Druckoxydation durch Zusatz von Naphthylamin die Oxydation zurückdrängen.

In dieser Arbeit werden Versuche besprochen, die Aufschluss darüber geben sollen, welche Reaktionsprodukte, die bei der Autoxydation entstehen, für die Isolation im Transformator speziell gefährlich sind. Von uns wurden früher, wie erwähnt, die Zwischenreaktionsprodukte wie labile Moloxyde, oder Lösungen von Sauerstoff in Öl und Aktivierung desselben als Ursache der Zerstörung von Baumwolle angesehen. Die Meinungen über diese Frage gehen heute noch weit auseinander, wie aus den langwierigen Diskussionen über Prüfmethode hervorgeht. Eine Gruppe von Forschern spricht die grösste Wichtigkeit den schlammartigen Reaktionsprodukten zu und glaubt damit das Problem zu lösen. Eine andere Gruppe legt grösseren Wert auf die sauren Reaktionsprodukte und behauptet durch Bestimmung der Säurezahl ein direktes Mass für die Zerstörung der Baumwolle zu haben. So schreibt z. B. *R. Schlöpfer*<sup>3)</sup>, dass die Festigkeit der Baumwolle in seinen Versuchen überall dort Einbusse erlitten habe, wo sie von heissem, saurem Öl umgeben war. Er gibt Fälle an, bei denen die Abnahme der Zerreiissfestigkeit von Baumwolle mit der Säurezahl parallel ging. Für rasch sauer werdende Öle gibt er allerdings zu, dass dort die Peroxyde die Hauptrolle spielen.

Eine Auffassung, die der unsern entspricht, ist diejenige von *Evers*<sup>4)</sup>. Er bringt noch ein weiteres sehr wichtiges Moment in die Diskussion, nämlich die Rolle der Oberflächen und Kapillaren. Er kommt zu folgender Anschauung. Bei dem selektiven Adsorptionsvermögen, das die meisten oberflächenreichen Substanzen auszeichnet, wird sich aus dem Öl zuerst der hochmolekulare Anteil in gequollener, solvatisierter

<sup>1)</sup> Ind. engin. Chem. **19**, 1240 (1927).

<sup>2)</sup> Erdöl und Teer **3**, 267, 551 (1927).

<sup>3)</sup> Diss. Eidg. techn. Hochschule 1925.

<sup>4)</sup> Z. angew. Ch. **38**, 659 (1925).



Form in den Kapillaren niederschlagen. In diesen letzteren haben wir natürlich einen erhöhten Flüssigkeitsdruck. Das Öl wird in den Kapillaren schliesslich zu einer gesättigten Sauerstofflösung, sobald genügend Zeit verstrichen ist, dass der Sauerstoff hineindiffundieren konnte. Als weitere Komponente in diesem komplexen System haben wir noch das Wasser (Reaktionswasser oder Feuchtigkeit) und seine Rolle zu berücksichtigen. Unter solchen Verhältnissen können natürlich chemische Reaktionen anders und schneller verlaufen, als wir es sonst gewöhnt sind. Daraus geht hervor, dass wir den Boden der reinen Säurewirkungstheorie verlassen müssen. Die Bemerkung von *Schlöpfer*, dass bei gewissen Transformatoren die Isolation der oberen Wicklungen stärker angegriffen gewesen sei als unten, hat mit der Säurewirkung nichts zu tun, sondern hängt eben damit zusammen, dass der Sauerstoff oben eintritt und als konzentrierte Lösung auf seinem Wege am raschesten auf die oberen Wicklungen trifft. Dort kann der Angriff einsetzen und dann geht es sehr langsam weiter, bis durch reine Diffusion die unteren Wicklungen erreicht werden. Durch Wärmezirkulation wird dieser Vorgang allerdings wesentlich unterstützt.

Dass die Säurezahl zur Bestimmung der Angriffsfähigkeit eines Öles gegenüber Baumwolle nicht genügt, geht auch schon daraus hervor, dass die Säurebildung kein kontinuierlicher Vorgang ist, wie von uns früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>. Im weitem kommt noch hinzu, dass die Säurezahl nichts aussagt über die Natur und Art der Säuren. Die Reaktionsfähigkeit ist aber davon in hohem Masse abhängig.

Über den Angriff von Baumwolle durch organische Säuren bei 105° haben in letzter Zeit *Ristenpart* und *Petzold*<sup>2)</sup> Versuche veröffentlicht. Um der Baumwolle einen Seidenglanz zu geben, wird sie in neuester Zeit durch ein Säurebad hindurchgeführt. Die erwähnten Autoren konnten nun feststellen, dass Essigsäure in der Beziehung die geringste Einwirkung hat, Milchsäure und Ameisensäure wirken stärker, Weinsäure am stärksten. Die Einwirkung ist am Anfang der Behandlung am grössten, da durch das Verdampfen des Wassers die Krystallitlagerung gestört wird. Nach einiger Zeit erholt sich aber die Faser wieder. Viel gefährlicher als der Angriff durch Säuren ist eine unsachgemässe Trocknung der Faser.

Bei der Zerstörung der Baumwollisolation entstehen Oxy- und Hydrocellulose. Wir haben früher die Abbauprodukte durch die Kupferzahl bestimmt. Diese gibt aber keinen Anhaltspunkt darüber, wieviel die beiden Reaktionsprodukte gegenseitig ausmachen. Mit der Methode von *Schwalbe* und *Becker*<sup>3)</sup> ist es aber möglich, durch Titration die gebildete Oxycellulose quantitativ zu bestimmen, da in dieser Karboxylgruppen vorhanden sind. 1 cm<sup>3</sup> der vorgeschriebenen Lösung entspricht 0,00045 g COOH, bei 1 g Einwage entspricht das 0,045%.

<sup>1)</sup> *Stäger* und *Bohnenblust*, Bulletin des S. E. V. **15**, 45 (1924).

<sup>2)</sup> Leipziger Monatshefte für Textilindustrie **42**, 389 (1927).    <sup>3)</sup> B. **54**, 545 (1921).

### Experimenteller Teil.

Für unsere Versuche wurde verwendet ein Transformatorenöl mit Naphtenbasis und folgenden Eigenschaften:

Spez. Gewicht bei 20° C . . . . .	0,880
Flammpunkt i. o. Tiegel . . . . .	150° C
Brennpunkt . . . . .	189° C
Viskosität bei 20° C . . . . .	5,2° E
50° C . . . . .	1,86° E
70° C . . . . .	1,43° E
Stockpunkt . . . . .	-45° C
Verhalten bei der Alterungsprobe:	
Säurezahl im Anlieferungszustand . . . . .	0,07
Säurezahl nach 2 Wochen im Kupfergefäß bei 112° C . . . . .	0,23
Schlammgehalt nach 2 Wochen . . . . .	Spuren
Reduktion der Baumwollfestigkeit nach 2 Wochen . . . . .	11%

Es wurden je 500 cm<sup>3</sup> davon in Gläsern von ca. 7 cm lichter Weite eingefüllt und im Thermostaten auf 110° C während 4 Wochen erhitzt. Dem Mineralöl wurden verschiedene organische Säuren zugesetzt, und zwar in je zwei Konzentrationen 0,2-n. und 0,1-n. In Tabelle 1 sind die bezüglichen Angaben enthalten. Es wurden sowohl gewöhnliche Fettsäuren, als Oxysäuren und ungesättigte Säuren (wie letztere z. B. in gewissen Isolierlacken vorkommen) verwendet. Zum Vergleich wurde in derselben Apparatur eine Probe reines Transformatorenöl, ohne Zusatz, unter gleichen Bedingungen behandelt. Engler hat früher seine Autoxydationsarbeiten mit Terpentinöl durchgeführt, da dies ein speziell gut geeignetes Öl ist. Wir haben daher auch eine Probe reines Terpentinöl behandelt und eine weitere Probe Transformatorenöl mit einem 10-proz. Zusatz von Terpentinöl.

Tabelle 1.

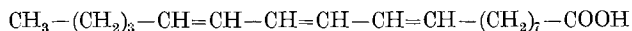
Nr.	Versuchsöle	Formeln der zugesetzten Säuren	Molekulargewicht	Konz. norm.
1	Transformatorenöl A rein	—	—	rein
2	do. + Essigsäure . . .	CH <sub>3</sub> · COOH	60,0	0,2
3	do. „ . . .	—	—	0,01
4	do. + Propionsäure . .	CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> · COOH	74,1	0,2
5	do. „ . . .	—	—	0,01
6	do. + Milchsäure . . .	CH <sub>3</sub> · CH(OH) · COOH	90,1	0,2
7	do. „ . . .	—	—	0,01
8	do. + Ölsäure . . . . .	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH	282,3	0,2
9	do. „ . . . .	—	—	0,01
10	do. Eläostearinsäure .	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH=CH—CH HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH=CH—CH	266,3	0,2
11	do. „ . . .	—	—	0,01
12	do. +10% Terpentinöl	—	—	10%
13	Terpentinöl rein . . . .	—	—	rein

Das von uns verwendete Terpentinöl zeigte folgende analytische Werte:

Spez. Gewicht bei 20° C . . . . .	0,871
Siedegrenzen . . . . .	153—183° C
Herzfraktion (158—162° C) . . . . .	85%
Brechungsindex . . . . .	1,473
Bromzahl . . . . .	2,26
Optisches Drehungsvermögen: $\alpha_{[D]}$ . . . . .	—28,6°

Es handelt sich dementsprechend um ein Öl französischer Herkunft.

Zur Lackfabrikation werden als trocknende Öle hauptsächlich Leinöl und Holzöl verwendet. Als ungesättigte Säuren, die in diesen vorkommen, haben wir Ölsäure verwendet. Im Holzöl ist als spezielle Säure die  $\alpha$ -Eläostearinsäure enthalten, die nach den neuesten Untersuchungen von Böeseken und Ravenswaay<sup>1)</sup> und H. P. Kaufmann<sup>2)</sup> als dreifach ungesättigte Säure folgender Formel



zu betrachten ist. Die  $\alpha$ -Eläostearinsäure geht bei Belichtung in die  $\beta$ -Form über. Für die Darstellung für unsere Zwecke haben wir nach folgender Vorschrift gearbeitet: 50 g Holzöl werden mit 1600 cm<sup>3</sup> 0,25-n. alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift und nachher in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt. Es wird mit reiner konz. Salzsäure angesäuert und die ausgefallene Eläostearinsäure abgenutscht. Der Niederschlag wird mit reinem 95-proz. Alkohol gelöst, auf 0° gekühlt, mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzt, worauf sich die Eläostearinsäure in weissen Krystallen abscheidet. Nach dem Abnutschen wird sie im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Säure liegt bei 48°.

In die so präparierten Versuchsgläser wurden je 3 Glasstäbe, die mit Baumwollgarn 90,2 bewickelt waren, eingestellt. Die Ungleichmässigkeit des Garnes betrug ca. 10%. Daneben wurden an Glashaltern lose eingehängt je 3 Flotten desselben Garnes. Nach 1, 2 und 4 Wochen wurde je 1 Glasstab zur Bestimmung der Abnahme der Zerreiissfestigkeit der Baumwolle und je 1 Flotte zur Bestimmung der Kupferzahl entnommen. Nach 4-wöchentlicher Versuchsdauer wurde im Öl eine Schlammbestimmung durchgeführt und eine Baumwollprobe titriert zur Bestimmung der Oxycellulose. Mit den Baumwollproben wurde je 1 Ölprobe entnommen und die Säurezahl bestimmt. In Tabelle 2 sind die so ermittelten Werte zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die Veränderung der Säurezahl und die Abnahme der Zerreiissfestigkeit während des Versuches. Nach 4 Wochen sind auch die Werte für den Schlammgehalt in Öl durch kleine Kreise eingezeichnet und mit der zugehörigen Nummer versehen. Fig. 2 enthält den Vergleich der Säurezahl mit der Kupferzahl. Die Werte für die Oxycellulose sind nach 4 Wochen ebenfalls eingetragen.

<sup>1)</sup> R. 44, 241 (1923).

<sup>2)</sup> B. 59, 1390 (1926).

Es lassen sich aus diesen Versuchen folgende Ergebnisse und Folgerungen ableiten: Die Behauptung, dass der Angriff der Baumwolle und damit die Zerstörung der Isolation im Transformator durch die

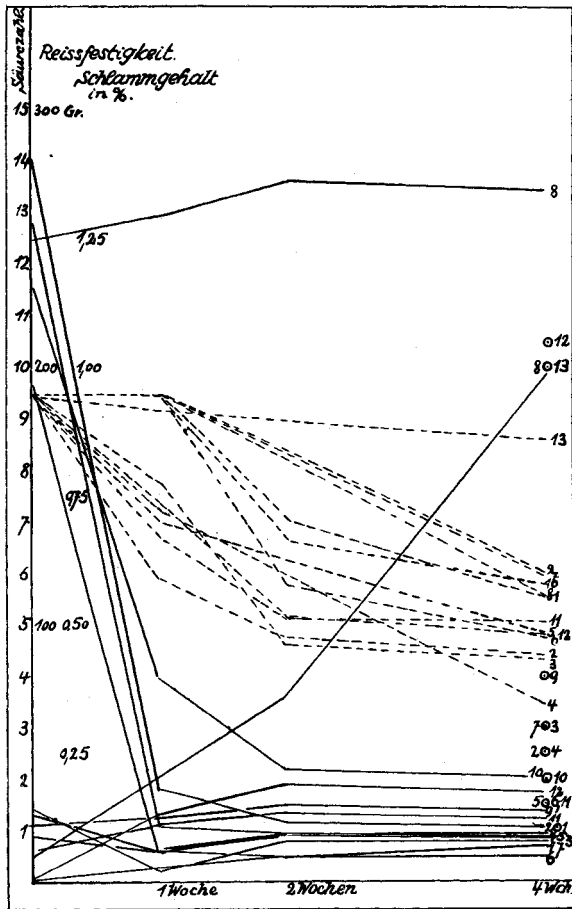


Fig. 1.

bei der Oxydation von Transformatorenöl entstehenden Säuren verursacht werde, ist nicht richtig. An Hand der Fig. 3, die einige Spezialfälle enthält, lässt sich das einwandfrei zeigen. Terpentinöl, ein ausgesprochen autoxydativer Stoff, der bei der Oxydation an der Luft viel Säure bildet (Säurezahl 9,94 nach 4 Wochen) greift die Baumwolle praktisch gar nicht an. Die Reduktion der Zerreißfestigkeit ist trotz der starken Versäuerung weitaus am geringsten; der Wert liegt innerhalb der Ungleichmässigkeit des verwendeten Baumwollfadens. Die Kupferzahl ist ebenfalls ziemlich niedrig. Oxycellulose ist überhaupt nicht gebildet worden; es liess sich nur 0,02% COOH nachweisen im Vergleich

**Tabelle 2.**

Nr.	Säurezahlen der Ölgemische			Säuregehalt nach 4 Wochen %	Mittlere Zerreißfestigkeit			Kupferzahlen der Baumwolle			Gehalt an Oxy-cellulose % COOH		
	angel.	1 Woche	2 Wochen		4 Wochen	angel.	1 Woche	2 Wochen	4 Wochen	1 Woche		2 Wochen	4 Wochen
1	0,06	0,28	0,40	0,67	189	189	141	111	1,24	1,43	3,78	0,21	
2	13,99	1,79	1,12	1,00	—	118	95	88	1,92	2,56	2,92	0,29	
3	1,29	0,56	0,84	0,81	—	155	92	86	1,19	3,00	3,57	0,28	
4	12,75	1,06	0,91	0,90	—	126	120	69	1,22	3,02	3,48	0,33	
5	0,85	0,57	0,89	0,91	—	144	125	107	1,00	2,38	2,85	0,22	
6	9,66	0,62	0,47	0,47	—	189	117	95	1,28	1,88	2,53	0,25	
7	1,41	0,24	0,73	0,74	—	189	166	120	1,15	2,3	3,01	0,18	
8	12,43	12,90	13,60	13,40	—	189	163	113	1,65	1,98	3,92	0,28	
9	1,12	1,20	1,46	1,53	—	189	166	120	0,78	3,06	3,74	0,22	
10	11,5	3,93	2,13	2,02	—	189	134	117	0,89	2,2	3,58	0,14	
11	0,60	1,10	1,29	1,41	—	134	103	101	1,11	2,44	4,68	0,15	
12	0,11	1,29	1,85	1,70	—	147	103	97	1,01	2,15	4,73	0,21	
13	0,51	2,0	3,59	9,94	—	183	179	173	1,47	1,82	2,54	0,02	
Cellulosezahl 0,23													
Baumwolle angeliefert 0,01													

zu reiner Baumwolle, die bei einer blinden Probe 0,01% ergeben hat. Auch die Probe, die Ölsäure enthält und eine Säurezahl von 13 aufweist nach 4-wöchentlicher Oxydation (schon am Anfange des Versuches hat diese 12,4 betragen) zeigt ähnliches Verhalten. Trotz der höchsten Säurezahl der ganzen Versuchsreihe ist die Abnahme der Baumwollfestigkeit nicht grösser als beim reinen Transformatoröl, was deutlich darauf hinweist, dass es sich nicht um einen Säureangriff der Baumwolle handeln kann. Durch den Säurezusatz hat eine etwas erhöhte Hydrolyse stattgefunden (siehe Kupferzahl). Auch ist ein geringer Anstieg des Oxycellulosegehaltes festzustellen. Sehr interessant ist auch die Probe Mineralöl mit einem Zusatz von 10% Terpentinöl. Durch das letztere wird die Verschlämzung wesentlich gefördert. Die Schlamm- bildung ist in diesem Falle weitaus am grössten. Die Abnahme der Baumwollfestigkeit ist nicht übermässig gross. Die Kupferzahl ist

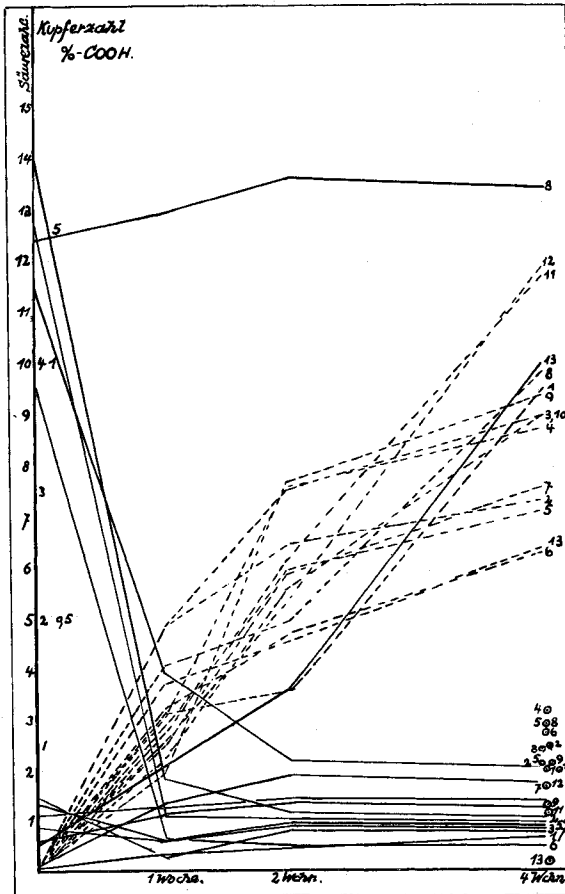


Fig. 2.

wohl ziemlich hoch, während der Oxycellulosegehalt gleich ist wie bei reinem Mineralöl. Obschon durch den Terpentinzusatz die Versäuerung und die Verschlammung des Mineralöles in starkem Masse gefördert wird, findet doch keine übermässig grosse Zerstörung der Baumwolle statt, ausschlaggebend ist eben auch in diesem Falle trotz der forcierten Oxydation das Mineralöl. Die leichtflüchtigen niederen Fettsäuren vermögen wohl im Anfang eine etwas stärkere Zerstörung der Baumwolle zu bewirken, trotzdem infolge ihrer Leichtflüchtigkeit die Säurezahl rasch zurückgeht.

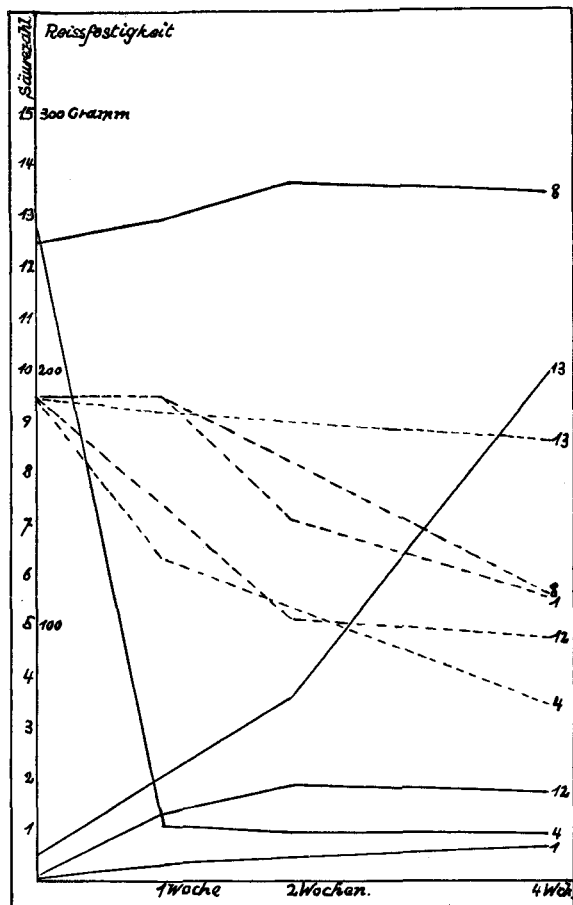


Fig. 3.

Die von uns früher aufgestellte Behauptung, die durch die Arbeiten von Evers noch ergänzt worden ist, findet durch diese Versuche eine weitere experimentelle Bestätigung. Die Zerstörung der Isolation im Öltransformator ist kein sog. Säurefrass und kann durch die Säurezahl

nicht erfasst werden. Es ist daher absolut unzulässig, durch Ermittlung der Säurezahl Rückschlüsse zu ziehen auf den Zustand der Isolation oder Voraussagen zu machen über das zukünftige Verhalten des Öles beim Weiterbetrieb des Transformators.

Für die experimentelle Unterstützung habe ich Hrn. Dr. *Harder* bestens zu danken.

Baden, Organ. Labor. der A.-G. Brown, Boveri.

## Über die elektrometrische Titration von Phenolen in alkoholischer Lösung

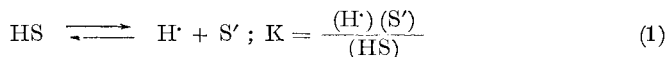
von **W. D. Treadwell** und **Gerold Schwarzenbach**.

(12. III. 28.)

Aus dem Verlauf der Titrationskurve einer schwachen Säure, die mit der Wasserstoffelektrode als Indikator aufgenommen worden ist, lässt sich neben dem stöchiometrischen Endpunkt der Titration sehr oft auch noch die Dissoziationskonstante der neutralisierten Säure auf wenige Zehntel  $p_H$ -genau entnehmen. Auf diese Weise kann die Titrationskurve bei der Identifizierung einer Säure wertvolle Dienste leisten.

Bei vielen sehr schwachen organischen Säuren versagt indessen die Titration in der wässrigen Lösung infolge zu weitgehender Hydrolyse oder es steht die geringe Löslichkeit der Säure in Wasser hindernd im Weg, so dass man genötigt ist, die Titration in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Es hat sich daher auch der Analytiker mit der Frage zu beschäftigen, in welcher Weise die Gleichgewichtskonstante einer schwachen Säure (oder Base) durch den Übergang zu alkoholischem Lösungsmittel beeinflusst wird.

Wir betrachten zu dem Zweck zunächst das Verhalten einer schwachen einwertigen Säure HS in wässriger Lösung, deren Dissoziation wir in der einfachsten Form schreiben, nämlich:



Hierin bedeutet (H') die Konzentration des Wasserstoffions, (S') die Konzentration des Anions der Säure, welche wir der Konzentration ihres Salzes gleichsetzen. (HS) endlich ist die Konzentration der undissoziierten Säure. Mit Rücksicht auf die Bedürfnisse des Praktikers seien alle Konzentrationen in Molen pro Liter gegeben. Wir sind uns dabei bewusst, dass die Gleichung (1) nur näherungsweise gilt. Um sie streng richtig zu machen, müssten an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer treten, d. h. die Konzentrationen multipliziert mit den zugehörigen Aktivitätskoeffizienten. Dabei kommt es uns nicht so sehr auf die absolute Grösse dieser Koeffizienten an,



als darauf, dass der elektrometrische Vergleich verschiedener Aciditäten in Lösungen mit möglichst demselben Aktivitätskoeffizienten erfolgt.

In der verdünnten Lösung eines starken Elektrolyten hängt nach der *Debye-Hückel*'schen Theorie die Aktivität irgend eines Ions von der Gesamtzahl der vorhandenen Ionen und deren Ladung ab, da der Aktivitätskoeffizient durch die gegenseitige elektrische Beeinflussung der sämtlichen vorhandenen Ionen zustande kommt.

Orientieren wir uns zunächst über die Veränderlichkeit des Aktivitätskoeffizienten einer hochverdünnten ein-einwertigen Lösung eines starken Elektrolyten. Nach *Debye-Hückel* ist der Aktivitätskoeffizient  $f$  irgend einer Ionensorte der Lösung bestimmt durch die totale Konzentration  $C$  derselben ( $C$  in Molen pro Liter) nach folgender Gleichung:

$$\log f = - 0,354 \sqrt{2C} \quad (2)$$

die für die Temperatur von  $25^\circ \text{C}$  gilt. Der Faktor 2 unter der Wurzel rührt davon her, dass das gelöste Salz in 2 einwertige Ionen gespalten ist.

In der verdünnten Lösung einer schwachen Säure, die teilweise neutralisiert ist, treten nun die wenigen Wasserstoffionen ihrer Menge nach ganz zurück gegenüber den Ionen des vorhandenen Salzes. Diese letzteren sind daher gemäss der Gleichung (2) praktisch allein bestimmend für den Aktivitätskoeffizienten der vorhandenen Wasserstoffionen.

Betrachtet man z. B. die Neutralisation einer schwachen, einwertigen 0,1-n. Säure mit 0,1-n. Alkalilauge, so findet man mit Hilfe von Gleichung (2), dass nach hälftiger Neutralisation, also von dem Punkt an, wo die Konzentration des Salzes in der Lösung 0,05-n. erreicht und  $(\text{HS})/(\text{S}') = 1$  ist, bis zu dem Punkt, wo  $(\text{HS})/(\text{S}')$  auf 0,1 herabgesunken ist, sich der Aktivitätskoeffizient  $f$  nur von 0,772 bis 0,707 bewegt. In 0,01-n. Salzlösung betragen die entsprechenden Koeffizienten  $f$  0,922 bei hälftiger und 0,891 bei  $\frac{9}{10}$  Neutralisation der Säure.

Auf der Titrationskurve lässt sich somit ein grösserer Bereich abgrenzen, in welchem wir mit einem *praktisch konstanten Aktivitätskoeffizienten  $f$  der Ionen rechnen dürfen*. In diesem Bereich gilt dann für die Platin-Wasserstoffsonde mit sehr guter Näherung die *Nernst*'sche Potentialformel:

$$E \text{ (in Millivolt)} = 58 \log \frac{(\text{H}^+)_1}{(\text{H}^+)_2} \quad (3)$$

*Ebenso gut darf man den Aktivitätskoeffizienten der undissoziierten Säure HS in dem erwähnten Titrationsbereich als praktisch konstant ansehen*. Zum mindesten für nichtflüchtige schwache Säuren wird man mit Rücksicht auf das normale kryoskopische Verhalten dieser Stoffe den

Aktivitätskoeffizienten  $f = 1$  setzen können. Aus Gleichung (1) und (2) folgt:

$$\Delta E = 58 \log \frac{(HS_1)}{(S'_1)} \frac{(S'_2)}{(HS_2)} \quad (4)$$

eine Beziehung, die gute Dienste leistet bei der Prüfung einer acidimetrischen Titrationskurve auf das konzentrationsrichtige Ansprechen der Elektroden<sup>1)</sup>. Auch im Verlauf der Neutralisation von mehrwertigen schwachen Säuren in verdünnter Lösung lassen sich grössere Gebiete der Titrationskurve bestimmen, in welchen der Aktivitätskoeffizient der Ionen und der undissoziierten Säure im Vergleich zur Konzentration der Wasserstoffionen als konstant angesehen werden können.

Wenn daher in dem erwähnten Gebiet der Titrationskurve an irgend einem Punkt die Wasserstoffionenkonzentration ( $H$ ) neben dem Wert von  $(HS)/(S')$  bekannt sind, so erhält man daraus mit Gleichung (1) die Konstante  $K$  der Säure. Und mit Verwendung der üblichen Bezeichnungen:

$$p_H = -\log(H); p_K = -\log K; p_K = p_H + \log \frac{(HS)}{(S')} \quad (5)$$

In einer schwachsauern, verdünnten Lösung wird die Wasserstoffzahl  $p_H$  am besten durch eine Potentialmessung gegen eine Pufferlösung von bekannter Acidität  $p_H^0$  und *gleichem Salzgehalt wie die zu prüfende Lösung*, bestimmt. Die Übereinstimmung im Salzgehalt der beiden Lösungen gewährleistet dann ihre Übereinstimmung im Aktivitätskoeffizienten der vorhandenen Ionen.

Bedeutet  $E$  die gefundene Potentialdifferenz in Millivolt, wobei  $E$  positiv gerechnet werden soll, wenn die Elektrode des Vergleichspuffers mit der bekannten Wasserstoffzahl  $p_H^0$  den positiven Pol der Kette darstellt, so findet man zunächst für die gesuchte Wasserstoffzahl  $p_X$  aus Gleichung (3) und (5)

$$p_X = p_H^0 + \frac{E}{58} \quad (6)$$

und ferner für den Wasserstoffwert  $p_K$  der Dissoziationskonstanten  $K$  der Säure

$$p_K = p_H^0 + \frac{E}{58} + \log \frac{(HS)}{(S')} \quad (7)$$

Es scheint uns nun wichtig, darauf hinzuweisen, dass es für die praktischen Bedürfnisse des Analytikers oft von Vorteil ist, *in der Titrationsflüssigkeit selbst einen Vergleichswert der Acidität festzulegen*, so dass die Aciditätswerte der Titrationskurve unabhängig vom Potential der Vergleichselektrode ermittelt werden können.

Wenn es sich um eine sehr schwache Säure handelt, so kann man zu Beginn der Titration der Lösung eine bestimmte Menge Salzsäure

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. *Treadwell und Weiss, Helv. 3, 433 (1920)*.

zusetzen, die dann allein die Acidität der Lösung bestimmt. Im Verlauf der Titration mit Alkalihydroxyd wird dann zuerst die Salzsäure quantitativ in Alkalichlorid übergeführt, worauf die Neutralisation der schwachen Säure erfolgt, so dass das Alkalichlorid der Lösung nur durch die Aktivität seiner Ionen die Acidität der gepufferten schwachen Säure beeinflusst. Dieser Effekt kann für praktische Bedürfnisse vernachlässigt werden, sofern das Alkalichlorid nur einen kleinen Bruchteil von der Salzmenge der gepufferten Säure ausmacht.

Bei genauen Titrationen kann sogar ein Punkt auf dem alkalischen Ende der Titrationskurve als Vergleichswert  $p_{\text{H}^+}^0$  für die Wasserstoffionenkonzentration herangezogen werden. Zu dem Zweck wählt man einen Kurvenpunkt, für den sich die Alkalität der Lösung aus dem vorhandenen Laugenüberschuss berechnen lässt. Bei Titrationen in ca. 0,1-normaler Lösung wählt man hierzu einen Punkt etwa von der Alkalität  $p_{\text{OH}^-} = 2$ . Mit Berücksichtigung des Ionenproduktes des Wassers  $(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ , respektive  $p_{\text{W}} = 14$  findet man den entsprechenden Wasserstoffwert  $p_{\text{H}^+}^0 = 14 - p_{\text{OH}^-}$  und dann weiter mit Gleichung (6) den Wasserstoffwert  $p_{\text{K}}$  der Säurekonstanten. Die Potentialdifferenz  $E$  vom Vergleichspunkt  $p_{\text{H}^+}^0$  im alkalischen Gebiet bis zu dem im sauern Gebiet gelegenen Punkt  $p_{\text{X}}$  der Puffermischung ist hier natürlich mit negativem Vorzeichen zu nehmen.

Im folgenden sollen Dissoziationskonstanten, welche in der eben beschriebenen Weise von einem Bezugspunkt im sauern Gebiet bestimmt worden sind als „von oben bestimmt“ und solche, die von einem Bezugspunkt im alkalischen Gebiet aus bestimmt worden sind als „von unten bestimmt“ bezeichnet werden.

Es dürfte ohne weiteres klar sein, dass sich die obigen Betrachtungen auch auf die umgekehrten Titrationen, nämlich die Verdrängungskurven anwenden lassen.

### Wirkung von Alkohol als Lösungsmittel.

Der sukzessive Ersatz des Wassers in dem Puffergemisch einer schwachen Säure oder Base durch Alkohol bedingt nach den Untersuchungen von *L. Michaelis* und *M. Mizutani*<sup>1)</sup> eine stetige Abnahme der Wasserstoffionenaktivität bei den sauern Puffern und der Hydroxylaktivität bei den alkalischen Puffern. Ein nahezu paralleler Verlauf der Änderung zeigt sich z. B. bei den folgenden Säuren: Salicylsäure, Milchsäure, Benzoesäure, Essigsäure, den Mono-amino-benzoesäuren, und der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure. Etwas flacher verläuft die Änderung bei der zweiten und noch mehr bei der dritten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure.

Die mit der Wasserstoffelektrode in den hälftig neutralisierten Gemischen beobachteten Aktivitäten nehmen von der wässrigen Lösung

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **116**, 135 und 350 (1925); **118**, 318 (1926).

bis zur 90-proz. alkoholischen Lösung zum Teil um mehr als 2 Zehnerpotenzen ab, und zwar in Puffergemischen, die meist nur etwa 0,01-molar sind.

Andererseits zeigt dann wieder die Mehrzahl der Basen ein analoges Verhalten. Bei diesen Elektrolyten erfährt die Hydroxylionenkonzentration der hälftig neutralisierten Puffergemische mit steigendem Alkoholgehalt der Lösung eine stetige Abnahme, und zwar von ganz ähnlichen Beträgen, wie sie für die Acidität der sauern Gemische beobachtet wurde. Die Gleichförmigkeit des Effektes ist auffallend und scheint darauf hinzuweisen, dass die elektrischen Ionenkräfte bei der Erscheinung eine wichtige Rolle spielen. Dafür spricht auch der Umstand, dass sich der Effekt verstärkt mit steigender Konzentration des Puffergemisches.

Falls sich die Wirkung des Alkohols lediglich auf eine Verminderung der Aktivität der bereits in wässriger Lösung vorhandenen Ionen beschränken würde, so müssten sich nach Überschlagsrechnungen mit Hilfe der *Debye-Hückel'schen* Theorie wesentlich kleinere Effekte ergeben, als sie tatsächlich beobachtet werden.

In dem Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten, Gleichung (2), enthält der konstante Faktor den Wert von  $(1/D)^{3/2}$ , wo D die dielektrische Konstante des Lösungsmittels bedeutet. Der mittlere Aktivitätskoeffizient eines Ions würde sich demgemäss beim Übergang von wässriger zu alkoholischer Lösung nach folgender Gleichung ändern:

$$\log f_A = \log f_W \left( \frac{D_W}{D_A} \right)^{3/2} \quad (8)$$

Hierin bedeuten  $f_W$  und  $f_A$  die respektiven Aktivitätskoeffizienten in der wässrigen und alkoholischen Lösung. In der folgenden Tabelle sind, ausgehend von gegebenen Werten des Aktivitätskoeffizienten  $f_W$  der wässrigen Lösung, nach Gleichung (8) die Aktivitätskoeffizienten  $f_A$  der alkoholischen Lösungen berechnet.

Prozent Alkohol	$f_W = 0,5$ $f_A$	$f_W = 0,6$ $f_A$	$f_W = 0,7$ $f_A$	$f_W = 0,8$ $f_A$	$f_W = 0,9$ $f_A$	$f_W = 0,95$ $f_A$
100	0,0219	0,0576	0,141	0,292	0,560	0,758
90	0,037	0,092	0,197	0,352	0,610	0,790
80	0,074	0,147	0,262	0,433	0,675	0,826
70	0,102	0,205	0,331	0,500	0,722	0,856
60	0,168	0,269	0,400	0,564	0,763	0,880
50	0,224	0,333	0,465	0,620	0,800	0,900

In einer 0,1-m. Salzlösung ein-einwertiger Ionen ist nach Gleichung (2) in wässriger Lösung  $f_W = 0,70$ . Nach obiger Tabelle, welche die Gültigkeit von Gleichung (2) voraussetzt, würde durch den Übergang zu

90-proz. alkoholischer Lösung der Aktivitätskoeffizient auf  $f_A = 0,197$  vermindert werden, entsprechend einer Abnahme der Ionenaktivität von  $\log 0,70 - \log 0,197 = 0,551$  Zehnerpotenzen.

In 0,01-normalen Lösungen aber, wie sie von *Michaelis* und *Mizutani* meist angewandt wurden, würde die Aciditätsverminderung durch die Aktivität der Salzionen nur noch 0,185 Zehnerpotenzen ausmachen, während in Wirklichkeit etwa das 10-fache beobachtet wird.

Eine weitere Verminderung der Acidität muss eintreten, wenn der Alkohol die Aktivität der undissoziierten Säure vermindert, m. a. W., wenn diese sich in Alkohol besser löst als in Wasser. Dadurch müsste eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zugunsten der undissoziierten Säure eintreten.

Gemäss der Erfahrung, dass die Löslichkeit schwacher Elektrolyte in reinem Alkohol oft schon durch Spuren von Wasser eine weitgehende Änderung erfährt, ist anzunehmen, dass in den Gebieten der höchsten Alkoholkonzentrationen auch die Dissoziationskonstanten von gelösten schwachen Elektrolyten schroffe Änderungen durchlaufen können. Solche Fälle sind schon bei zahlreichen Indikatoren beobachtet worden<sup>1)</sup>. Erwähnt sei hier nur das Methylorange, dessen Säureempfindlichkeit von wässriger Lösung bis zu ca. 95-proz. Alkohol um mehr als das 100-fache abnimmt, um dann bis zur Lösung im absoluten Alkohol wieder um mehr als das 50-fache zuzunehmen.

Über den Betrag des Ionenproduktes  $(H^+)(OH^-)$  respektive  $(H^+)(C_2H_5O^-)$  in Wasser-Alkoholmischungen scheinen zum mindesten noch keine genauen potentiometrischen Beobachtungen vorzuliegen. *P. S. Danner* und *J. H. Hildebrand*<sup>2)</sup> finden aus ihren sorgfältigen Leitfähigkeitsmessungen in absolutem Alkohol  $(H^+)(C_2H_5O^-) = 10^{-15,54}$ , ein Resultat, das sie als obere Grenzwert auffassen. Daraus berechnen sie die Zahl der dissoziierten Mole Alkohol pro Mol des Lösungsmittels zu  $10^{-9}$ , während der entsprechende Wert für Wasser von Zimmer-temperatur  $1,8 \cdot 10^{-9}$  beträgt.

Wegen der mangelhaften Kenntnis des Ionenproduktes von Alkohol-Wassermischungen haftet daher allen potentiometrischen Aciditätsbestimmungen, die sich auf einen Vergleichspunkt im alkalischen Gebiet der Lösung stützen, eine weit grössere Unsicherheit an, als bei entsprechenden Bestimmungen in wässriger Lösung.

Setzt man in der absolut alkoholischen Lösung für das Ionenprodukt  $(C_2H_5O^-)(H^+) = 10^{-p_A}$ , ferner  $(C_2H_5O^-) = 10^{-p_{A'}}$  und wie üblich  $(H^+) = 10^{-p_H}$ , so gilt

$$\begin{aligned}
 p_A &= p_{A'} + p_H && \text{und nach Gl. (7)} \\
 p_H &= p_K - \frac{E}{58} - \log \frac{(HS)}{(S')} && \text{woraus folgt} \\
 p_A &= p_{A'} + p_K - \frac{E}{58} - \log \frac{(HS)}{(S')} && (9)
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Vergl. *I. M. Kolthoff*, Der Gebrauch von Farbenindikatoren.

<sup>2)</sup> *Am. Soc.* **44**, 2824 (1922).

In dieser Gleichung bedeutet  $E$  die Potentialdifferenz der Wasserstoffionen-Konzentrationskette zwischen dem Punkt  $p_H$  im sauern Gebiet und dem Punkt  $p_A$  im alkalischen Gebiet der betrachteten Titrationskurve. Nach der früher, bei Gleichung (7) gemachten Bemerkung ist der Absolutbetrag von  $E$  mit negativem Vorzeichen in Gleichung (9) einzusetzen, weil der Bezugspunkt  $p_A$  im alkalischen Gebiet liegt und somit dem negativen Pol der Konzentrationskette entspricht.

#### Apparatur und Arbeitsweise.

Die Titrationsen wurden in einem Reagenzglas von ca. 150 cm<sup>3</sup> ausgeführt, an welches am untern Ende zwei kleine Stützen angeschmolzen waren, die zur Einführung der Elektroden dienten. Eine platinirte Platinelektrode wurde als Potentialsonde für die Lösung verwendet. Wir liessen dieselbe im Gleichgewicht mit Wasserstoffgas arbeiten, wo keine depolarisierende Wirkung von der Lösung zu befürchten war. Zeigte die Lösung oxydierende Wirkung auf die Wasserstoffelektrode, welche die konzentrationsrichtige Einstellung der Potentiale beeinträchtigte, so wurde die Elektrode durch längeres Verweilen in einer verdünnten Ferro-Ferrichloridlösung oder einfach in der zu titrierenden Lösung aktiviert. Während der Titration wurde dann die Lösung durch einen lebhaften Stickstoffstrom gerührt. Es konnten auf diese Weise Titrationskurven erhalten werden, die nichts zu wünschen übrig liessen, indem sie die Relativänderung der Acidität im Verlauf der Titration mit einer für die vorliegende Untersuchung hinreichenden Genauigkeit anzeigten.

Als Vergleichspotential wurde die Kalomelektrode mit wässriger Lösung verwendet. Gute Dienste leistete auch eine Kalomelektrode mit alkoholischer Lithiumchloridlösung als Elektrolyt.

Für die Titrationsen wurde eine Mikrobürette von 5 cm<sup>3</sup> Fassungsraum verwendet, an der die Zwanzigstel-cm<sup>3</sup> noch abgelesen, die Hundertstel-cm<sup>3</sup> noch gut geschätzt werden konnten. Die Potentiale wurden durch Kompensation gemessen mit Verwendung eines hochempfindlichen *Edelmann*-Galvanometers von ca. 500 Ohm Widerstand.

Für die Untersuchung der Phenole wurden die reinsten käuflichen Muster der Firmen *Kahlbaum* und *Merck* verwendet. Die Kontrolle des Schmelzpunktes diente zur Prüfung auf Reinheit.

Die meisten der Poly-oxyanthrachinone verdanken wir dem grossen Entgegenkommen von Herrn Dr. *R. E. Schmidt* in Elberfeld. Es handelte sich durchweg um Präparate von hervorragender Reinheit. Das m-Mono-oxyanthrachinon verdanken wir der *Ciba* in Basel, die Chromazofarbstoffe erhielten wir von der *I. G. Deutscher Farbwerke* durch die Vermittlung der Färberei *Weidmann* in Thalwil. Für die Überlassung der Präparate möchten wir den Genannten unsern besten Dank aussprechen.

Wir lassen nun in tabellarischer Übersicht die charakteristischen Merkmale der Titrations- und die daraus berechenbaren Dissoziationskonstanten von Hydroxylgruppen folgen<sup>1)</sup>.

I. Titration der Phenole in absolutem Alkohol mit der Wasserstoffelektrode.

	Phenol	Brenz- catechin	Resorcin	Hydro- chinon
Titrationvolumen . . . . .	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>
Endpunkt bei Zusatz von 0,1-n. Natriumalkoholat .	—	11,30 cm <sup>3</sup>	9,50 cm <sup>3</sup>	—
Sollwert . . . . .	13,0 cm <sup>3</sup>	11,30 cm <sup>3</sup>	9,37 cm <sup>3</sup>	9,40 cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt beob. . . . .	—	104,0 <sup>o</sup>	111,0 <sup>o</sup>	171 <sup>o</sup>
Schmelzpunkt der Literatur	—	104,0 <sup>o</sup>	111,0 <sup>o</sup>	169–172 <sup>o</sup>
Dissoziationskonstante von unten gerechnet, wenn (H)·(OH) = 10 <sup>-16,4</sup> gesetzt wird:				
bei S'/HS = 1 . . . . .	(10 <sup>-12,8</sup> )	10 <sup>-12,0</sup>	(10 <sup>-12,3</sup> )	10 <sup>-12,6</sup>
bei S'/HS = 3 . . . . .	10 <sup>-12,7</sup>	10 <sup>-11,9</sup>	10 <sup>-12,2</sup>	10 <sup>-12,6</sup>
bei S'/HS = 7 . . . . .	10 <sup>-12,7</sup>	10 <sup>-11,9</sup>	10 <sup>-12,1</sup>	10 <sup>-12,4</sup>

In der absolut alkoholischen Lösung lassen sich die Phenole eben noch potentiometrisch titrieren.

Um bei den Titrationskurven wenigstens zu Vergleichswerten für die Dissoziationskonstanten zu gelangen, wurden für Phenol und Resorcin die Dissoziationskonstanten eingesetzt, welche *Michaelis* und *Mizutani*<sup>2)</sup> in 95-proz. Alkohol bestimmt haben, nämlich 10<sup>-12,8</sup> und 10<sup>-12,3</sup>. Mit Verwendung dieser Werte und je einem Vergleichspunkt im alkalischen Gebiet der Titrationskurven wurde sodann mit Gleichung (9) p<sub>A</sub> bestimmt zu 16,4. Mit Verwendung dieses Wertes und Vergleichspunkten im alkalischen Gebiet sind dann die übrigen Konstanten berechnet worden. Sie zeigen, dass die Acidität in der Reihe ortho-, meta-, para-Diphenol nur ganz unbedeutend abnimmt.

Durch die Einführung von Nitrogruppen in das Phenol verstärkt sich sein saurer Charakter so weit, dass sich die Nitrophenole in der alkoholischen Lösung bereits sehr genau potentiometrisch titrieren lassen.

Bei Verwendung der Platin-Wasserstoffelektrode wurde besonders beim m-Nitrophenol und dann auch bei der Pikrinsäure eine deutliche Depolarisation der Elektrode beobachtet, wodurch der erwartete Verlauf der Titrationskurve verzerrt wird. Beim m-Nitrophenol wurde

<sup>1)</sup> Für Einzelheiten muss auf die Diss. von *G. Schwarzenbach*, E. T. H. 1928 verwiesen werden.

<sup>2)</sup> l. c.

### Alkalimetrische Titration der Phenole mit Natriumäthylat.

1. Phenol.
2. Brenzcatechin.
3. Resorcin.
4. Hydrochinon.

Die strichpunktirten Linien geben den Sollwert der Endpunkte an, während die Wendepunkte der Kurve durch Doppelkreise angedeutet sind.

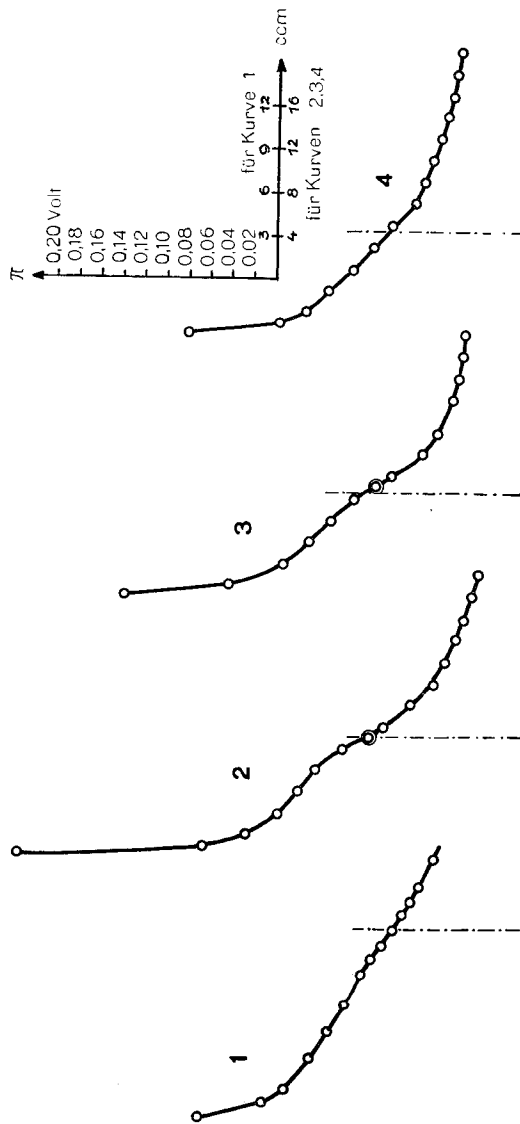


Fig. 1.



dadurch der Endpunkt der Titration etwas zu früh erhalten; immerhin war die Deformation der Kurve so beträchtlich, dass die Dissoziationskonstante nicht bestimmt werden konnte.

II. Titration der Nitrophenole in absolutem Alkohol mit der Wasserstoffelektrode.

	o-Nitrophenol	m-Nitrophenol	p-Nitrophenol	Pikrinsäure	2,4-Dinit. 1-naphtol
Titrationvolumen . . .	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>
Beobachteter Endpunkt bei Zusatz von 0,1-n. Natriumalkoholat . .	11,60 cm <sup>3</sup>	3,65 cm <sup>3</sup>	11,50 cm <sup>3</sup>	10,00 cm <sup>3</sup>	3,05 cm <sup>3</sup>
Sollwert . . . . .	11,70 cm <sup>3</sup>	3,87 cm <sup>3</sup>	11,50 cm <sup>3</sup>	10,10 cm <sup>3</sup>	3,13 cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt beob. . .	44,0°	96,0°	114,0°	122,0°	138,0°
Schmelzpunkt der Literatur . . . . .	44,3°	96,0°	114,0°	122,5°	138,0°
Dissoziationskonstante ber. von unten, wenn: (H) · (OH) = 10 <sup>-16,5</sup> und S'/HS = 1 . . . .	10 <sup>-10,7</sup>	—	10 <sup>-10,1</sup>	10 <sup>-5,7</sup>	10 <sup>-9,0</sup>
S'/HS = 3 . . . . .	10 <sup>-10,7</sup>	—	10 <sup>-10,1</sup>	10 <sup>-6,2</sup>	10 <sup>-9,0</sup>
S'/SH = 7 . . . . .	10 <sup>-10,8</sup>	—	10 <sup>-10,2</sup>	(10 <sup>-7,0</sup> )	10 <sup>-9,05</sup>

III. Titration von Nitrosophenolen und der Mono-oxyanthrachinone in 96-proz. Alkohol mit aktivierter Platinelektrode im Stickstoffstrom.

	p-Nitrosophenol	α-Nitroso-β-naphtol	Chimon-dioxim	α-Oxyanthrach.	β-Oxyanthrach.
Schmelzpunkt beob. . .	—	—	—	193°	307°
Schmelzpunkt der Literatur . . . . .	—	—	—	192°	306°
Titrationvolumen . . .	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>
Erster Sprung bei Zusatz von 0,1-n. Natriumalkoholat . . . . .	1,03 „	0,85 „	0,80 „	0,82 „	0,99 „
Zweiter Sprung . . . .	4,50 „	3,47 „	—	2,10 „	2,24 „
Verbrauch durch das Nitrosophenol . . . . .	3,47 „	2,62 „	—	1,28 „	1,25 „
Sollwert für 1 OH-Gruppe . . . . .	3,50 „	2,68 „	2,63 „	1,35 „	1,27 „
H-Konzentration zu Beginn der Titration . .	10 <sup>-2,7</sup>	10 <sup>-2,8</sup>	—	10 <sup>-2,8</sup>	10 <sup>-2,7</sup>
Höhe des 1. Sprunges in Millivolt . . . . .	305	344	414	344	172
Dissoziationsk. ber. von oben, wenn:					
S'/HS = 1 . . . . .	10 <sup>-8,1</sup>	10 <sup>-8,7</sup>	—	10 <sup>-8,8</sup>	10 <sup>-5,7</sup>
S'/HS = 3 . . . . .	10 <sup>-8,1</sup>	10 <sup>-8,6</sup>	—	10 <sup>-9,0</sup>	10 <sup>-5,7</sup>
S'/HS = 7 . . . . .	10 <sup>-8,1</sup>	10 <sup>-8,6</sup>	—	10 <sup>-9,1</sup>	10 <sup>-5,7</sup>

Alkalimetrische Titration der Nitrophenole mit Natriumäthylat.

- 1. o-Nitrophenol.
- 2. m-Nitrophenol.
- 3. p-Nitrophenol.
- 4. Pikrinsäure.
- 5. Martiusgelb.

Die strichpunktirten Linien geben den Sollwert der Endpunkte an, während die Wendepunkte der Kurve durch Doppelkreise angedeutet sind.

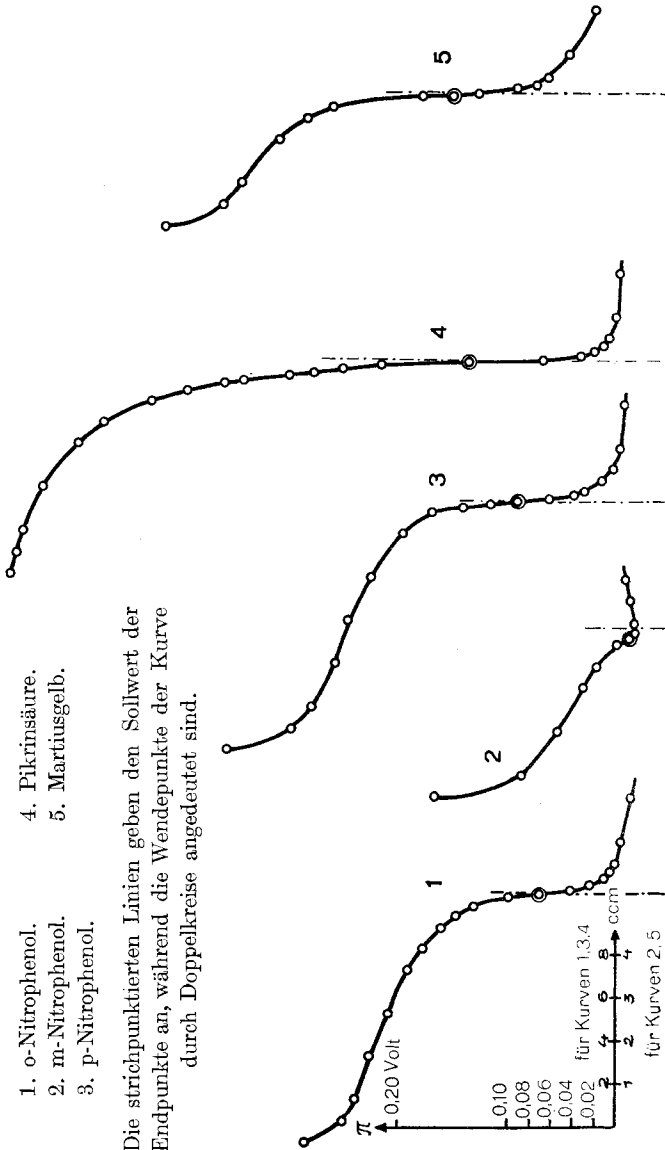


Fig. 2.

Alkalimetrische Titration der Nitrosophenole (Chinondioxim) und Mono-oxyanthrachinone mit Natriumäthylat.

1. p-Nitrosophenol. 2.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol. 3. Chinondioxim. 4. Erythr-oxyanthrachinon.  
5.  $\beta$ -Mono-oxyanthrachinon.

Die strichpunktlierten Linien geben den Sollwert der Endpunkte an, während die Wendepunkte der Kurve durch Doppelkreise angedeutet sind.

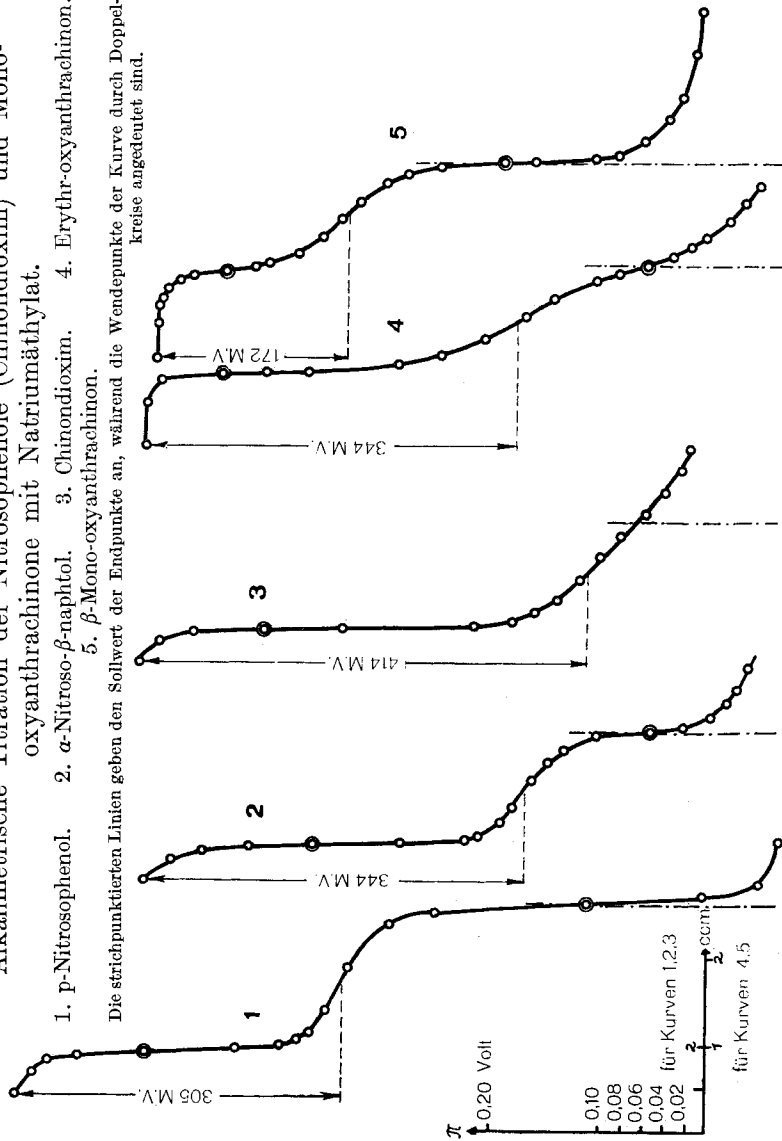


Fig. 3.

IV. Titration der Dioxy-anthrachinone in 96-proz. Alkohol mit aktivierter Platinelektrode.

	1,4-Dioxy- A'chinon	1,8-Dioxy- A'chinon	1,2-Dioxy- A'chinon	1,3-Dioxy- A'chinon	2,3-Dioxy- A'chinon	2,6-Dioxy- A'chinon
Schmelzpunkt beob. . . . .	193°	192°	290°	264°	—	—
Schmelzpunkt der Literatur . . . .	192—193°	191°	290°	263°	—	—
Titrationvolumen . . . . .	100 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>
Erster Sprung bei Zusatz von 0,1-n. Natriumalkoholat . . . . .	1,65 "	0,89 "	2,05 "	0,63 "	1,83 "	0,84 "
Zweiter Sprung . . . . .	2,56 "	1,45 "	4,57 "	2,75 "	2,87 "	1,76 u. 2,68 cm <sup>3</sup>
Verbrauch durch das Dioxyanthra- chinon . . . . .	0,91 "	0,56 "	2,52 "	2,10 "	1,04 "	2 mal 0,92 cm <sup>3</sup>
Sollwert für 1 OH-Gruppe . . . . .	0,93 "	0,64 "	2,50 "	2,08 "	1,02 "	0,98 cm <sup>3</sup>
H <sup>+</sup> -Konz. zu Beginn der Titration . . .	10 <sup>-2,8</sup>	10 <sup>-2,8</sup>	10 <sup>-2,4</sup>	10 <sup>-2,9</sup>	10 <sup>-2,4</sup>	10 <sup>-2,8</sup>
Höhe des 1. Sprungs in Millivolt . . .	348	238	176	140	194	164 u. 104
Diss.-Konstante von oben, wenn:						
S'/HS = 1 . . . . .	10 <sup>-8,8</sup>	10 <sup>-6,9</sup>	10 <sup>-5,4</sup>	10 <sup>-5,3</sup>	10 <sup>-5,7</sup>	10 <sup>-5,6</sup> u. 10 <sup>-7,4</sup>
S'/HS = 3 . . . . .	10 <sup>-8,7</sup>	10 <sup>-7,0</sup>	10 <sup>-5,4</sup>	10 <sup>-5,2</sup>	10 <sup>-5,9</sup>	10 <sup>-5,4</sup> u. 10 <sup>-7,2</sup>
S'/HS = 7 . . . . .	10 <sup>-8,6</sup>	10 <sup>-7,0</sup>	10 <sup>-5,4</sup>	10 <sup>-5,3</sup>	10 <sup>-5,9</sup>	10 <sup>-5,4</sup> u. 10 <sup>-7,6</sup>

Noch mehr als bei den Nitrophenolen erweist sich bei den Nitroso-phenolen der saure Charakter gegenüber dem Phenol verstärkt. Um einen Vergleichspunkt der Acidität im sauern Gebiet der zu titrierenden Lösung zu erhalten, wurden der alkoholischen Lösung des Nitroso-phenols zu Beginn der Titration einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. Die Menge derselben ist in der obigen Tabelle in den mit „erster Sprung“ bezeichneten Spalte angeführt, und zwar gemessen durch die Menge 0,1-n. Natriumalkoholatlösung, welche zur Neutralisation der Salzsäure verbraucht wurde. Daraus ist mit Hilfe des Anfangsvolumens der Lösung, welches die erste Spalte der Tabelle angibt, die anfängliche Acidität der Lösung berechnet, unter Annahme totaler Dissoziation der Salzsäure. Die Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure schien uns mit Rücksicht auf die möglichen Unsicherheiten der Titrationskurve nicht erforderlich zu sein. Im alkalischen Gebiet vermochte sich die Elektrode nicht mehr konzentrationsrichtig einzustellen. Der Titrationsendpunkt wurde dadurch zwar nicht beeinflusst und zeigt sich bei den Nitrosophenolen und dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyanthrachinon an der richtigen Stelle. Weshalb die Titration beim Chinondioxim versagte, wurde nicht näher untersucht.

Infolge des Versagens der Elektrode im alkalischen Gebiet musste auf eine Berechnung der Dissoziationskonstanten „von unten“, d. h. von der alkalischen Seite her verzichtet werden. Einzig beim  $\alpha$ -Oxyanthrachinon scheint der Kurvenverlauf im alkalischen Gebiet hinreichend richtig zu sein, um die Berechnung der Konstanten von unten zu ermöglichen. Unter Benützung von Gleichung (9) findet man mit  $p_K = 8,9$  für  $p_A = 15,5$ .

Auch bei der Titration der Dioxyanthrachinone wurde, ähnlich wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe, durch Zugabe von Salzsäure am Anfang der Titration ein Vergleichspunkt im sauern Gebiet geschaffen.

Nur beim 2,6-Dioxyanthrachinon sind die beiden OH-Gruppen als zwei separate Sprünge in der Titrationskurve zu erkennen. Aus den resultierenden beiden Dissoziationskonstanten  $K_1 = 10^{-5,5}$  und  $K_2 = 10^{-7,4}$  berechnet sich nach Bjerrum<sup>1)</sup> der Abstand der Haftstellen der beiden dissoziierenden Wasserstoffatome zu 7,9 Ångström. Bei Annahme von gleichseitigen Sechsecken im Anthrachinonskelett und einem Abstand von je 2 Kohlenstoffatomen von 1,5 Ångström, resultiert für den Abstand des 2- vom 6-ständigen Kohlenstoffatom 7,9 Ångström. Dazu kämen noch je ca. 1 Ångström für die beiden Sauerstoffatome, so dass sich als oberer Grenzwert für den Abstand der beiden Haftstellen ca. 10 Ångström berechnen, was in Anbetracht der Unsicherheit der Rechnungsgrundlagen keine allzu grosse Abweichung darstellt.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923).

Alkalimetrische Titration der Di-oxyanthrachinone mit Natriumäthylat.

- 1. 1,4-Di-oxyanthrachinon.
- 2. 1,8-Di-oxyanthrachinon.
- 3. 1,2-Di-oxyanthrachinon.
- 4. 1,3-Di-oxyanthrachinon.
- 5. 2,3-Di-oxyanthrachinon.
- 6. 2,6-Di-oxyanthrachinon.

Die strichpunktirten Linien geben den Sollwert der Endpunkte an, während die Wendepunkte der Kurve durch Doppelkreise angedeutet sind.

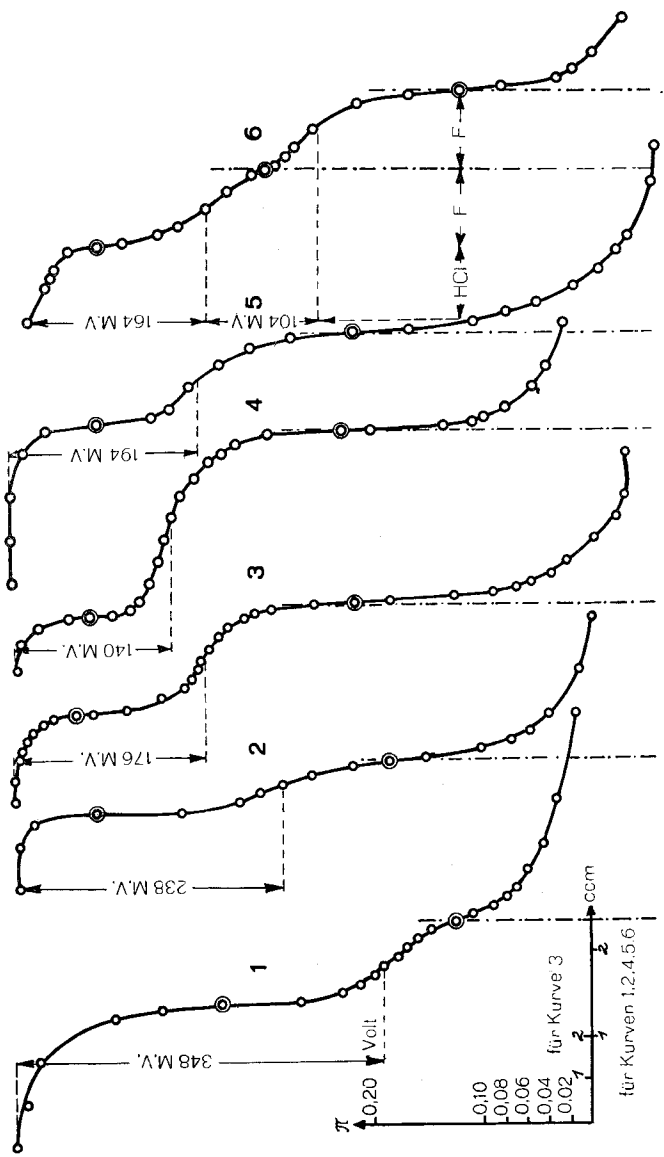


Fig. 4.

Bezüglich der Abhängigkeit der beobachteten Dissoziationskonstanten von der Stellung der Hydroxylgruppen in der Molekel lassen sich 3 Gruppen mit je 2 Gliedern unterscheiden:

- 1) 1,3-Oxyanthrachinon,  $K = 10^{-5,3}$ , und 1,2-Oxyanthrachinon,  $K = 10^{-5,4}$ , charakterisiert durch die unsymmetrische Lage der Hydroxyle zu den beiden CO-Gruppen, und grossen Abstand des einen Hydroxyls;
- 2) 2,6-Oxyanthrachinon,  $K = 10^{-5,5}$ , und 2,3-Oxyanthrachinon,  $K = 10^{-5,8}$ , charakterisiert durch symmetrische Lage der Hydroxyle zu den beiden CO-Gruppen, bei grossem Abstand derselben;
- 3) 1,8-Oxyanthrachinon,  $K = 10^{-7,0}$ , und 1,4-Oxyanthrachinon,  $K = 10^{-8,7}$  charakterisiert durch symmetrische Lage der Hydroxyle zu den beiden CO-Gruppen, bei kleinerem Abstand von denselben.

Eine Berechnung der Konstanten von unten, d. h. von alkalischen Vergleichspunkten der Lösung aus, kommt hier nicht in Frage, wegen der puffernden Wirkung der zweiten Hydroxylgruppen der Dioxyanthrachinone.

In der folgenden Tabelle sind die Titrationsergebnisse mit einigen Tri-oxyanthrachinonen und einem Beispiel eines Tetra-oxyanthrachinons angeführt.

Auf Grund des oben zu Tabelle IV Gesagten, sind die Hydroxyle in den Stellungen 2, 3, 6 und 7 *als die am leichtesten dissoziierenden zu betrachten*. Diese Feststellung zeigt sich auch wieder mit aller Deutlichkeit bei den Tri-oxyanthrachinonen. Es lässt sich dementsprechend voraussehen, dass die Glieder mit den Hydroxylgruppen in 1, 2, 4; 1, 2, 5 und 1, 2, 3, 4 nur je ein saures Hydroxyl zeigen werden, während die Glieder mit den Hydroxylgruppen in 1, 2, 6 und 1, 2, 7 je zwei saure Hydroxylgruppen zeigen werden, was in der Tat zutrifft.

Dabei zeigt es sich, ganz der Erwartung entsprechend, dass beim 1,2,6-Tri-oxyanthrachinon die Neutralisation der beiden Hydroxylgruppen weniger scharf getrennt erscheint, als beim 1,2,7-Tri-oxyanthrachinon, dessen Abstände der Hydroxylgruppen von den beiden CO-Gruppen weniger ausgeglichen ist.

In Tabelle VI ist endlich noch die Titration von drei Chromazokörpern angegeben. Es war zu erwarten, dass beim Eriochromgelb G und beim Eriochromblauschwarz R nur die Säuregruppe, dagegen keine Hydroxylgruppe neutralisiert wird.

Beim Eriochromflavin A werden der Erwartung gemäss die beiden Carboxylgruppen der Azosalicylsäure neutralisiert, und zwar infolge ihres grossen Abstandes so weit gleichzeitig, dass in der Titrationskurve nur ein Sprung erkennbar ist.

*V. Titration der Poly-oxyanthracinone in 96-proz. Alkohol mit aktivierter Platinelektrode.*

	1,2,4-Tri-oxyanthrach.	1,2,5-Tri-oxyanthrach.	1,2,6-Tri-oxyanthrach.	1,2,7-Tri-oxyanthrach.	1,2,8-Tri-oxyanthrach.	1,2,3,4-Tetra-oxyanth.
Schmelzpunkt beob. . . . .	252°	275°	—	—	314°	—
Schmelzpunkt der Literatur . . . . .	253°	274°	—	—	313°	—
Titrationvolumen . . . . .	50 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>
Erster Sprung bei Zusatz von 0,1-n. Natriumalkoholat . . . . .	0,58 "	1,12 "	0,65 "	0,68 "	0,52 "	1,34 "
Zweiter Sprung . . . . .	2,48 "	2,12 "	3,04 "	2,78 "	—	1,88 "
Verbrauch durch das Oxyanthracinon	1,90 "	1,00 "	2,39 "	2,09 "	—	0,49 "
Sollwert für 1 OH-Gruppe . . . . .	1,92 "	1,01 "	1,18 "	1,05 "	1,60 "	0,48 "
H-Konz. zu Beginn der Titration. . .	10 <sup>-2,9</sup>	10 <sup>-2,9</sup>	10 <sup>-2,9</sup>	10 <sup>-2,9</sup>	10 <sup>-2,9</sup>	10 <sup>-2,9</sup>
Höhe des 1. Sprunges in Millivolt. . .	59	160	110	134	106	29
Diss.-Konst. ber. von oben, wenn:						
S'/HS = 1 . . . . .	10 <sup>-3,9</sup>	10 <sup>-5,7</sup>	10 <sup>-4,8</sup>	10 <sup>-5,2</sup>	10 <sup>-4,8</sup>	10 <sup>-3,1</sup>
S'/HS = 3 . . . . .	10 <sup>-3,6</sup>	10 <sup>-5,6</sup>	10 <sup>-4,7</sup>	10 <sup>-5,0</sup>	—	10 <sup>-3,1</sup>
S'/HS = 7 . . . . .	10 <sup>-3,7</sup>	10 <sup>-5,5</sup>	10 <sup>-4,7</sup>	10 <sup>-4,8</sup>	—	10 <sup>-3,5</sup>

Die Titration von 1,2,3-Tri-oxyanthracinon kann nicht zu Ende geführt werden, da die Potentiale plötzlich unkonstant werden. In der Flüssigkeit bemerkt man gleichzeitig das Ausfallen eines dunkelgefärbten Körpers, wahrscheinlich ein schwerlösliches Polyalkalisalz. Dasselbe Verhalten tritt auch bei 1,2,3,4-Tetra-oxyanthracinon ein, aber etwas später, so dass die Kurve noch voll ausgewertet werden kann. Ganz unbrauchbar ist die Kurve des Naphtazarins.



Alkalimetrische Titration der Poly-oxyanthrachinone und Chromazofarben mit Natriumäthylat.

1. 1,2,4-Tri-oxyanthrachinon. 3. 1,2,6-Tri-oxyanthrachinon. 5. Eriochromgelb G. 7. Eriochromblauschwarz R.  
 2. 1,2,5-Tri-oxyanthrachinon. 4. 1,2,7-Tri-oxyanthrachinon. 6. Eriochromflavin A.

Die strichpunktirten Linien geben den Sollwert der Endpunkte an, während die Wendepunkte der Kurve durch Doppelkreise angedeutet sind.

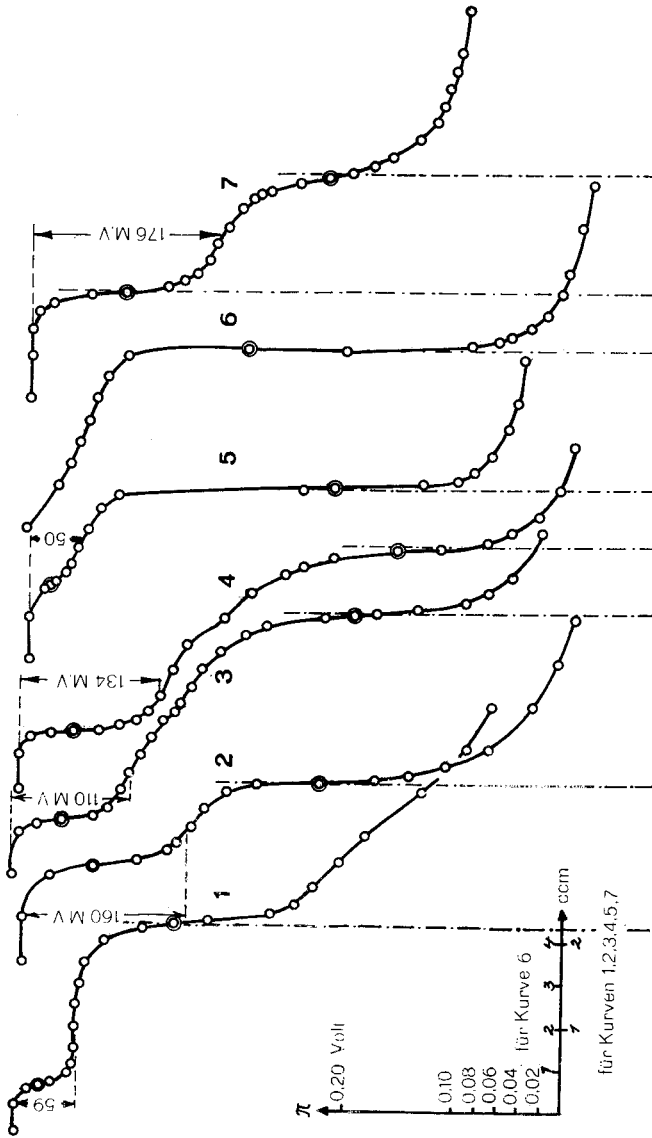


Fig. 5.

VI. Titration von Chromazokörpern in 96-proz. Alkohol mit aktivierter Platinelektrode im Stickstoffstrom.

	Eriochrom- gelb G	Eriochrom- flavin A	Eriochrom- blau- schwarz R
Titrationvolumen . . . . .	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>
Zusätze . . . . .	HCl	KCl	KCl
Erster Sprung bei Zusatz von 0,1-n. Natriumalkoholat . . . . .	0,85 cm <sup>3</sup>	4,20 cm <sup>3</sup>	1,24 cm <sup>3</sup>
Zweiter Sprung . . . . .	2,02 „	—	2,52 „
Verbrauch durch den Farbstoff . . . . .	1,17 „	4,20 „	1,24 u. 1,28 cm <sup>3</sup>
Sollwert für 1 OH-Gruppe . . . . .	1,18 „	2,11 „	1,32 cm <sup>3</sup>
Höhe des ersten Sprunges in Millivolt .	50	—	176
Diss.-Konstante von oben, wenn:			
S'/HS = 1 . . . . .	10 <sup>-3,65</sup>	—	10 <sup>-5,6</sup>
S'/HS = 3 . . . . .	10 <sup>-3,5</sup>	—	10 <sup>-5,5</sup>
S'/HS = 7 . . . . .	10 <sup>-3,3</sup>	—	10 <sup>-5,6</sup>

Unter den Chromazokörpern wurden obige ausgewählt, weil diese besonders leicht zu reinigen sind. Eriochromgelb G und Eriochromflavin A wurden aufgelöst in Wasser und aus der Lösung die freien Säuren mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Eriochromblauschwarz R wurde als Kaliumsalz mehrmals umkristallisiert aus heissem Wasser und dann die freie Sulfosäure gefällt mit konz. Salzsäure, abfiltriert, gut gewaschen mit starker Salzsäure und getrocknet im Vakuum bei 100° C. Eine Prüfung auf Einheitlichkeit wurde nicht vorgenommen.

Zur Erleichterung der Übersicht lassen wir zum Schluss noch eine Zusammenstellung der gewonnenen Dissoziationskonstanten folgen.

Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Werte der Dissoziationskonstanten.

Substanz	Dissoziations- konstante	Alkohol
Phenol . . . . .	10 <sup>-12,5</sup>	absolut
Brenzcatechin . . . . .	10 <sup>-12,0</sup>	„
Resorcin . . . . .	10 <sup>-12,3</sup>	„
Hydrochinon . . . . .	10 <sup>-12,6</sup>	„
o-Nitrophenol . . . . .	10 <sup>-10,7</sup>	„
m-Nitrophenol . . . . .	—	„
p-Nitrophenol . . . . .	10 <sup>-10,1</sup>	„
Pikrinsäure . . . . .	10 <sup>-5,7</sup>	„
2,4-Dinitronaphtol . . . . .	10 <sup>-9,0</sup>	„
p-Nitrosophenol . . . . .	10 <sup>-8,1</sup>	96-proz.
α-Nitroso-β-Naphtol . . . . .	10 <sup>-8,7</sup>	„
α-Mono-oxyanthrachinon . . . . .	10 <sup>-8,8</sup>	„
β-Mono-oxyanthrachinon . . . . .	10 <sup>-5,7</sup>	„

Substanz	Dissoziationskonstante	Alkohol
1,4-Di-oxyanthrachinon . . . . .	$10^{-8,8}$	„
1,8-Di-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-6,9}$	„
1,2-Di-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-5,4}$	„
1,3-Di-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-5,3}$	„
2,3-Di-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-5,7}$	„
2,6-Di-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-5,6}$ u. $10^{-7,4}$	„
1,2,4-Tri-oxyanthrachinon . . . . .	$10^{-3,9}$	„
1,2,5-Tri-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-5,7}$	„
1,2,6-Tri-oxyanthrachinon. . . . .	$10^{-4,8}$	„
1,2,7-Tri-oxyanthrachinon . . . . .	$10^{-5,2}$	„
1,2,3-Tri-oxyanthrachinon . . . . .	$10^{-4,8}$	„
1,2,3,4-Tetra-oxyanthrachinon . . . .	$10^{-3,1}$	„
Eriochromgelb G <sup>1)</sup> . . . . .	$10^{-3,6}$	„
Eriochromblauschwarz R <sup>2)</sup> . . . . .	$10^{-5,6}$	„

Zürich, Chem.-analyt. Labor. d. Eidgen. Techn. Hochschule.

### Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure

von W. D. Treadwell und Gerold Schwarzenbach.

(12. III. 28.)

Den qualitativen Nachweis der Unterphosphorsäure hat schon *Salzer*<sup>3)</sup> genauer beschrieben. Im wesentlichen gründet er sich auf das Verhalten der folgenden Salze und die bemerkenswerte Indifferenz der Unterphosphorsäure selbst gegen starke Oxydationsmittel.

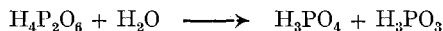
Das Silbersalz ist rein weiss (Unterschied von Orthophosphorsäure), in der Hitze tritt keine Reduktion zu Silber ein (Unterschied von phosphoriger Säure und unterphosphoriger Säure). In verdünnter Salpetersäure löst sich das Silbersalz nur schwer. Das Bariumsalz ist schwerlöslich in Essigsäure (Unterschied von Bariumphosphat). Besonders charakteristisch ist das Thoriumsalz  $\text{ThP}_2\text{O}_6$ , das selbst in starken Mineralsäuren praktisch unlöslich ist. Ebenso bilden auch noch andere vierwertige Kationen, wie  $\text{Zr}^{\dots}$ ,  $\text{Ti}^{\dots}$  und  $\text{U}^{\dots}$  schwerlösliche Subphosphate, die sich durch geringe Säureempfindlichkeit auszeichnen.

1) Eriochromgelb G wird erhalten, wenn man diazotiertes m-Nitranilin kuppelt mit o-Kresotinsäure.

2) Eriochromblauschwarz R entsteht durch Kuppeln von 1-Oxy-2-aminonaphthalin-7-sulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol.

3) A. 187, 322 (1877); 194, 30 (1878); 211, 26 (1882).

Die Oxydation zu Phosphorsäure verläuft nur in der Mineralsäuren und heissen Lösung hinreichend schnell, um für die analytische Bestimmung der Unterphosphorsäure verwendet zu werden. Erhöhte Konzentration der Mangan(III)ionen in der Lösung beschleunigt den Verlauf der Oxydation. Andere Oxydationsmittel wirken nur sehr langsam. In manchen Fällen ist ihre Einwirkung zeitlich bestimmt durch die voraufgehende Hydrolyse der Unterphosphorsäure in mineral-saurer Lösung nach



Für die Molekelgrösse der Unterphosphorsäure sind vor allem die Gefrierpunktsbestimmungen von *Cornec*<sup>2)</sup> und von *Rosenheim* und *Pinsker*<sup>1)</sup> massgebend. Danach kommt der Säure die Formel  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  zu. *Rosenheim* und *Pinsker* glauben indessen, aus dem hohen Leitvermögen der verdünnten wässrigen Lösung der Säure auf eine Spaltung in  $\text{H}_2\text{PO}_3$  schliessen zu müssen. Nun zeigt aber ein Vergleich der molaren Leitfähigkeiten der Unterphosphorsäure<sup>3)</sup> und der Pyrophosphorsäure<sup>4)</sup> in folgender Tabelle eine so weitgehende Übereinstimmung, dass auch die Leitfähigkeit der Unterphosphorsäure als beweiskräftiges Argument für die Formel  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  angesehen werden muss.

Molare Konzentration	Molare Leitfähigkeit von	
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
0,050	353,8	329,4
0,025	384,9	380,8
0,0125	438,6	417,6
0,0050	503,3	460,2
0,0025	556,7	534,5
0,00125	602,0	589,7

Die Viersäurigkeit der Unterphosphorsäure wird auch nahegelegt durch die grosse Ähnlichkeit in den Löslichkeitsverhältnissen der Salze mit denjenigen der Pyrophosphorsäure. Endlich geht auch die Viersäurigkeit der Unterphosphorsäure mit aller Deutlichkeit aus dem Verlauf ihrer Neutralisationskurve hervor, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Zur massanalytischen Bestimmung der Unterphosphorsäure verwandten *Rosenheim* und *Pinsker*<sup>5)</sup> die Oxydation zu Orthophosphorsäure

<sup>1)</sup> C. r. **150**, 108 (1910).

<sup>2)</sup> B. **43**, 2003 (1910); Z. anorg. Ch. **64**, 327 (1909).

<sup>3)</sup> Extrapoliert aus den Daten von *Rosenheim* und *Pinsker*, B. **43**, 2003 (1910).

<sup>4)</sup> Nach den Messungen von *Abbot* und *Bray*, Am. Soc. **31**, 763 (1901).

<sup>5)</sup> l. c.

mit Hilfe von Permanganat. Zu dem Zweck versetzten sie die schwach schwefelsaure, auf 80—90° C erwärmte Lösung mit einem geringen Überschuss von 0,1-n. Permanganat. Nach kurzem Erwärmen entfärben sie mit Oxalsäure von bekanntem Titer. Die Zusätze von Permanganat und die Entfärbung mit Oxalsäure werden so lange fortgesetzt, als von der phosphorsauern Lösung noch Permanganat verbraucht wird. Nicht minder umständlich ist auch die Methode von *R. G. van Name* und *H. J. Huff*<sup>1)</sup>, wonach die Unterphosphorsäure zunächst in stark salzsaurer Lösung in phosphorige Säure und Phosphorsäure hydrolytisch gespalten, und hierauf die phosphorige Säure jodometrisch bestimmt wird<sup>2)</sup>. *Rosenheim* und *Pinsker* geben ferner an, dass sich die Unterphosphorsäure mit Uranylion titrieren lässt, ganz analog der Phosphorsäure<sup>3)</sup>.

Wir versuchten die Unterphosphorsäure massanalytisch zu fassen mit Hilfe der spezifisch schwerlöslichen Salze, die diese mit vierwertigen Kationen zu bilden vermag. Nachdem Titrierversuche mit Titan (IV)-salzen (Indikator: Wasserstoffsperoxyd) und mit Zirkon (IV)-salzen (Indikator: Alizarinsulfosäure) fehlgeschlagen, fanden wir eine sehr gute Methode in der Titration mit Uranosulfat in schwefelsaurer Lösung, mit elektrometrischer Endpunktbestimmung.

### Experimenteller Teil.

a) Die Herstellung der Unterphosphorsäure geschah teils nach der alten Methode von *Salzer*<sup>4)</sup>, durch Autooxydation von gelbem Phosphor, und teils nach dem Verfahren von *Phillip*<sup>5)</sup> durch Oxydation von gelbem Phosphor mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat<sup>6)</sup>.

Das recht schwerlösliche Natriumsubphosphat erhielten wir aus schwach sodaalkalischer Lösung. Nach dreimaliger Krystallisation aus Wasser stellte es feine farblose Säulchen dar, die nach *Salzer*<sup>7)</sup> die Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  haben sollen. Durch gutes Trocknen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei Wasserbadtemperatur resul-

<sup>1)</sup> Am. J. Sc. (Silliman) [4] **45**, 91 (1918).

<sup>2)</sup> *Rosenheim* und *Pinsker*, Z. anorg. Ch. **64**, 331 (1909).

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

<sup>4)</sup> A. **187**, 322 (1877).

<sup>5)</sup> B. **16**, 749 (1883).

<sup>6)</sup> Nach der Reaktion von *Cornec*, J. Pharm. Chim. [5] **6**, 123 (1882), modifiziert nach *A. Rosenheim* und *J. Pinsker*, B. **43**, 2003 (1910), erhielten wir nur Spuren von Unterphosphorsäure.

Sehr gute Ausbeuten ergab die Oxydation von Kupferphosphid mit Nitrit in Gegenwart von Essigsäure, doch ist das Ausgangsprodukt schwer erhältlich.

Weiter kann man Unterphosphorsäure erhalten nach D. R. P. 230927 (*Rosenheim* und *Meyer*) durch anodische Auflösung von Phosphiden. Eine neue Methode ist die Oxydation von rotem Phosphor mit Unterchloriger Säure, *M. Spelter*, R. **46**, 580 (1927).

<sup>7)</sup> A. **187**, 322 (1877).

tierte das wasserfreie Salz als weisses Pulver. Die Analyse<sup>1)</sup> ergab folgende Resultate:

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Ber.	Na 36,80	P 24,78%
	Gef.	„ 36,85	„ 24,84%

b) Die Titration mit Uranosulfat geschah mit frisch platinierter Platinelektrode als Indikator, in wässriger Lösung von verschiedener Acidität. Die Vergleichselektrode bestand aus einem Silberstab in 0,1-n. Kaliumchloridlösung und Silberchloridsuspension. Die Potentiale, die sich sehr rasch einstellten, wurden mittels der *Poggendorf'schen* Kompensationsmethode gemessen. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer. (Brücke und Galvanometer von *Edelmann*, München.)

Die Uranosulfatlösung wurde bereitet durch Reduktion einer 0,1-molaren Uranyl-sulfatlösung, welche zugleich 0,5-n. an Schwefelsäure war, im Cadmiumreduktor. Sie wurde eingestellt mit 0,1-n. Permanganatlösung.

Als Titrationsgefäss diente ein Reagenzglas von ca. 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, mit zwei seitlichen untern Ansätzen zur Aufnahme der Elektroden und einem obern Gasauslass. Die Rührung bewerkstelligte ein Flügelrührer, eingeführt durch einen Quecksilberschluss und angetrieben von einem Elektromotor.

Die ganze Apparatur stand unter Kohlendioxydatmosphäre. Vor Beginn der Titration wurde die Luft aus dem Titrationsgefäss verdrängt und auch während der Titration stets etwas Kohlendioxyd durchgeleitet. Letzteres wurde nach der gebräuchlichen Methode luftfrei dargestellt aus ausgekochtem Kalkstein und reiner Salzsäure. Es passierte vor dem Titrationsgefäss zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure.

Die Bürette fasste 5 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit und gestattete ein Ablesen von Fünfzigstel cm<sup>3</sup>.

Vor jeder Titration wurden je 5 cm<sup>3</sup> hochverdünnte Uranyl-sulfatlösung in das Titrationsgefäss gegeben, um von Anfang an ein definiertes Sondenpotential zu haben.

Wir prüften die Titration in Gegenwart von wechselnden Mengen Schwefelsäure und neben gleichen Mengen Phosphat, Phosphit und Hypophosphit.

<sup>1)</sup> Die Natriumbestimmung geschah durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit geringem Überschuss an  $\text{BaCl}_2$ , Ausfällen des überschüssigen  $\text{Ba}^{++}$  aus dem Filtrat mit Ammoniumcarbonat, Eindampfen der Lösung, und wägen als Natriumchlorid.

Zur Bestimmung des P wurde die schwefelsaure Lösung des Salzes oxydiert mit  $\text{KMnO}_4$  im Überschuss, die überschüssige Permangansäure reduziert mit Oxalsäure und die Phosphorsäure doppelt gefällt mit Ammoniummolybdat und gewogen als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . (Wurde die Oxydation der Unterphosphorsäure ausgeführt durch mehrmaliges Eindampfen mit konz. Salpetersäure, so ergaben sich stets zu niedrige Werte, ca. 96% des Sollwertes).

Tabelle 1.

	1		2		3		4		5		6	
	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$
Nr. der Titration . . . . .	0,0898	0,0898	0,0898	0,0898	0,098	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827
g Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> angew. . . . .	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827
Titer der Uransulfatlösung . . . . .	0,5-n.	n.	n.	n.	2-n.	—	n.	n.	n.	n.	n.	n.
Konzentration der Schwefelsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zusätze . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Konzentration des Uransulfats zu Beginn der Titration . . . . .	n/250	n/500	n/500	n/500	n/600	n/600	n/700	n/700	n/700	n/700	n/600	n/600
Endpunkt beob. . . . .	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	3,95 cm <sup>3</sup>	3,95 cm <sup>3</sup>	3,98 cm <sup>3</sup>	um 5 cm <sup>3</sup>	um 5 cm <sup>3</sup>	um 5 cm <sup>3</sup>	—	—
Sollwert . . . . .	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,00 cm <sup>3</sup>	4,00 cm <sup>3</sup>	4,00 cm <sup>3</sup>	4,00 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>	4,35 cm <sup>3</sup>
Uransulfatzusatz u. Sondenpotential	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$	cm <sup>3</sup>	$\pi$
	0,00	410	0,00	406	0,00	390	0,00	400	0,00	260	0,00	42
	1,00	390	1,00	406	1,00	378	1,00	368	1,00	156	1,00	36
	2,00	354	2,00	403	2,00	346	2,0	364	2,00	154	2,00	28
	3,00	332	3,00	380	3,00	306	2,50	348	2,50	156	3,00	22
	3,50	316	3,50	356	3,50	262	3,00	322	3,00	156	4,00	14
	3,75	294	3,75	336	3,75	216	3,25	304	3,50	156	5,00	6
	4,00	266	4,00	290	4,00	134	3,50	282	3,75	156	7,00	-6
	4,25	200	4,25	220	4,25	76	3,75	244	4,00	142	9,00	-18
	4,40	100	4,40	96	4,50	60	3,90	200	4,25	226		
	4,60	40	4,60	32	5,10	46	4,00	156	4,50	210		
	5,00	6	5,00	16	6,00	36	4,10	118	5,00	140		
	6,00	-2	6,00	4	8,00	24	4,25	60	6,00	64		
	8,00	-6	8,00	0	10,00	16	4,50	26	7,00	40		
	10,00	-8	10,00	0			4,75	14	8,00	38		
							5,00	6				
							6,00	0				
							8,00	-6				
							10,00	-10				

Es ergab sich, dass man mit der Konzentration der Schwefelsäure nicht über normale Konzentration hinausgehen darf. In 2-n. Schwefelsäure kommt der Endpunkt etwas zu früh, Phosphation beeinflusst die Titration nicht (Unterschied von der Titration mit Uranylion), wogegen Phosphit den Endpunkt zu spät erscheinen lässt und Hypophosphit ihn ganz verhindert.

In der umstehenden Tabelle sind eine Anzahl typischer Titrationsversuche zusammengestellt, während Fig. 1 die graphische Darstellung dieser Titrationsen gibt.

Graphische Darstellung der Titrationsen von Tabelle 1.

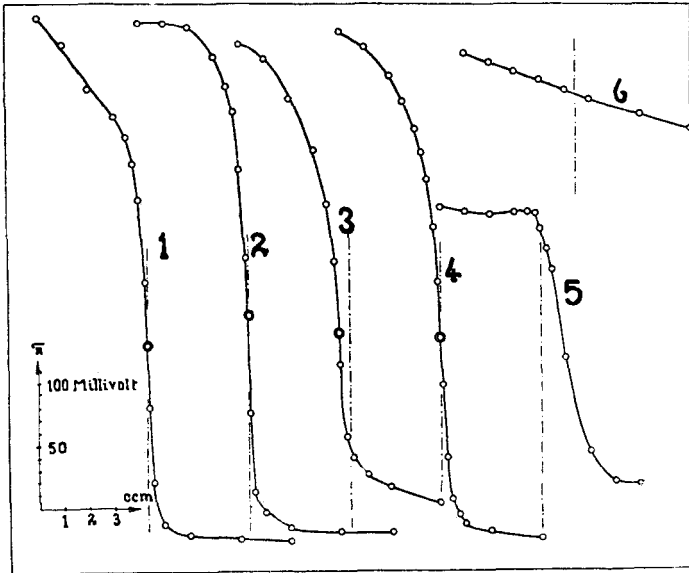


Fig. 1.

Der entstehende Niederschlag hat die Formel  $UP_2O_6$  und muss nach den grossen Potentialverschiebungen, die er verursacht, sehr schwer löslich sein. Aus dem Betrag der Potentialverschiebung am Endpunkt der Titration, die von einer gegebenen Menge Uranosulfat verursacht wird, müsste sich, bei Kenntnis des Elektrodenvorganges, die Löslichkeit des Uranosubphosphates leicht bestimmen lassen.

Wir betrachten dazu eine symmetrisch zum Titrationsendpunkt gelegene Potentialverschiebung  $\Delta E$ . Sofern die Potentialänderung der Sonde lediglich durch die Änderung der Uranoionen bedingt ist, so hätte man

$$\Delta E \text{ (Millivolt)} = \frac{58}{4} \log \frac{(U_1 \dots)}{(U_2 \dots)} \quad (1)$$

Ferner

$$(U \dots)(P_2O_6 \dots) = K \quad (2)$$



und wenn man mit L die Löslichkeit des Niederschlags bezeichnet:

$$L = \sqrt{K} \quad 3)$$

Nun betrachten wir jenseits des Endpunktes einen Kurvenpunkt, dem die Uranokonzentration C entspricht, und den symmetrisch zum Endpunkt dazu gelegenen Punkt, dem die Subphosphatkonzentration C entspricht, und welche eine Potentialdifferenz von  $\Delta E$  aufweisen, so gilt mit Rücksicht auf die Gleichungen (1), (2) und (3):

$$\Delta E = \frac{58}{4} \log \frac{C^2}{K}; \quad L = C \cdot 10^{-\frac{\Delta E}{29}} \quad 4)$$

Man findet nun bei einem Volumen der Lösung von mindestens 30 cm<sup>3</sup>, dass 0,5 cm<sup>3</sup> der Uranosulfatlösung am Endpunkt eine Potentialdifferenz von ca. 200 Millivolt verursacht. Danach wäre  $C \sim 10^{-2,8}$  zu setzen. Dann folgt aus Gleichung (4)  $L = 10^{-9,7}$ . Eine so geringe Löslichkeit ist aber zumal in n. Schwefelsäure für das Salz einer Sauerstoffsäure nicht sehr wahrscheinlich, so dass offenbar ein etwas anderer Elektrodenvorgang zu Grunde liegt, als wir ihn angenommen haben, und der noch aufgeklärt werden muss.

c) Für die Beurteilung der Säurigkeit der Unterphosphorsäure war es von besonderem Interesse, ihre Neutralisationskurve zu bestimmen. Um hierzu die Reindarstellung der freien Säure zu umgehen, wurde das Natriumsalz der Unterphosphorsäure mit einer bekannten Menge 0,1-n. Salz- oder Schwefelsäure versetzt und diese Lösung mit carbonatfreiem 0,2-n. Natriumhydroxyd titriert.

Als Potentialsonde wurde eine nach Clark platinirte Platin-Wasserstoffelektrode verwendet, die gegen eine n.-Kalomelektrode geschaltet wurde. Die Titrationsen wurden im lebhaften Wasserstoffstrom durchgeführt unter Verwendung des oben unter a) erwähnten Titrationsgefäßes. Die Potentiale wurden durch Kompensation gemessen, wobei die Spannung der Messbrücke jede halbe Stunde mit einem Kalomelelement kontrolliert wurde. Parallelversuche zeigten befriedigende Übereinstimmung.

In der folgenden Tabelle 2 ist der Verlauf einer Titration dargestellt, bei der 0,2246 g Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in 90 cm<sup>3</sup> 0,0485-n. HCl vorgelegt waren und mit carbonatfreier (aus Natrium dargestellter) 0,1-n. NaOH vom Titer 1,0847 titriert wurden. Tabelle 2 orientiert über die beobachteten Potentialänderungen beim Zusatz der Lauge und Fig. 2 gibt die graphische Darstellung der Titrationskurve.

Die Titrationskurve zeigt 3 Sprünge: Der erste entspricht der vollendeten Bildung des Salzes Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, der zweite Sprung entspricht der vollendeten Bildung von Na<sub>3</sub>HP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Dieser Punkt wird durch den Umschlag von Phenolphthalein angezeigt. Ein dritter deutlich sichtbarer Sprung zeigt endlich die vollendete Bildung von Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> an.

Tabelle 2.

cm <sup>3</sup> 0,1-n. NaOH	Potential in Millivolt	cm <sup>3</sup> 0,1-n. NaOH	Potential in Millivolt
0,00	438	13,50	800
1,00	444	14,00	816
2,00	448	14,30	831
2,50	451	14,60	850
3,50	454	14,75	862
4,50	456	14,85	873
5,50	461	15,00	885
6,50	470	15,25	904
7,50	478	15,50	916
8,50	491	16,50	954
9,50	514	18,00	995
10,00	531	18,50	1016
10,30	546	18,75	1030
10,50	566	19,00	1042
10,60	587	19,25	1055
10,73	639	19,50	1065
10,80	674	20,00	1079
11,00	694	22,00	1105
11,25	719	25,00	1118
11,50	732	30,00	1130
12,50	768		

Bemerkenswerterweise ist das Ende der Neutralisation der zugesetzten Salzsäure nicht zu erkennen. Daraus ist zu schliessen, dass die Unterphosphorsäure mit ihrer ersten Dissoziationsstufe an der Grenze der schwachen Säuren steht oder bereits eine starke Säure darstellt. In Übereinstimmung mit dieser Folgerung sind die *van Hoff*-schen *i*-Werte von 1,80—1,93 im Konzentrationsbereich von 0,228 bis 0,131 Molen pro Liter, die *Rosenheim* und *Pinsker*<sup>1)</sup> aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechnet haben. Diese *i*-Werte sind sogar merklich höher, als sie nach der *Debye-Hückel*'schen Theorie zu erwarten sind, so dass man annehmen muss, dass die Werte infolge spurenweiser Hydrolyse zu gross ausgefallen sind. Auch aus der Molekularleitfähigkeit der Unterphosphorsäure ist auf eine praktisch vollständige Dissoziation der ersten Stufe zu schliessen. Hierin verhält sich die Unterphosphorsäure ganz analog der Pyrophosphorsäure und unterscheidet sich deutlich von der Orthophosphorsäure.

Da auch noch kein Sprung in der Titrationskurve zu bemerken ist an der Stelle, wo die Neutralisation des zweiten Wasserstoffions beginnt, so muss die Unterphosphorsäure auch noch in der zweiten Dis-

<sup>1)</sup> B. 43, 2012 (1910).

soziationsstufe eine mittelstarke Säure sein. Hier zeigt sich erneut grosse Ähnlichkeit mit der Pyrophosphorsäure und ein grosser Unterschied von der Orthophosphorsäure.

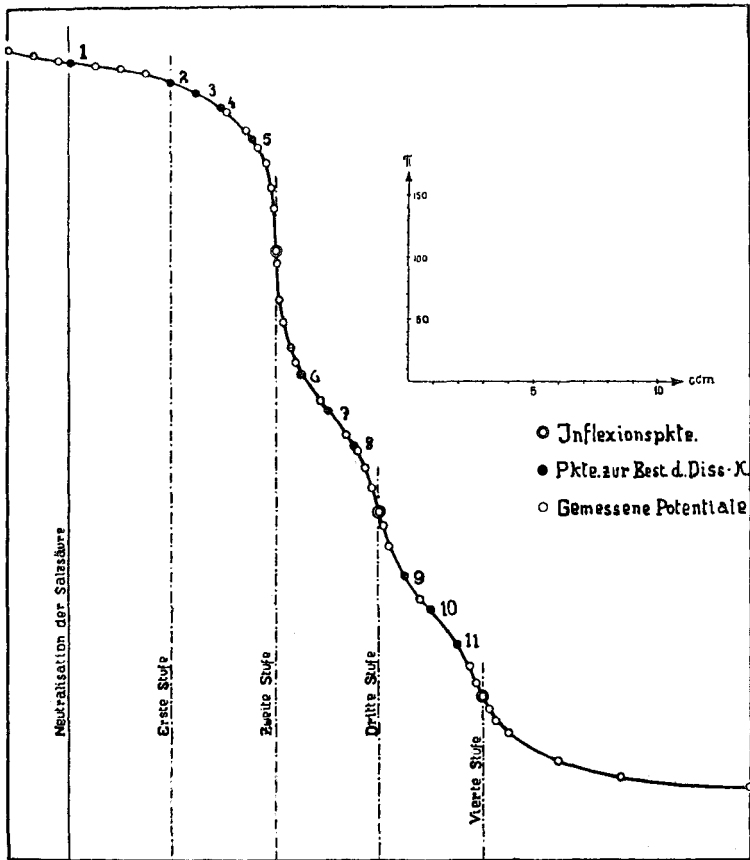


Fig. 2.

Aus der Neutralisationskurve der Unterphosphorsäure, die auf ein Vergleichspotential von bekannter Aktivität der Wasserstoffionen bezogen ist, lassen sich die drei letzten Dissoziationskonstanten der Säure recht genau bestimmen, während von der ersten Konstanten nur die Grössenordnung geschätzt werden kann.

Zweckmässig berechnet man die von *Michaelis* eingeführten reduzierten Konstanten, welche durch die folgende Gleichung definiert sind:

$$K' = A_{\text{H}} \frac{(S')}{(\text{HS})}$$

Hierin bedeutet  $A_{\text{H}}$  die Aktivität der Wasserstoffionen von irgend einem Punkt der Titrationskurve und ergibt sich direkt aus dem Potential der Sonde. Andererseits ergibt sich der Quotient  $(S') / (\text{HS}) =$

Konzentration des Säureions/Konzentration der freien Säure für den betrachteten Punkt der Titrationskurve, direkt als der analytisch bestimmte Neutralisationsgrad der Säure HS.

Sofern man die erste Konstante noch nach dem Schema der schwachen Elektrolyte berechnen will, so muss man, ebenso wie bei der Berechnung der zweiten Konstante, mit Rücksicht auf die beträchtliche Dissoziation der Säuren mit dem Ansatz

$$K' = A_{\text{H}^+} \frac{b + (\text{H}^+)}{c - b - (\text{H}^+)}$$

rechnen. Hierin bedeutet (H<sup>+</sup>) die Konzentration der Wasserstoffionen, b die Konzentration des Salzes und c die Konzentration der undissoziierten Säure.

Die Konzentration der Wasserstoffionen wurde aus ihrer gemessenen Aktivität berechnet mit Benützung von Aktivitätskoeffizienten, die nach der *Debye-Hückel'schen* Theorie gewonnen wurden, und deren Werte sich von 0,7—0,8 bewegten.

Aus den beobachteten Potentialen  $\pi$  der Platinsonde in Millivolt gegen die n.-Kalomelektrode wurde die Aktivität der Wasserstoffionen nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$A_{\text{H}^+} \text{ (in negativen Zehnerpotenzen)} = \frac{\pi - 284}{58} + 0,494$$

Die Zahl 0,494 stellt nach den Messungen von *Randall* und *Langford*<sup>1)</sup> die Aktivität der Wasserstoffionen in molarer Schwefelsäure (n. Wasserstoffelektrode) dar<sup>2)</sup>. Die folgende Tabelle 3 enthält die aus der Neutralisationskurve berechneten Konstanten der Unterphosphorsäure. Die Punkte 1, 2, 3 usw. beziehen sich auf die gleichnamig bezeichneten Punkte in Figur 2.

Tabelle 3.

Punkt	$A_{\text{H}^+}$	(H <sup>+</sup> )	(S')/(HS)	Konstante K'
1	0,0045	0,0058	1,48	$K_1' \geq 10^{-2,17}$
2	0,0022	0,0030	0,484	$K_2' = 10^{-2,97}$
3	0,0017	0,0023	1	$= 10^{-2,77}$
4	0,0010	0,0014	1,88	$= 10^{-2,73}$
5	0,0004	0,0005	4,10	$= 10^{-2,78}$
6	$10^{-6,73}$		0,33	$K_3' = 10^{-7,21}$
7	$10^{-7,26}$		1,00	$= 10^{-7,26}$
8	$10^{-7,81}$		3,00	$= 10^{-7,33}$
9	$10^{-9,56}$		0,33	$K_4' = 10^{-10,04}$
10	$10^{-10,06}$		1,000	$= 10^{-10,06}$
11	$10^{-10,46}$		3,00	$= 10^{-10,00}$

<sup>1)</sup> Am. Soc. **49**, 1445 (1927).

<sup>2)</sup> Der Aktivitätskoeffizient von 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist 0,159 bei 25° C.

Die Übereinstimmung der Konstanten ist mit Ausnahme von  $K_1'$  als hinreichend zu bezeichnen. Der Wert für  $K_1'$  ist dagegen unsicher, und es erscheint fraglich, ob die erste Konstante überhaupt nach dem Schema der schwachen Elektrolyte berechnet werden soll.

Für die Konstanten der Unterphosphorsäure ergibt sich als Mittel aus den obigen Daten:

$$K_1' \geq (10^{-2,2}); \quad K_2' = 10^{-2,81}; \quad K_3' = 10^{-7,27}; \quad K_4' = 10^{-10,03}$$

Die obigen reduzierten Konstanten weisen mit ändernder Totalkonzentration der Säure einen merklichen Gang auf, der davon herrührt, dass nur mit den Konzentrationen und nicht mit den Aktivitäten von  $S'$  und  $HS$  gerechnet wurde. Aus einer Neutralisationskurve, die in etwas verdünnterer Lösung aufgenommen wurde (Anfangsvolumen 110 cm<sup>3</sup>) und bei der statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure angesäuert worden war, was eine merkliche Verkleinerung des Aktivitätskoeffizienten bedingt, wurden folgende Werte für die Dissoziationskonstanten der Unterphosphorsäure berechnet:

$$K_1' \geq (10^{-2,5}); \quad K_2' = 10^{-3,01}; \quad K_3' = 10^{-7,34}; \quad K_4' = 10^{-10,15}$$

Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die Dissoziationskonstanten der Unterphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Orthophosphorsäure zusammengestellt.

Tabelle 4.

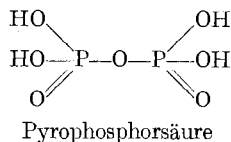
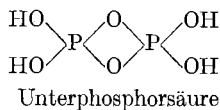
$H_4P_2O_6$	$H_4P_2O_7$	$H_3PO_4$
$K_1' \geq (10^{-2,2})$	$K_1 = 10^{-0,85}^1)$	$K_1 = 10^{-1,96}^3)$
$K_2' = 10^{-2,81}$	$K_2 = 10^{-1,96}^2)$	$K_2 = 10^{-7,24}^3)$
$K_3' = 10^{-7,27}$	$K_3 = 10^{-6,54}^2)$	$K_3 = 10^{-12,0}^3)$
$K_4' = 10^{-10,03}$	$K_4 = 10^{-8,44}^2)$	

Bei der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure ist der gleichförmige und relativ kleine Abstand von je zwei aufeinanderfolgenden Konstanten in die Augen springend, im Gegensatz zu den grossen Abständen, die zwischen den Konstanten der Phosphorsäure bestehen. Daraus ist zu schliessen, dass sich die Wasserstoffatome der ersten beiden Säuren weniger gegenseitig beeinflussen als bei der Phosphorsäure, somit weiter von einander entfernt liegen. Die Dissoziationskonstanten sprechen daher für eine symmetrische Konstitution der Unter- und Pyrophosphorsäure, nämlich:

<sup>1)</sup> *Abbot und Bray* aus Leitfähigkeitsmessungen, *Am. Soc.* **31**, 729 (1909).

<sup>2)</sup> *Abbot und Bray* aus Verteilungsgleichgewichten, *Am. Soc.* **31**, 729 (1909).

<sup>3)</sup> *Prideaux, Ward*, auf elektrometrischem Wege.



während *Balareff*<sup>1)</sup> der unsymmetrischen Formel der Pyrophosphorsäure den Vorzug gibt. Seine Beweisgründe sind indessen für die wässrige Lösung der Säure nicht zwingend. Eine genauere Diskussion der Konstitutionsfrage auf Grund der potentiometrischen Messungen und der Löslichkeitsverhältnisse behalten wir uns für eine spätere Mitteilung vor.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule.

### Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène I. La chloruration du naphtalène en phase gazeuse

par P. Ferrero et R. Wunenburger.

(17. III. 28.)

Le chlore occupe actuellement une place importante dans la chimie industrielle. Son abondance dans la nature d'une part, et les progrès réalisés ces trente dernières années dans le domaine de sa synthèse électrochimique de l'autre, font que ce produit est actuellement en surproduction.

L'industrie du chlore électrolytique ne saurait être productive (ainsi que le souligne *D. A. Pritchard* dans une récente communication sur l'économie du chlore<sup>2)</sup>) qu'en fonction des emplois qui seraient trouvés pour ce produit.

Ces emplois étant encore insuffisants, les recherches doivent être poursuivies et de nouveaux efforts méritent d'être tentés, dans le domaine de la synthèse organique, entre autres.

On connaît l'importance pour la synthèse organique des dérivés chlorés benzéniques, notamment des chlorobenzènes substitués par des groupements négatifs ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), dans lesquels le chlore devient mobile. L'halogène labile est en effet susceptible d'être remplacé avec facilité par le groupe  $-\text{OH}$ , au moyen d'une hydrolyse en milieu alcalin, ou par le groupe  $-\text{NH}_2$  en présence d'ammoniaque (ou encore par les groupes  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CN}$ , etc.) et de permettre ainsi de

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **88**, 133 (1914).

<sup>2)</sup> Communication présentée au 49<sup>me</sup> Congrès général de la Société Américaine d'Electrochimie à Chicago. Tr. Am. Electrochem. Soc. **49**, 29 (1926).

nouvelles synthèses de phénols et d'amines substitués. Ces dérivés sont des produits intermédiaires importants pour les matières colorantes notamment.

Or, si les synthèses à partir des dérivés chlorés du benzène ont trouvé de nombreuses applications techniques, celles à partir des dérivés chlorés naphthaléniques ne semblent être guère réalisées dans l'industrie. Et cependant on sait que la mobilité de l'halogène dans la série naphthalénique est presque égale, parfois supérieure, à celle des dérivés du benzène (*Van der Kam*, R. **45**, 564, 722 (1926); *Loevenich* et *Loeser*, B. **60**, 320 (1927)). Elle augmente aussi avec le nombre de radicaux  $-NO_2$  ou  $-SO_3H$ , tout en étant conditionnée par la position occupée par les substituants par rapport à l'halogène.

La littérature nous indique quelques synthèses de naphthols et naphtylamines substitués à partir de dérivés chlorés du naphthalène<sup>1</sup>). Mais ces procédés semblent avoir été délaissés pour des recherches par voie détournée, notamment par chloruration subséquente de nitro- et sulfonaphthalènes<sup>2</sup>), afin d'obtenir soit des composés nouveaux, soit de meilleurs rendements. Toutefois les résultats obtenus ne semblent pas avoir répondu, en général, aux espérances<sup>3</sup>).

Le peu d'intérêt que présentent les synthèses chlorées directes et le manque d'études systématiques dans ce domaine nous semblent devoir être attribués, en partie du moins, à la difficulté d'obtenir à l'état pur et dans des conditions techniquement avantageuses, les chloronaphthalènes, particulièrement l' $\alpha$ -chloronaphthalène, qui est le plus intéressant.

Les dérivés chlorés du naphthalène, en effet, n'ont trouvé aujourd'hui des débouchés que dans des industries n'exigeant pas des produits purs, mais uniquement une certaine teneur approximative en chlore et certaines propriétés physiques. Des chloronaphthalènes sont utilisés comme succédanés de résines (Résines Perna), de matières plastiques, comme solvants, comme moyens d'imprégnation pour bois, tissus, peaux, cuirs, enfin comme siccatifs<sup>4</sup>).

Il était donc intéressant de reprendre l'étude de la chloruration directe du naphthalène, en utilisant ainsi deux produits à bas prix de revient, et de voir en quelle mesure les produits chlorés obtenus et

<sup>1</sup>) B. **9**, 927 (1876); D.R.P. 72 336 (1893), 74 744 (1893), 76 230 (1893), 76 396 (1893), 77 446 (1893), 77 996 (1893), 103 980 (1897), 117 006 (1900), 117 731 (1900), 120 585 (1900), 229 912 (1910).

<sup>2</sup>) D.R.P. 99 758 (1897), 101 349 (1898), 103,983 (1898), 104 902 (1898), 134 306 (1901), 293 318 (1914), 317 755 (1918), 343 147 (1915), 348 069 (1919).

<sup>3</sup>) Voir: *Friedländer, Karamessinis* et *Schenk*, B. **55**, 45 (1922).

<sup>4</sup>) D.R.P. 319 253 (1916), D.R.P. 322 794 (1918), D.R.P. 327 704 (1917), D.R.P. 332 725 (1920), D.R.P. 332 334 (1918), D.R.P. 332 391 (1918), D.R.P. 334 710 (1918), B.F. 559 926 (1922), A.P. 1 566 566 (1925), D.R.P. 309 618 (1918), D.R.P. 415 228 (1921), E.P. 253 993 (1926), A.P. 1 584 209 (1926), D.R.P. 411 314 (1925), D.R.P. 302 986 (1916).

notamment l' $\alpha$ -chloronaphtalène, pouvaient être utilisés pour les synthèses mentionnées.

La chloruration du naphtalène a été décrite par *Laurent* (A. **59**, 199, 216 (1835)); *Faust et Saame* (A. **160**, 68 (1871)); *Atterberg* (B. **9**, 317, 926 (1876)); *Rymarenko* (*Ж* **8**, 141 (1876)); *K. Oehler* (D. P. Anm. O. 1921 (1893)); la *Badische Anilin- und Sodafabrik* (D. R. P. 229 912 (1910)); *Ellis et Mac Elroy* (A. P. 914 251 (1909)). A froid, on obtient un mélange de di- et tetrachlorure de naphtalène, le chlore se fixant toujours sur le même noyau de l'hydrocarbure; ces chlorures perdent à chaud de l'acide chlorhydrique et donnent naissance à l' $\alpha$ -chloronaphtalène et au 1,4-dichloronaphtalène principalement.

A chaud on obtient premièrement l' $\alpha$ -monochloronaphtalène, ensuite les autres dichloronaphtalènes où prédomine le 1,4-dichloronaphtalène, le chlore se substituant directement en position  $\alpha$ . L'introduction de l'halogène en position  $\beta$  ne peut se faire qu'indirectement, par exemple à partir de la  $\beta$ -naphtylamine par la méthode de *Sandmeyer*.

En considérant la grande stabilité du naphtalène à haute température, nous avons appliqué à cette chloruration les méthodes catalytiques en phase gazeuse, méthodes qui ont conduit dans d'autres domaines, avec ce même hydrocarbure, à d'intéressants résultats. Signalons l'oxydation par l'air du naphtalène à 400—450° en présence de pentoxyde de vanadium en anhydride phtalique (Procédé *Conover et Gibbs*, J. Ind. Eng. Chem. **14**, 160 (1922)), et la sulfonation en phase gazeuse (*Ambler, Lynch et Haller*, J. Ind. Eng. Chem. **16**, 1264 (1924)).

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE <sup>1)</sup>.

L'étude systématique de la chloruration nécessitait un appareil<sup>2)</sup> permettant de faire varier à volonté et contrôler exactement les principaux facteurs intervenant: la température de réaction, le rapport moléculaire du chlore avec le naphtalène et le débit des gaz dans la chambre à réaction.

L'appareil réalisé est représenté par la figure 1. En principe, le naphtalène, maintenu liquide dans une chambre à fusion (E), est introduit à débit constant dans une chambre surchauffée (F) au moyen d'un compte-gouttes représenté sur la figure 2, où il se volatilise. Les vapeurs de naphtalène rencontrent alors un courant de chlore gazeux sec, et le mélange des deux gaz passe dans la chambre à réaction (G) constituée par un tube en porcelaine chauffé électriquement; la température est contrôlée par un couple thermo-électrique. Au sortir de l'appareil les produits se condensent et sont recueillis dans un collecteur (H). L'acide chlorhydrique formé et le chlore en excès sont absorbés dans de l'eau et une solution alcaline. Cette marche est continue.

<sup>1)</sup> Pour les détails d'ordre expérimental, la description exacte et les résultats des divers essais effectués, se référer à la thèse de M. *Wunenburger* (Genève, 1927).

<sup>2)</sup> Les tubes de chlore utilisés dans les recherches sur la chloruration, entreprises au Laboratoire de chimie technique et théorique, ont été acquis grâce à une allocation accordée par l'*Aluminium-Fonds-Neuhausen*; nous remercions ici très vivement le Comité de cette Fondation.



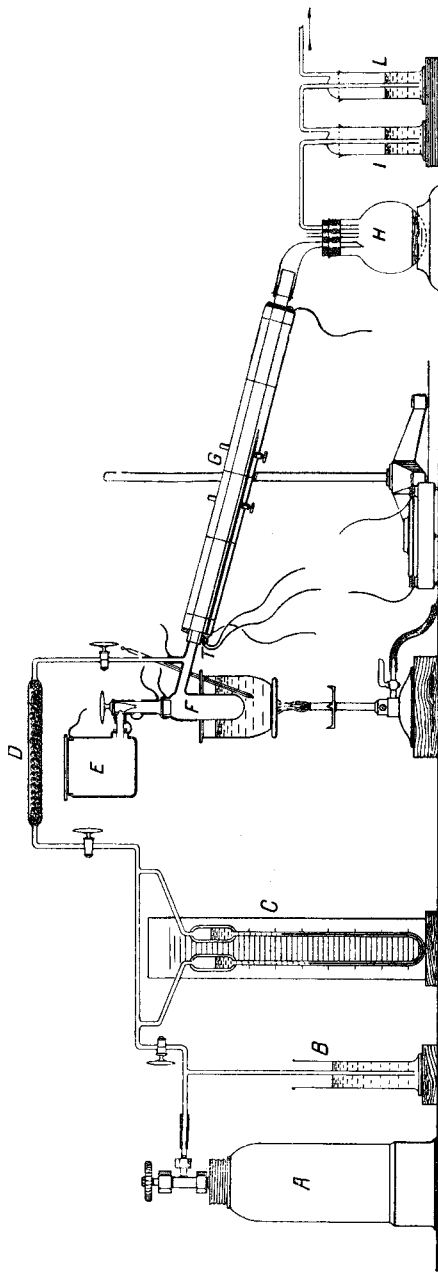


Fig. 1.

- A = Tube de chlore.
- B = Soupape de sûreté (avec NaOH).
- C = Anémomètre.
- D = Colonne à  $\text{CaCl}_2$ .
- E = Chambre à fusion.

- F = Vaporiseur.
- G = Four électrique.
- T = Couple thermo-électrique.
- H = Ballon collecteur.
- I-L = Absorbours pour HCl et chlore.

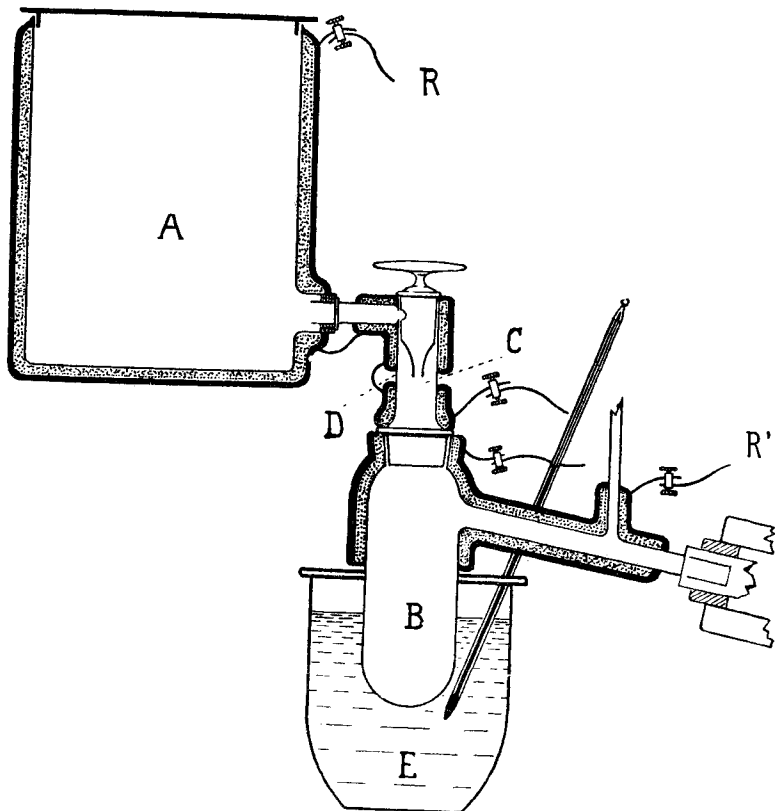


Fig. 2.

- A = Chambre à fusion.
- B = Chambre à vaporisation.
- C = Compte-gouttes (lumière = 1 mm.).
- D = Visueur.
- E = Bain d'huile.
- R = Résistance électrique chauffée à 90°.
- R' = Résistance électrique chauffée à 220°.

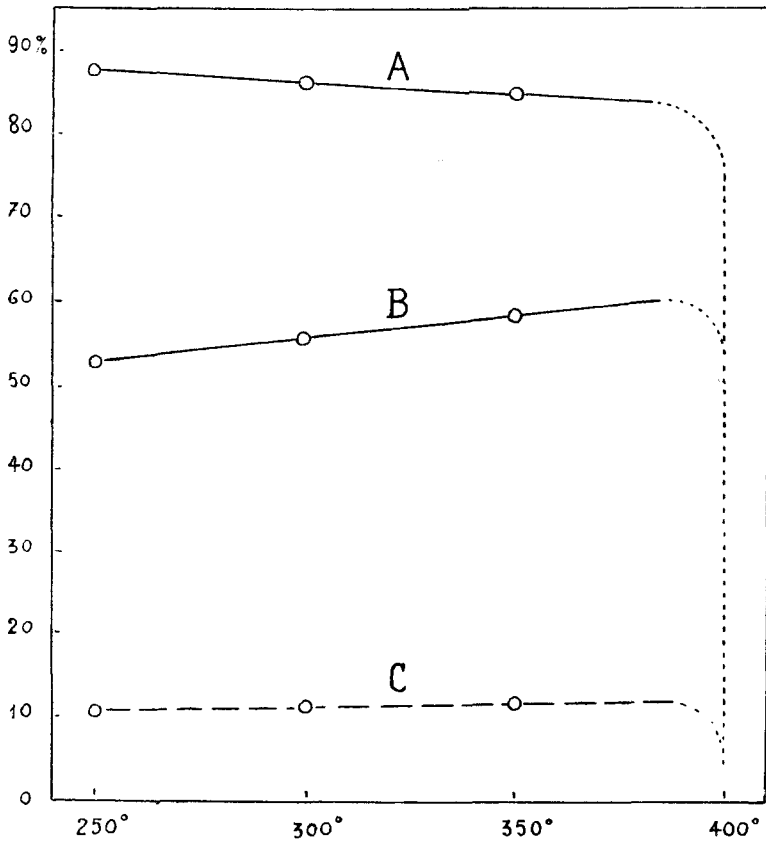
La séparation de l' $\alpha$ -chloronaphtalène du naphtalène n'ayant pas réagi et des dichloronaphtalènes formés a été réalisée par distillation fractionnée à pression ordinaire ou dans le vide.

L' $\alpha$ -chloronaphtalène a été recueilli dans la fraction distillant entre 250–270° à pression ordinaire ou sous un vide de 13 mm. de mercure entre 123–135°. Le chlore est dosé dans les diverses fractions, ce qui permet de déterminer la teneur totale en naphtalène, chloronaphtalène et dichloronaphtalène des produits de réaction. Signalons que le dosage par la méthode de *Carius* ne convient pas pour les dérivés chlorés dans le noyau aromatique; nous lui avons prêté la méthode à la chaux de *Liebig* ou celle de *Baubigny* et *Chavannes* par oxydation au mélange chromique. L' $\alpha$ -chloronaphtalène fractionné entre 123° et 135° dans un vide de 13 mm. de mercure ne contient en général

plus que des traces de naphthalène et de petites quantités de produits dichlorés, ce que nous avons cherché à confirmer par l'étude critique des constantes physiques des produits obtenus.

Voici en résumé les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus :

La chloruration a été effectuée premièrement sans catalyseur en faisant varier successivement la température de réaction, le rapport moléculaire du chlore avec le naphthalène et le débit des gaz dans la chambre à réaction. Les résultats, exprimés en rendements chimiques à partir du naphthalène mis en réaction et du naphthalène consommé, sont reportés dans les graphiques I, II et III.

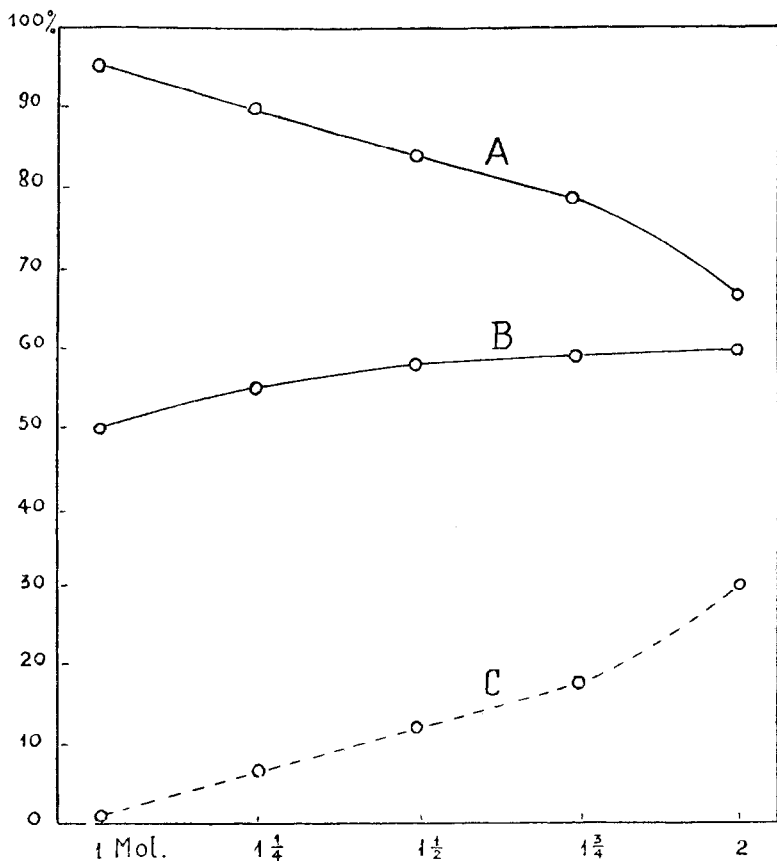


Graphique I.

A: Rendements en  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$  à partir du naphthalène consommé.

B: Rendements en  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$  à partir du naphthalène mis en réaction.

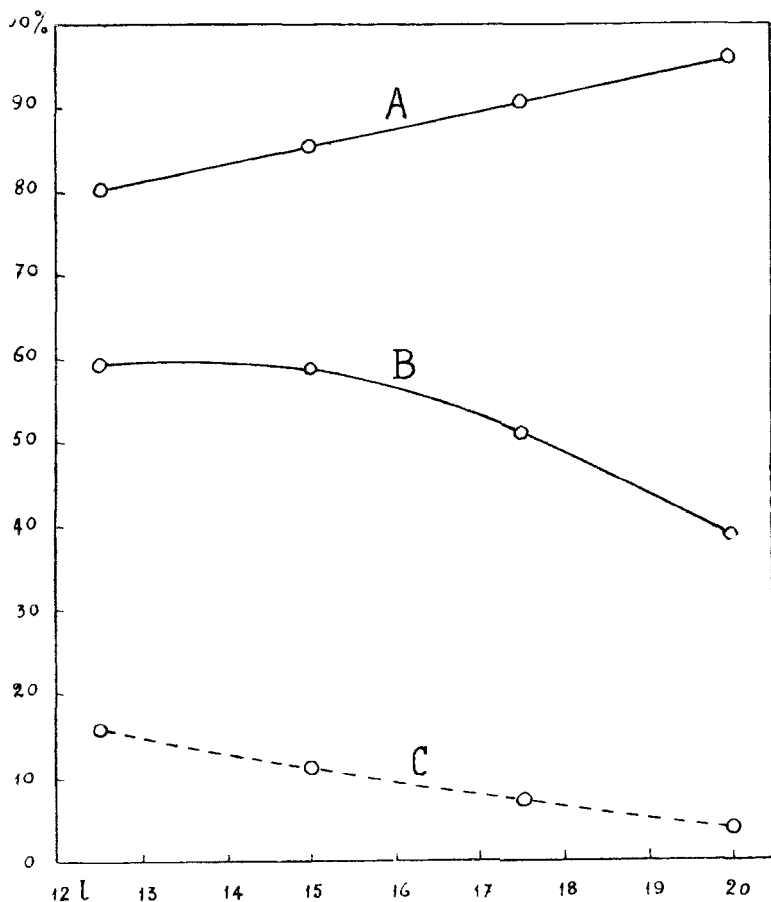
C: Rendements en  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$  à partir du naphthalène consommé.



Graphique II.

Abscisses: Molécules de chlore pour 1 mol. de naphthalène.

Le premier graphique nous montre que les rendements de la chloruration sont optima pour une température de 350°. A 400° par contre les produits sont rapidement et complètement brûlés. Le rapport moléculaire est ici de  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Cl}_2$  pour 1 Mol.  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  et le débit de chlore de 15 litres-heure. Dans le deuxième graphique nous confirmons un rendement optimum en chloronaphtalène pour un rapport moléculaire de  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Cl}_2$  pour 1 Mol.  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . L'excès de chlore est retrouvé dans les gaz sortant du four. Le troisième graphique nous fait constater une forte diminution de la chloruration pour des débits croissants des gaz dans le four à réaction et, dans les conditions opératoires réalisées, un rendement optimum de 59% à partir du naphthalène mis en réaction et de 85% à partir du naphthalène employé, pour un débit de 15 litres-heure de chlore.

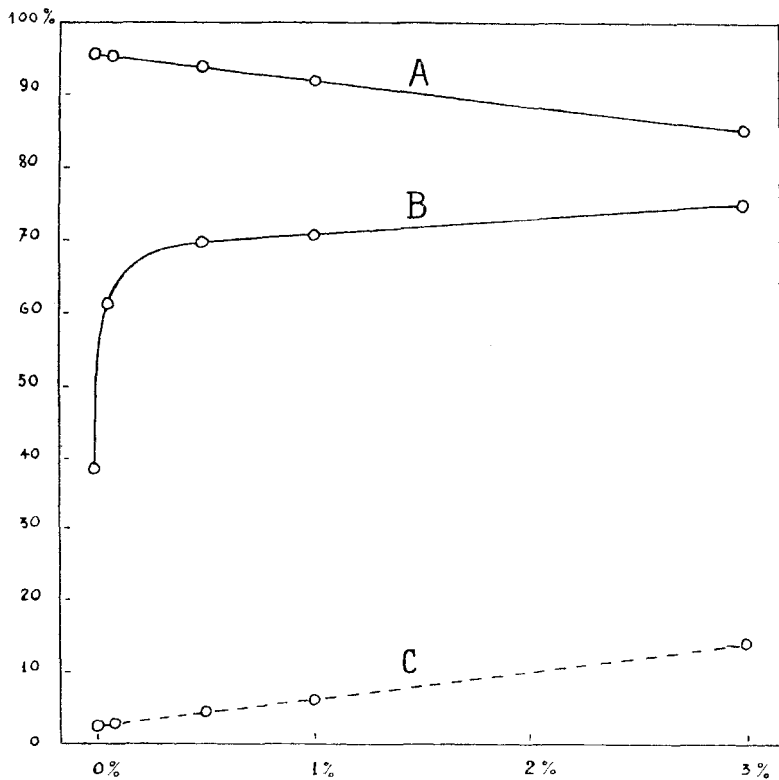


Graphique III.

Abscisses: Litres-heure de chlore.

Nous avons ensuite étudié la chloruration en présence de catalyseurs et plus spécialement en présence d'iode. Ce catalyseur présentait ici l'avantage de pouvoir être introduit dans le naphthalène fondu, où il se dissout très facilement, et de distiller avec celui-ci dans le vaporisateur. Les chlorures d'iode, produits intermédiaires de la catalyse et parfaitement reconnaissables dans le produit de réaction, sont décomposés lors de la distillation fractionnée; l'iode mis en liberté passe totalement avec le naphthalène récupéré (P. d'éb. de l'iode 184°; p. d'éb. de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>:216°). L'étude du graphique IV, où la chloruration a été effectuée en présence de quantités croissantes d'iode, nous montre nettement l'amélioration dans la monosubstitution. Les rendements ici sont optima pour des teneurs de 0,5% en iode. Déjà des traces

de ce corps exercent une action catalytique très favorable sur la réaction. Les rendements, pour un débit de chlore de 20 litres-heure, atteignent 70% à partir du naphthalène mis en réaction et 94% à partir du naphthalène consommé, ce qui souligne l'amélioration de la réaction.



Graphique IV.

Abscisses : Pourcentage d'iode à partir du naphthalène mise en réaction.

Le fer ( $\text{FeCl}_3$ ), pris comme type de catalyseur métallique, favorise, mais en moindre proportion, la chloruration, l'orientant plutôt vers la polychloruration. Le chlorure ferrique en outre distille à cette température, ce qui rend ici son emploi impossible.

La présence de masses de contact, comme la pierre-poreuse ou le charbon de bois, active sensiblement la mono- et la polychloruration; elle prolonge en effet l'action du chlore sur l'hydrocarbure et sur le produit déjà chloré.

Quelques recherches destinées à préciser l'économie du procédé nous ont montré que si l'on soumet le naphthalène non transformé et

contenant, à côté de la totalité de l'iode ayant servi comme catalyseur, une petite quantité de chloronaphtalène non éliminé lors du fractionnement, à une nouvelle chloruration, on retrouve les mêmes résultats qu'en partant de produits purs, l' $\alpha$ -chloronaphtalène de la précédente opération est récupéré. Le rendement à partir du naphtalène consommé correspond donc au rendement pratique.

Malgré la température élevée à laquelle nous avons travaillé, on obtient des rendements satisfaisants d' $\alpha$ -chloronaphtalène et une faible proportion de dérivés polychlorés; l'élévation de température ne semble donc pas favoriser cette polychloruration, ainsi que le signale par ailleurs *J. F. Conroy*<sup>1)</sup>.

L' $\alpha$ -chloronaphtalène obtenu par cette chloruration directe est techniquement pur, si l'on prend la précaution de le fractionner correctement au moyen de bonnes colonnes<sup>2)</sup>, ce qui peut se réaliser plus aisément dans l'industrie qu'au laboratoire.

L'action de l'iode comme catalyseur s'est donc révélée particulièrement intéressante dans cette étude. Ce corps oriente nettement la chloruration vers la monosubstitution. Il se prête en outre extrêmement bien au cas spécial de la chloruration en phase gazeuse du naphtalène. Il distille avec l'hydrocarbure, les chlorures d'iode formés sont décomposés par la distillation du produit brut et l'iode mis en liberté est totalement récupéré avec le naphtalène non transformé.

Les rendements satisfaisants obtenus en  $\alpha$ -chloronaphtalène permettent d'envisager à nouveau un emploi direct de ce dérivé pour la synthèse de produits intermédiaires, aussi avons-nous repris l'étude systématique de sa substitution, nitration et sulfonation notamment, études qui feront l'objet de publications ultérieures.

La mise en œuvre du procédé en phase gazeuse se révèle cependant, du fait des températures nécessaires, délicate, au point de vue appareils notamment<sup>3)</sup>. C'est pourquoi, enregistrant ces résultats encourageants, nous avons poursuivi l'étude de cette chloruration, mais dans d'autres conditions opératoires. Cette nouvelle étude nous a conduit à envisager, en collaboration avec *M. Fehlmann*, la chloruration du naphtalène dissous, chloruration qui fera prochainement l'objet d'une seconde publication.

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

---

<sup>1)</sup> Communication présentée au 49<sup>ème</sup> Congrès général de la Société américaine d'Electrochimie, Chicago. Tr. Am. Electrochem. Soc. **49**, 209 (1926).

<sup>2)</sup> Fait dont nous avons confirmé l'importance dans une recherche ultérieure, en collaboration avec *M. Fehlmann*.

<sup>3)</sup> La *Société pour l'Industrie Chimique à Bâle* (Ciba), que nous remercions très vivement de l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail, ayant soumis notre procédé à un examen technique, est arrivée à une conclusion semblable.

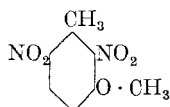
## Recherches dans le groupe des muscs artificiels II.

### Remarques sur l'élimination de chaînes latérales dans la nitration des composés aromatiques

par Richard de Capeller.

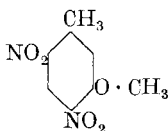
(17. III. 28.)

Dans son article paru dernièrement dans les *Helvetica*<sup>1)</sup>, *H. Barbier* rappelle que la nitration de certains corps aromatiques présentant plusieurs chaînes latérales peut aboutir à l'élimination d'une de ces chaînes et à son remplacement par un groupe  $-NO_2$ . Par analogie il admet comme très probable que dans la nitration de l'éther méthylique du butyl-m-crésol tertiaire, qui donne naissance d'une part au Musc-Ambrette dinitré et d'autre part à l'éther méthylique d'un dinitro-m-crésol (p. de f. 101<sup>0</sup>), ce dernier corps doit avoir la constitution:



La nitration aurait donc abouti à l'élimination du groupe butyle et à son remplacement par un groupe  $-NO_2$ .

Au cours de recherches que j'ai entreprises ces dernières années et que je n'ai pas encore publiées, j'ai eu aussi l'occasion d'obtenir ce corps au p. de f. de 101<sup>0</sup> (inodore) et de démontrer sa constitution définitive:



Je l'ai prouvé en remplaçant le groupe méthoxyle par un groupe amino<sup>2)</sup>, ce qui donne naissance à une amine de p. de f. 193<sup>0</sup>, identique à celui du 4,6-dinitro-3-amino-1-méthyl-benzène<sup>3)</sup>. Cette formule est également confirmée par le fait que les deux autres isomères possibles sont connus et que leur constitution est établie: le 3-méthyl-2,4-dinitro-anisol de p. de f. 115<sup>0</sup> et le 3-méthyl-2,6-dinitro-anisol de p. de f. 86<sup>04)</sup>.

<sup>1)</sup> *Helv.* **11**, 160 (1928).

<sup>2)</sup> Cette transformation se fait très aisément en chauffant à 100<sup>0</sup> avec de l'ammoniaque sous pression.

<sup>3)</sup> *Hepp*, *A.* **215**, 368 (1882).

<sup>4)</sup> *Soc.* **117**, 1618 (1920) [*R. B. Drew*]; *Soc.* **123**, 1984 (1926) [*Fr. H. Gornall et R. Robinson*].



Ce qu'il y a de remarquable dans ce cas c'est que le groupe butyle se trouve éliminé par la nitration sans être cependant remplacé par un radical  $-NO_2$ . D'ailleurs, ce mode d'élimination a déjà été signalé par *Battegay* et *Kappeler*<sup>1)</sup> qui, par nitration énergique du heptyl-m-xylène, n'ont obtenu que du trinitro-m-xylène. Au cours de mes recherches j'ai observé des cas semblables, en particulier:

- 1<sup>o</sup> En nitrant le produit issu de la condensation du m-xylène et de l' $\alpha$ -butylène en présence de chlorure d'aluminium, on peut obtenir en assez forte proportion du trinitro-m-xylène. (Nous avons tout lieu de croire que le premier groupe butyle s'est substitué presque exclusivement en position 5 par rapport aux deux groupes méthyles.)
- 2<sup>o</sup> Dans le cas du dérivé dibutylé (obtenu par la même méthode de condensation) le produit de la nitration, effectuée dans certaines conditions, peut être en quantité notable le 4,6-dinitro-1,3-diméthylbenzène. Il est intéressant de noter dans ce cas l'élimination de deux chaînes latérales constituées par des groupes butyles bien que la nitration n'ait pas été poussée à fond.
- 3<sup>o</sup> L'amyl-m-xylène obtenu par la réaction de *Friedel* et *Crafts* à partir du chlorure d'amyle tertiaire, doit être aussi constitué en majeure partie par le produit symétrique. Par nitration complète on obtient en quantité notable du trinitro-m-xylène.

Le mécanisme de ces réactions d'élimination est encore inconnu et je me propose d'en étudier encore quelques autres aspects.

Lab. de Chimie technique et théorique de  
l'Université de Genève.

---

### Über konjugierte Doppelbindungen V<sup>2)</sup>.

#### Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins

von **Richard Kuhn** und **Alfred Winterstein**.

(17. III. 28.)

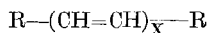
In einem Vortrag „Zu *Thiele's* Lehre der konjugierten Doppelbindungen“ hat der eine von uns (*R. K.*) auf der Versammlung südwestdeutscher Chemiedozenten in München am 22. April 1927 die Ähnlichkeit des Carotins mit den in unserer I. Mitteilung<sup>3)</sup> beschriebenen höheren Diphenyl-poly-enen hervorgehoben und an Hand von Farb-

<sup>1)</sup> Bl. [4] **35**, 991 (1924).

<sup>2)</sup> IV. Mitteilung: *Helv.* **11**, 144 (1928).

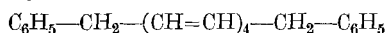
<sup>3)</sup> *Helv.* **11**, 87 (1928).

reaktionen erläutert<sup>1)</sup>. Die unerwartete Beständigkeit, welche die synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit einer grösseren Zahl konjugierter Doppelbindungen bei geeigneter Substitution an den Enden der Molekel aufwiesen, liess es möglich erscheinen, Verbindungen vom Typus



auch in der Natur zu begegnen, zumal der Weg der von uns eingeschlagenen Synthese — die schrittweise Aneinanderreihung von Acetaldehydmolekeln — auch von der Pflanze begangen werden könnte.

L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély<sup>2)</sup> haben nun soeben über die katalytische Hydrierung des Carotins  $C_{40}H_{56}$  berichtet, wobei 1 Mol Farbstoff 22 Wasserstoffatome addiert. Da das Hydrierungsprodukt  $C_{40}H_{78}$  nur um 4 Wasserstoffatome ärmer ist als ein Paraffin mit 40 Kohlenstoffatomen, ergibt sich die „überraschende Tatsache, dass Carotin im wesentlichen eine aliphatische Struktur besitzt“. Damit erhalten unsere Vermutungen über die Natur des Mohrrübenfarbstoffes eine wesentliche Stütze. Die noch nicht gezogene Schlussfolgerung, zu der unsere Modellversuche drängen, ist, dass im Carotin zahlreiche Doppelbindungen in konjugierter Form vorliegen. Offenbar wird nicht nur die Farbe, sondern auch die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure wie bei den Diphenyl-poly-enen<sup>3)</sup> bedingt durch die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen. Besondere Beachtung für die Konstitutionsbeurteilung des Carotins verdient die Feststellung, dass das „aliphatische“ Dibenzyl-octa-tetraen<sup>4)</sup>



noch völlig farblos ist. Von den 11 Doppelbindungen des Carotins muss jedenfalls der grösste Teil konjugiert sein, um — vorausgesetzt, dass alle Doppelbindungen in offener Kette liegen<sup>5)</sup> — die Farbe des Carotins zu erklären.

Wie uns die Herren P. Karrer und H. Salomon am 21. Februar dieses Jahres mitgeteilt haben, stellt das von ihnen aus Safran isolierte Crocetin eine Octaen-dicarbonsäure mit noch nicht näher ermittelten Seitenketten dar.

Zu den Pflanzenfarbstoffen, in denen eine grosse Zahl von konjugierten Doppelbindungen vorliegt, zählt auch das Bixin, der Farbstoff von Bixa Orellana L., der in grossen Mengen zum Färben von Käse, Butter und andern Fetten Verwendung findet. Gewisse Berührungspunkte zwischen Carotin und Bixin haben schon I. F. B.

<sup>1)</sup> In der Farbe und der tiefblauen Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure gleicht das Carotin etwa dem Diphenyl-tetradeca-heptaen.

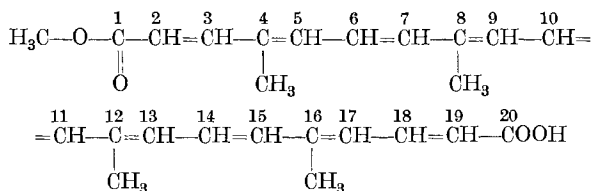
<sup>2)</sup> B. **61**, 566 (1928).

<sup>3)</sup> Helv. **11**, 151 (1928).

<sup>4)</sup> Helv. **11**, 134 (1928).

<sup>5)</sup> Diese Voraussetzung ist nicht erwiesen, da im hydrierten Carotin, wie aus der Formel  $C_{40}H_{78}$  folgt, zwei Ringsysteme vorliegen.

*van Hasselt*<sup>1)</sup>, sowie *J. Herzig* und *F. Faltis*<sup>2)</sup> hervorgehoben. Die Angaben der Literatur erscheinen ausreichend, um die Konstitution des Bixins versuchsweise durch eine Formel auszudrücken. Wir nehmen die von *A. Heiduschka* und *A. Panzer*<sup>3)</sup> ermittelte Zusammensetzung  $C_{25}H_{30}O_4$  an, da ihre Richtigkeit gegenüber der von *J. Herzig* und *F. Faltis* vertretenen Formel  $C_{26}H_{30}O_4$  nach zahlreichen eigenen Analysen äusserst wahrscheinlich ist. Die Formel



die wir zur Diskussion stellen, trägt folgenden Beobachtungen Rechnung:

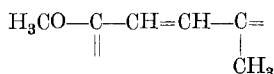
1. Das Bixin stellt den Mono-methylester einer Dicarbonsäure dar (*J. Herzig* und *F. Faltis*<sup>4)</sup>).

2. Die beiden Carboxyle sind ungleichwertig, da sich zwei verschiedene Methyl-äthyl-ester gewinnen lassen<sup>4)</sup>. Die Stellung des veresterten Carboxyls in obiger Formel ist willkürlich<sup>5)</sup>.

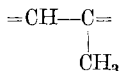
3. Das Bixin nimmt bei der katalytischen Hydrierung 18 Wasserstoffatome auf, wobei der Methyl-ester einer farblosen gesättigten Dicarbonsäure erhalten wird<sup>4)</sup>. Dieser ist, wie die Reduktionsprodukte der Diphenyl-poly-ene, viel leichter löslich und tiefer schmelzend als das Ausgangsmaterial.

4. Trotz der 9 hydrierbaren Doppelbindungen addiert das Bixin nur etwa 10 Halogen-atome. Beim Diphenyl-deca-pentaen, das katalytisch 10 Wasserstoffatome aufnimmt, gelang es uns<sup>6)</sup>, nur 6 Brom-atome anzulagern.

5. Methyl-bixin, in dem beide Carboxyle verestert sind, gibt beim Abbau mit Ozon Methyl-glyoxal und  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure-methylester (*I. J. Rinkes*<sup>7)</sup>), woraus auf den Rest



zu schliessen ist (C-atome 1—4 der Formel)<sup>8)</sup>. Methylglyoxal könnte überdies den C-atomen 3—4, 7—8, 11—12 und 15—16 mit der Gruppierung



entstammen.

<sup>1)</sup> R. **30**, 1 (1911).

<sup>4)</sup> A. **431**, 40 (1923).

<sup>2)</sup> B. **50**, 1525 (1927).

<sup>5)</sup> Vergl. dazu weiter unten Punkt 5.

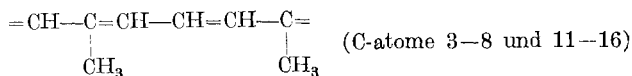
<sup>3)</sup> M. **35**, 997 (1914).

<sup>6)</sup> Helv. **11**, 143 (1928).

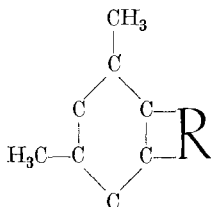
<sup>7)</sup> *I. J. Rinkes* und *I. F. B. van Hasselt*, Chem. Weekblad **13**, 1224 (1915).

<sup>8)</sup> Würde dieses Spaltstück auch aus Bixin selbst zu gewinnen, so wäre die angenommene Stellung des veresterten Carboxyls erwiesen.

6. Die Bildung von m-Xylol beim trockenen Erhitzen von Bixin spricht für das Vorliegen einer Gruppe:



Es ist nicht notwendig, im Bixin selbst einen aromatischen Ring anzunehmen. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an die von uns aufgefundenen Synthesen des Terphenyls<sup>1)</sup>. Für unsere Auffassung,



die wir der beistehenden aromatischen Formulierung des Bixins durch *van Hasselt* gegenüberstellen, spricht auch, dass beim oxydativen Abbau, der unter sehr verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurde, nie aromatische Säuren auftraten und dass nach erfolgter Hydrierung kein m-Xylol mehr erhalten wird. *J. Herzig* und *F. Faltis* kamen schon zu dem Schluss, „dass für die Abspaltung des m-Xylols ein gewisser Grad von Ungesättigkeit des Bixinmoleküls erforderlich ist“.

Die 1,5-Stellung mindestens zweier Methylgruppen, die sich aus der Bildung des m-Xylols ergibt, lässt einen Zusammenhang des Bixins mit dem Isopren und den Hemiterpenen vermuten, wie ihn schon *R. Willstätter* und *W. Mieg*<sup>2)</sup> für das Carotin angenommen haben. Die zur Erörterung gestellte Formel des Bixins lässt sich, um nur eine formelle Möglichkeit anzuführen, ableiten aus 3 Molekeln Citral, die unter zweimaligem Austritt von Wasser<sup>3)</sup> bei gleichzeitiger Dehydrierung ( $-2\text{H}$  für je  $\text{C}_8\text{H}_5$ ) zusammentreten, wobei noch die an Anfang und Ende der Kette zu liegen kommenden Doppelbindungen oxydativ unter Bildung der beiden Carboxylgruppen gesprengt werden.

Ob wirklich die Polyenkette durch Aldehydkondensationen entsteht, bleibt vorerst unentschieden. Jedenfalls geht, vom Isopren aus betrachtet, die Bildung des Bixins mit einer Dehydrierung Hand in Hand.

Die offenkettigen Abkömmlinge des Isoprens bilden sich in der Pflanze allem Anscheine nach auf dreierlei Art:

Durch direkte Addition der  $\text{C}_5\text{H}_8$ -Reste, die zu höheren Terpenen führt;

<sup>1)</sup> B. **60**, 432 (1927); Helv. **11**, 108 D, c (1928).

<sup>2)</sup> A. **355**, 19 (1907).

<sup>3)</sup> Zwischen Aldehydgruppe und einem Methyl des Isopropylidenrestes.

Durch Addition und gleichzeitige Hydrierung, wie sie *R. Willstätter*<sup>1)</sup> bei der Bildung des Phytols angenommen hat;

Durch Addition der  $C_3H_5$ -Reste unter gleichzeitiger Dehydrierung, wobei Pigmente mit konjugierten Doppelbindungen gebildet werden.

Im Farbstoff aus *Gardenia grandiflora L.* (japanisch: Kuchinashi oder San shi shi, chinesisches: Shan chih tzü), der uns durch freundliche Vermittlung von Hrn. Prof. *E. Winterstein* durch Prof. *U. Suzuki*, Tokio, übersandt wurde, scheint ein weiterer Vertreter aus der neuen Klasse gelber Pflanzenfarbstoffe vorzuliegen.

Die Synthese von Poly-enen, die an den Enden der Kette Carboxyle und hydroaromatische Ringe tragen, ist in Angriff genommen.

Zürich, Laborat. für allgem. und analyt. Chemie  
der Eidg. Techn. Hochschule.

## Über die Natur der Komplexverbindungen

von **Fritz Ephraim.**

(23. III. 28.)

Unter den chemischen Verbindungen glaube ich drei Typen unterscheiden zu dürfen, nämlich

erstens die Elektrovalenz- oder polaren Verbindungen,  
zweitens die Kovalenz- oder unpolaren Verbindungen,  
drittens die Feldvalenzverbindungen, zu denen die Additions- und Komplexverbindungen, auch viele polymerisierte und adsorbierte Kombinationen, ferner die Riesenmolekeln zu rechnen sind, aus denen die Krystalle wenigstens der polaren Verbindungen bestehen.

Elektrovalenzverbindungen entstehen durch Übernahme von Elektronen eines positiveren Elementes durch negativere, gemäss der bekannten von *Thomson*, *Kossel* und anderen ausgebauten Theorie.

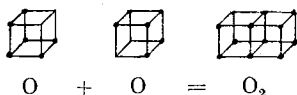
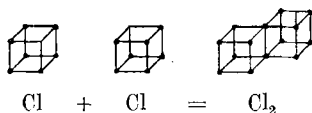


Die Elektronengebäude der Atome runden sich dabei zur Edelgas-konfiguration auf oder ab, wobei diejenigen Atome, welche Elektronen aufnehmen, zu negativen Ionen werden, diejenigen, die Elektronen abgeben, aber zu positiven.

In Kovalenzverbindungen ist bei der Verbindungsbildung keine Bereicherung und kein Verlust von Elektronen eingetreten. Gewisse

<sup>1)</sup> *R. Willstätter*, *E. W. Mayer* und *E. Hümi*, **A. 378**, 73 (1910/11), u. zwar S. 82.

Elektronen gehören aber mehreren Atomen gemeinsam an, gemäss den Anschauungen von *Lewis*, *Langmuir* und anderen:



Der alte Irrtum, der der Annahme dieser Theorie anfangs entgegenstand, dass es sich bei den entstehenden „Oktetten“ um Ruhelagen der Elektronen in den Würfecken handle, was der *Bohr*'schen Anschauung des Atommodells nicht entsprechen würde, dürfte nunmehr wohl behoben sein<sup>1)</sup>. Bei dieser Art der Bindung haben beide Atome elektrisch den gleichen Charakter; Elektronenverlust hat nicht stattgefunden, Ionen sind nicht gebildet.

Beide Typen sind Grenztypen; Übergangsglieder jeder Stufe bestehen.

Diesen beiden Typen hat man die Komplex- und Additionsverbindungen vergeblich einzuordnen versucht. Versuche wie diejenigen von *Sidgwick* und anderen sind durchaus unbefriedigend; eine Kritik derselben erfolgt an anderer Stelle<sup>1)</sup>. Es gibt jedoch noch einen dritten Weg, das Zusammenhaften von Atomen oder Molekeln mit Hilfe der Elektrostatik zu erklären. Bei elektronischer Verkettung sind es einzelne Punkte, die derzeitigen Lagepunkte der Elektronen, die die Verbindungsbildung massgebend beeinflussen. Aber ausser diesen Punkten bestehen ja auch ganze Felder in der Molekel oder sogar im Atom, die elektrostatisch anziehend wirken können, wie dies *Stark*, *Kauffmann*, *Thomson* und andere bereits erkannt haben. *Diese Felder möchte ich für die Bildung der Additionsverbindungen verantwortlich machen.*

Selbst ein aus einem Einzelatom bestehendes Ion ist an seiner Oberfläche nicht elektrisch gleichartig. An denjenigen Punkten, wo sich zeitlich ein Elektron befindet, ist der negative Charakter am ausgeprägtesten; an denjenigen aber, die zeitlich den Elektronen am entferntesten sind, tritt der positivierende Charakter des Atomkerns stärker hervor. Betrachten wir schematisch ein Metallion:

Dasselbe hat die Aussenelektronen des Metallatoms abgegeben und ist zur Edelgasform abgebaut. Die acht äussersten Elektronen des Edelgases mögen schematisch als an den acht Ecken eines Würfels

<sup>1)</sup> Vgl. mein demnächst erscheinendes Buch über: „Valenz- und Bindungslehre“, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

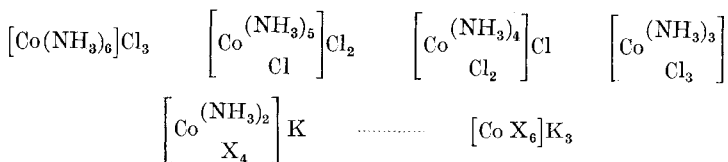
lokalisiert gedacht werden, im Sinne von *Born-Landé's* Würfelatom oder *Lewis' Oktetten*. Dass diese Lage in den Würfecken nicht als Ruhelage aufgefasst werden darf, ist selbstverständlich. Es sind vielmehr diejenigen Punkte der Elektronenbahn, an denen das Elektron nach aussen am intensivsten wirkt, also entweder diejenigen, in denen es sich im Augenblick befindet und somit zeitlich verschiebbar, oder, wenn in der Zeit beharrend, irgendwelche Schwingungsschwerpunkte.

Mit dieser Einschränkung ist somit das Metallion als von einem Oktett umgeben zu betrachten, dessen Elektronen die Ecken eines Würfels bilden. Diese Würfecken sind ausgezeichnet negative Punkte. Auf der Würfeloberfläche ihnen am entferntesten liegen die Mittelpunkte der Würfelflächen. Sie sind, unter dem Einfluss des positiven Atomkerns, wenn auch nicht selbst positiv, doch weniger negativ als die Eckpunkte. Die Würfeloberfläche wird also aus Kraftfeldern gebildet, deren negative Pole in den Ecken, deren positive in den Flächenmittelpunkten liegen. Nähert sich nun einem solchen Ion eine andere Molekel, die einen Bipol darstellt, z. B. Wasser oder Ammoniak, so wird die negative Seite des Bipols, das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom, von der Würfelflächen-Mitte angezogen. Da der Würfel sechs Flächen besitzt, so können sechs solche Molekeln an ihm Platz finden, entsprechend der Tatsache, dass die Koordinationszahl sechs die häufigste ist. Bei den kleinstvolumigen Elementen ist die maximale Koordinationszahl bekanntlich nur gleich vier; hier besteht aber, wie *Lewis* und seine Schule gezeigt haben, auch kein Würfeloktett, sondern die Elektronen sind an Tetraederecken gruppiert, also an einem Körper mit nur vier Flächenmittelpunkten. Bei sehr grossen Atomen kann die Koordinationszahl sechs überschritten werden. Soweit es sich dabei nicht um polymerisierte Molekeln der Neutralteile („Doppelwassermolekeln“) handelt, ist dies auf eine durch die Volumvergrößerung bewirkte, verstärkte Berührungsmöglichkeit der Neutralteile mit den positiven Stellen des Ions hervorgerufen.

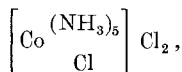
Auch die Edelgase selbst sollten gemäss dieser Auffassung von der „Feldvalenz“ Additionsverbindungen bilden können. Denn auch ihre Oktette müssen positivere und negativere Stellen zeigen. In der Tat sind sie imstande, Hydrate zu bilden, die, wie die meisten anderen Gashydrate, ungefähr sechs Molekeln Wasser enthalten und gar nicht sehr unbeständig sind. Natürlich sind aber die Molekelhydrate labiler als die der positiven Ionen, eben weil an ihren Oberflächen die Positivität gewisser Punkte weniger ausgeprägt ist.

Die sechs Flächenmittelpunkte eines Würfeloktetts bilden ihrerseits die sechs Ecken eines Oktaeders, auch hierin berührt sich die Feldvalenztheorie mit den experimentellen Tatsachen: *Werner* hat die oktaedrische Lagerung bei Koordination von sechs Resten bereits vermutet, und die röntgenographische Untersuchung hat sie erwiesen.

Betrachten wir nun an einem charakteristischen Beispiel die Konstitution von Komplexverbindungen, wie sie sich auf Grundlage der Feldvalenztheorie ergibt. In der Reihe:

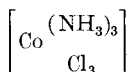


enthält das erste Glied ein Kobaltion und drei Chlorionen. Die sechs Ammoniakmolekeln sind durch Feldvalenz, also rein elektrostatisch und ohne wesentliche Elektronenverschiebung an die Würfelflächenmitten des Kobaltions gebunden. Im zweiten Glied,



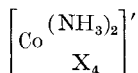
ist dem Kobalt-Oktett eine Ammoniakgruppe verloren gegangen. Es ist eine Besetzungsstelle frei geworden und diese kann nun von einem der Chlorionen in Anspruch genommen werden, das also in die „innere Sphäre“ rückt und nunmehr auch durch Feldvalenz gebunden wird. Der Unterschied gegenüber früheren Auffassungen besteht darin, *dass dabei das Chlor seinen Ionencharakter nicht verliert*. Dies Chloratom hat immer noch vom Kobaltatom ein Elektron übernommen und besitzt ein volles Oktett, gerade so wie die in „zweiter Sphäre“ befindlichen. Aber es kann seinen Ionencharakter nach aussen hin nicht zeigen, es kann weder durch Silbernitrat gefällt noch durch Leitfähigkeit nachgewiesen werden, weil die Feldvalenz es am Kobaltion festhält.

Treten im ganzen drei Ammoniakmolekeln aus, so können drei Feldvalenzstellen von Chlorionen eingenommen werden. Wir kommen dann zu der nicht „ionisierbaren“ Verbindung



Nach wie vor sind aber in dieser Chlorionen vorhanden. Die bindende Kraft der Feldvalenz ist jedoch so stark, dass die Eigenschaften freier Ionen nicht in Erscheinung treten. Es kann sehr wohl ein Atom durch Elektronenabgabe oder -aufnahme ein elektrisches Potential erhalten; dies wird sich aber nicht auswirken, wenn eine andere elektrische Kraft, hier die Feldvalenz, es paralyisiert.

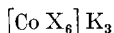
Gehen wir nun zu Verbindungen vom Typus



über. Hier hat sich die Zahl der negativen Ionen um eins vermehrt. Das Kobaltion, das schon in den Verbindungen mit drei negativen



Resten seine verfügbaren Aussenelektronen abgegeben hatte, vermag natürlich nicht, einen vierten Rest durch Aufladung zum Ion zu machen. Deshalb ist hier ein Hilfsatom notwendig, z. B. ein Kaliumatom, das sein Aussenelektron dem negativen Rest überträgt, selbst zum Ion wird und diesen zum Ion macht, das nun wiederum durch Feldvalenz gebunden wird. Im Endglied



schliesslich haben wir drei Hilfsatome und daher im Kern sechs negative Ionen, alle durch Feldvalenz so an das Kobaltion gebunden, dass ihr Ionencharakter verdeckt ist.

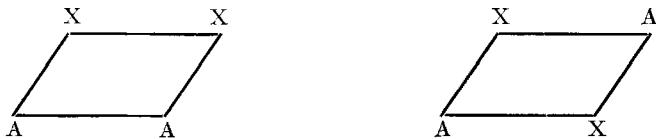
Diese Auffassung gibt eine anschauliche Erklärung für Additions- und Komplexverbindungen aller Art auf gemeinsamer Basis. Unter Zuhilfenahme der „Feldvalenz“, einer rein elektrostatischen Anziehung, gelingt die Erklärung der Konstitution dieser Verbindungsklassen ohne Annahme eines Elektronenüberganges. Jeder in den Komplex eintretende Teil bleibt vielmehr, was er vorher war: Ion, wenn er vorher Ion war, und „Neutralteil“, wenn er allein ein solcher ist. Die Fortexistenz der Einzelbestandteile im Komplex und die Möglichkeit ihrer Regeneration bei Zerfall desselben, charakteristische Merkmale der komplexen Bindung, können ebenso als Voraussetzung wie als selbstverständliche Folgerung der neuen Betrachtungsweise angesehen werden.

Auch die erfahrungsgemäss vorliegenden sterischen Verhältnisse folgen, wie z. T. schon gezeigt, von selbst. Ein Beispiel möge noch gegeben werden, an dem gezeigt werden kann, dass die Feldvalenzauffassung der früheren auch in sterischer Hinsicht überlegen ist.

Bekanntlich kommen Verbindungen, die den Komplex



enthalten, in zwei Isomeren vor. *Werner* erklärte diese Isomerie im Sinne einer cis- bzw. trans-Formulierung:



Die vier Substituenten sind hiernach flächig gelagert. Über diese Annahme hat sich kürzlich in der Literatur eine sehr umfangreiche Diskussion erhoben. *Reihlen* hat betont, dass, wenn man mit *Werner* die Affinität als eine vom Zentrum des Atoms aus nach allen Seiten hin gleichmässig wirkende Kraft ansieht, eine flächige Anordnung der Substituenten undenkbar sei. Diese sollten sich vielmehr dreidimensional

gruppieren, d. h. auf den Ecken eines Tetraeders. Am Tetraeder ist aber Stellungsisomerie nicht denkbar, da sämtliche Ecken allen andern vicinal sind.

Legt man aber die Würfelform des Ionenoktetts zugrunde, so ist bei vier Substituenten doch die flächige Lagerung die gegebene. Schaltet man nämlich von den möglichen sechs Angriffstellen an den sechs Würfelflächen zwei aus, so werden diese gewiss in symmetrischer Lage zueinander stehen, d. h. zum Beispiel die Ober- und Unterfläche des Würfels sein. Übrig bleiben dann die vier Seitenflächen, deren Mittelpunkte wirklich in einer Ebene liegen. Eine andere Anordnung würde sicherlich höchst instabil sein. *Werner* hat also auch hier wieder instinktiv das Richtige getroffen, als er flächige Lagerung bei solchen Verbindungen annahm.

Die Feldvalenz wird natürlich nur in Erscheinung treten können, wenn die betreffenden Atomstellen räumlich genügend freiliegen, um sie zu betätigen. Das ist z. B. bei Ionen in Lösung immer der Fall, aber nicht, wenn das Atom in eine es teilweise umgebende Molekel eingebaut ist. Das ist wohl der Grund, weshalb die Koordinationszahlen bei den sehr zur Addition geneigten aromatischen Verbindungen stets sehr niedrig sind, so dass diese etwa den Typen 1:1 oder 1:2 entsprechen. Hier sind die anlagernden Atome derart in ihre Umgebung eingebaut, dass für die Betätigung von Feldvalenz nur eine oder zwei Oktettflächen frei werden.

Weitere Ausführung von Gedanken über die Natur der Komplexverbindungen findet sich in meinem oben zitierten, demnächst erscheinenden Buche über „Valenz- und Bindungslehre“.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

---

### Synthèse du saccharose<sup>1)</sup>

par **Amé Pietet** et **Hans Vogel**.

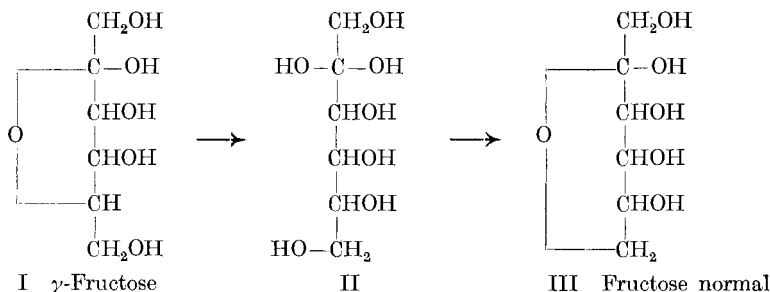
(30. III. 28.)

Le saccharose est de tous les sucres celui qui a été l'objet du plus grand nombre de travaux; cependant sa structure moléculaire n'est entièrement connue que depuis peu. Pendant de longues années on a dû se contenter de savoir qu'il est un éther mixte du glucose et du fructose, et que les deux hexoses y sont unis par leurs groupes réducteurs. Ce

---

<sup>1)</sup> Un court résumé de ce travail a été communiqué le 27 février 1928 à l'Académie des Sciences de Paris (C. r. **186**, 724).

n'est qu'à une époque très récente que *W. N. Haworth* et ses collaborateurs<sup>1)</sup> ont fait faire un pas de plus à nos connaissances en établissant ce point capital, que le fructose, lorsqu'il est engagé dans sa combinaison avec le glucose, s'y trouve sous une forme spéciale, qui n'est pas celle qu'il possède lorsqu'on l'en a retiré. Ces deux formes diffèrent par la nature du noyau oxygéné que contient leur molécule; dans la partie fructosique du saccharose on doit admettre l'existence d'un noyau à 5 atomes ou furanique (formule I), dans le fructose libre celle d'un noyau à 6 atomes ou pyranique (formule III); la modification furanique (que l'on désigne encore généralement sous le nom, assez mal choisi, de fructose  $\gamma$ ), n'est stable que dans ses dérivés; dès qu'elle est mise en liberté (tout au moins par hydrolyse), elle se transforme spontanément, par élargissement de son noyau, et sans doute en passant par l'intermédiaire d'un dérivé heptahydroxylé également instable (II), dans la forme pyranique, qui est celle du fructose ordinaire ou normal.



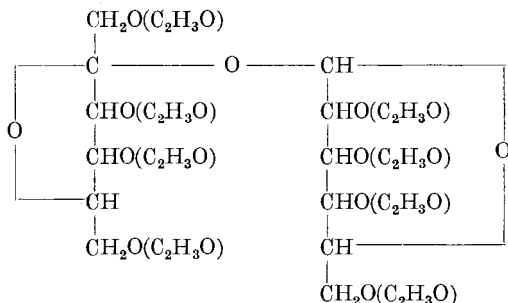
Il résulte de ces faits, qui paraissent définitivement acquis, qu'une synthèse du saccharose ne saurait être réalisée par combinaison du glucose avec le fructose normal, qui seul est à notre disposition; elle exigerait l'emploi du fructose  $\gamma$ . Or celui-ci nous est, et nous restera peut-être toujours, inconnu. Il nous a semblé qu'à son défaut on pourrait utiliser quelqu'un de ses dérivés possédant la stabilité requise. A côté de ceux que nous fournit la nature (sucre de canne, inuline), on n'en connaît qu'un petit nombre; ce sont surtout les dérivés méthylés ( $\gamma$ -méthylfructoside, tétraméthyl- $\gamma$ -fructose) préparés par *Irvine, Haworth, Menziès*. Mais ces corps ne peuvent entrer en ligne de compte pour une synthèse du saccharose, car les groupes méthyle qu'ils contiennent sont trop solidement reliés au reste de la molécule pour qu'on puisse espérer les en détacher une fois la condensation avec le glucose opérée.

Nous avons pensé que cette difficulté disparaîtrait si au lieu des dérivés alcoylés du  $\gamma$ -fructose on pouvait utiliser ses dérivés *acylés*, et nous nous sommes donné pour tâche de préparer son tétracétate 1, 3, 4, 6 (formule V).

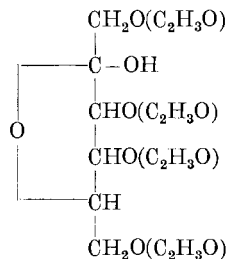
<sup>1)</sup> Soc. 1923, 294; 1926, 1858; 1927, 1040, 2308.

Tétracétate de  $\gamma$ -fructose.

Notre première idée a été de préparer ce corps par hydrolyse partielle de l'octacétate de saccharose:



IV Octacétate de saccharose



V Tétracétate de  $\gamma$ -fructose

Il nous a été possible d'effectuer cette opération par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, suivie d'un traitement par le carbonate d'argent. Nous avons obtenu ainsi un mélange des tétracétates des deux monoses. Mais en les recombinant au moyen de l'anhydride phosphorique et en saponifiant le produit, ce n'est point le saccharose que nous avons obtenu, mais un isomère, fusible à 127°. Nous aurons à revenir plus tard sur ce nouveau disaccharide, dont nous nous efforcerons d'élucider la nature.

La lecture d'un article récent de *H. Ohle*<sup>1)</sup> nous a ensuite aiguillés sur une autre voie, qui s'est trouvée meilleure. Cet auteur, à la suite de recherches sur les dérivés acétoniques du fructose, est arrivé à cette conclusion que la mutarotation de ce sucre est due à ce que, dans ses solutions, il s'établit un équilibre, non pas entre les formes  $\beta$  et  $\alpha$ , mais entre les formes  $\beta$  et  $\gamma$ . Dans toutes les solutions de fructose se trouverait donc une certaine quantité de la modification  $\gamma$ , et il serait peut-être possible de la convertir en un dérivé stable et en particulier en un acétate.

Afin de vérifier cette supposition, nous avons préparé, à partir du fructose normal, son tétracétate selon le procédé de *Hudson et Brauns*<sup>2)</sup>, qui consiste à traiter ce sucre, à une température voisine de 0°, par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc. On verse le mélange, après 1 heure de repos, dans de l'eau, on neutralise par le bicarbonate de soude, et on agite avec du chloroforme, qui s'empare de tous les acétates organiques. Par concentration de cette solution, la plus grande partie de l'acétate normal se dépose à l'état de cristaux. On les sépare mécaniquement du sirop épais qui les imprègne. C'est dans ce sirop que nous avons à rechercher la présence éventuelle d'un autre acétate.

<sup>1)</sup> B. 60, 1168 (1927).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 37, 2739 (1915).

Nous avons pour cela trituré ce sirop avec de l'éther absolument sec, et nous avons répété cette opération tant que cet éther dissolvait encore des traces d'acétate normal. Nous sommes arrivés ainsi à isoler un corps doué de propriétés très différentes et pratiquement insoluble dans l'éther. Malheureusement ce corps n'a montré aucune tendance à la cristallisation; même après un séjour de plusieurs semaines dans le vide sur du chlorure de calcium, il reste amorphe et vitreux. Néanmoins son analyse, sa cryoscopie et le fait qu'il réduit dès 40° la liqueur de Fehling, montrent qu'il constitue un second tétracétate:

*Analyse:* 0,1637 gr. subst. ont donné 0,2896 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0830 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> C 48,25 H 5,79%

Trouvé „ 48,24 „ 5,68%

*Cryoscopie:* 0,3307 gr. subst., 14,09 gr. benzène, abaiss. 0,35°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> 348

trouvé 344

Son *pouvoir rotatoire* est très différent de celui du tétracétate de fructose normal:

1. dans le chloroforme:  $c = 6,0784$   $l = 1$   $t = 20^{\circ}$   $\alpha = -0,14^{\circ}$   $[\alpha]_D = -2,30^{\circ}$

2. dans l'alcool:  $c = 3,3664$   $l = 1$   $t = 20^{\circ}$   $\alpha = -0,11^{\circ}$   $[\alpha]_D = -3,27^{\circ}$

Le pouvoir rotatoire du tétracétate normal est d'après nos observations:

1. dans le chloroforme:  $c = 2,9308$   $l = 1$   $t = 20^{\circ}$   $\alpha = -2,46^{\circ}$   $[\alpha]_D = -83,93^{\circ}$

2. dans l'alcool:  $c = 3,6568$   $l = 1$   $t = 20^{\circ}$   $\alpha = -3,00^{\circ}$   $[\alpha]_D = -82,04^{\circ}$

(*Hudson et Brauns*<sup>1)</sup> indiquent pour une solution dans l'acide acétique:  $[\alpha]_D = -85,6^{\circ}$ .)

Le nouvel acétate est très peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude; il se dissout très difficilement dans l'éther, mieux dans l'alcool et dans le chloroforme; il est insoluble dans l'éther de pétrole. Il décolore le permanganate à une douce chaleur. Sa saveur est très amère.

Ces propriétés tendaient à montrer que nous avions bien entre les mains un corps appartenant à la série  $\gamma$ . Nous aurions pu nous en assurer en le convertissant dans le  $\gamma$ -méthyl-fructoside préparé par *Irvine* et d'autres; nous ne l'avons cependant pas fait, pensant que la suite de nos opérations (condensation avec le tétracétate de glucose) suffirait à nous renseigner à ce sujet. On verra qu'en effet la preuve cherchée a été ainsi très nettement fournie.

L'idée émise par *Ohle* se trouve donc confirmée; dans les solutions de fructose il s'établit un équilibre entre la forme normale et la forme  $\gamma$ . Cela a lieu en particulier lorsque le dissolvant est l'anhydride acétique. Chacune des deux modifications s'acétyle ensuite pour son compte. 100 parties de fructose nous ayant donné (moyenne de plusieurs opé-

<sup>1)</sup> Am. Soc. **37**, 2739 (1915).

ractions) 6,5 parties de tétracétate  $\gamma$ , on calcule que cet équilibre s'établit approximativement entre 97 parties de fructose normal et 3 parties de fructose  $\gamma$ .

*Octacétate de saccharose.*

Etant en possession du tétracétate de  $\gamma$ -fructose, il nous restait à le combiner au tétracétate de glucose. Nous avons préparé ce dernier en suivant les indications de *E. Fischer* et *Delbrück*<sup>1)</sup> en partant du pentacétate. Puis nous avons dissous 4 gr. de chacun des deux tétracétates dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme parfaitement sec. Nous avons d'abord agité cette solution, à froid, avec un peu de chlorure de zinc, afin de provoquer l'équilibre entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$ , puis nous avons ajouté 4 gr. d'anhydride phosphorique, et continué l'agitation pendant 15 heures. La solution reste claire et presque incolore; l'anhydride phosphorique devient pâteux et reste adhérent aux parois du vase. On décante et on évapore à sec dans le vide; on obtient un résidu sirupeux.

Ce résidu doit sans doute être un mélange très complexe; il doit contenir les produits de condensation de chacun des acétates avec lui-même, ainsi que ceux provenant des diverses modifications des sucres en présence. Nous avons cependant été assez heureux pour pouvoir en retirer un corps bien défini, qui s'est trouvé être celui que nous attendions. Nous y sommes arrivés très simplement en dissolvant le mélange dans l'alcool absolu bouillant et en laissant la solution se refroidir. Il s'y est déposé, au bout de quelques jours, des cristaux bien formés qui, après recristallisation dans l'alcool, ont présenté tous les caractères principaux de l'octacétate de saccharose.

*Cryoscopie:* 0,3020 gr. subst., 10,20 gr. benzène, abaiss. 0,22°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>18</sub>	678
trouvé	686

<i>Point de fusion</i> de nos cristaux	70°
de l'octacétate de saccharose	70°
de leur mélange	70°

*Pouvoir rotatoire* en solution dans le chloroforme:

$c = 1,516 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = +0,90^\circ \quad [\alpha]_D = +59,4^\circ$

*Hudson* et *Johnson*<sup>2)</sup> indiquent pour le pouvoir rotatoire de l'octacétate de saccharose dans le chloroforme + 59,6°.

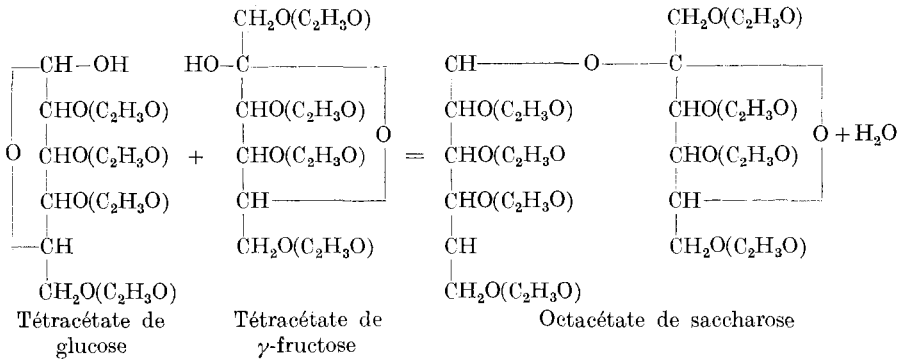
Il convient de noter que nous avons obtenu le même corps dans deux séries d'expériences; dans la première notre point de départ était un fructose préparé par interversion du saccharose, dans la seconde un fructose retiré de l'inuline, tous deux provenant de la maison *Kahlbaum*.

Nous avons répété 5 fois l'opération décrite plus haut, ce qui nous a fourni une dizaine de grammes d'octacétate.

<sup>1)</sup> B. **42**, 2775 (1909).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **37**, 2753 (1915).

La réaction a lieu selon l'équation suivante:



En fait, la synthèse du saccharose se trouvait réalisée par l'obtention de son octacétate, vu que ce dernier a déjà été converti en saccharose par saponification<sup>1)</sup>. Nous avons voulu néanmoins aller jusqu'au bout de notre travail en répétant l'opération avec notre produit.

### Saccharose.

Nous avons effectué la saponification de notre octacétate par le méthylate de sodium à basse température, selon le procédé de *Zemplén*. Nous avons obtenu une poudre blanche, que nous avons purifiée par dissolution dans peu d'eau et précipitation par un mélange de 5 parties d'alcool et 1 partie d'éther, puis par cristallisation dans l'alcool à 80%. Nous avons obtenu ainsi, avec un rendement presque théorique, de fort beaux cristaux; ceux-ci ont présenté les propriétés suivantes, que nous mettons en regard de celles du sucre de canne naturel.

*Analyse*: 0,1566 gr. subst. ont donné 0,2422 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0925 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 „ 42,18 „ 6,61%

*Cryoscopie*: c = 0,5070 gr. subst., 18,225 gr. eau, abaiss. 0,15°  
 Poids moléculaire calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> 342  
 trouvé 344

*Pouvoir rotatoire* en solution aqueuse:

c = 5,07 l = 1 t = 20° a = +3,36° [α]<sub>D</sub> = +66,37°

Pouvoir rotatoire du saccharose à la même conc. + 66,4°

*Pouvoir rotatoire* après interversion par l'acide chlorhydrique à 5%:

c = 0,5704 l = 2 t = 20° a = -0,235° [α]<sub>D</sub> = -20,6°

Calculé [α]<sub>D</sub> = -20,5°

*Mesures cristallographiques* (dues à l'obligeance de M. R. Galopin)

Formes observées: 100 (a) très développée, cristal aplati selon cette face  
 001 (c) bien développée  
 110 (p) et 110 (p') développement irrégulier  
 011̄ (q) et 011 (q') développement irrégulier  
 101̄ rarement observé

<sup>1)</sup> Königs et Knorr, B. 34, 4347 (1901).

Angles mesurés		Saccharose naturel d'après Wolff <sup>1)</sup>
110 : 110	78°, 42'	78°, 28'
100 : 001	76°, 28'	76°, 30'
001 : 011	40°, 52'	40°, 30'
$\beta$	103°, 32'	103°, 30'
a:b:c	1,2543 : 1 : 0,8899	1,2595 : 1 : 0,8782

*Point de fusion.* On sait depuis peu <sup>2)</sup> que le sucre de canne se présente sous deux modifications, l'une qui s'obtient par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool éthylique, l'autre qui se forme lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool méthylique. Nous avons constaté que la première fond à 184—185°, et la seconde à 170—171°. Dans le sucre du commerce les deux modifications se trouvent probablement mélangées, d'où le point de fusion de 160° donné pour le sucre de canne par la plupart des traités de chimie<sup>3)</sup>.

Avec le saccharose de synthèse, nous avons observé exactement le même phénomène; le sucre que nous avons obtenu en premier lieu, et qui avait été cristallisé dans l'alcool, a présenté le point de fusion de 184° (mélange 185°). Après l'avoir fait recristalliser dans l'alcool méthylique, nous avons observé 170° (mélange 171°). Il serait très intéressant d'examiner sur quoi reposent ces différences.

Quant aux autres propriétés du saccharose synthétique (saveur, solubilités, action des hydrates de calcium, strontium et baryum, absence de propriétés réductrices), nous les avons trouvées absolument identiques à celles du saccharose naturel.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

## Sur une rhamnosane

par Hans Vogel.

(30. III. 28.)

A. Pictet et ses collaborateurs ont préparé une série d'anhydrides internes des sucres en chauffant ceux-ci dans le vide. Ils n'ont toutefois appliqué cette réaction qu'aux hexoses et aux disaccharides qui en dérivent. Il était à prévoir qu'elle pourrait être étendue aux

<sup>1)</sup> J. pr. **28**, 129 (1843).

<sup>2)</sup> Heldermann, Z. physikal. Ch., **130**, 396 (1927).

<sup>3)</sup> Cf. Pictet et Andrianoff, Helv. **7**, 704 (1924).



pentoses. Cela était d'autant plus intéressant à rechercher que *O. von Lippmann* a retiré récemment<sup>1)</sup> des fleurs de nénuphar un corps de la formule  $(C_6H_{10}O_4)_n$ , insoluble dans l'eau (pouvoir rotatoire  $-135^\circ$ ), qui lui a fourni du rhamnose par hydrolyse et qu'il regarde en conséquence comme un anhydride de ce sucre ou comme un de ses polymères. J'ai voulu examiner si ce même anhydride, ou un corps du même genre, pourrait être obtenu, en partant du rhamnose, par le procédé de *Pictet*.

Dans ce but, 5 gr. de rhamnose anhydre, préparé à partir de son hydrate d'après les indications de *E. Fischer*<sup>2)</sup> et cristallisé deux fois dans l'acétone, ont été chauffés pendant 4 heures à  $150-155^\circ$  sous une pression de 15—16 mm. de mercure. Il y a dégagement d'eau et perte de poids de 9,5%. Le produit est purifié par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther sec. Il forme une poudre microcristalline blanche, peu hygroscopique et de saveur amère. Point de fusion  $90^\circ$ .

*Analyse:* 0,1205 gr. subst. ont donné 0,2174 gr.  $CO_2$  et 0,0750 gr.  $H_2O$

Calculé pour  $C_6H_{10}O_4$  C 49,29 H 6,90%

Trouvé „ 49,20 „ 6,96%

*Cryoscopie:* 0,4092 gr. subst., 15,11 gr. eau, abaisse. 0,33°

Poids moléculaire calculé pour  $C_6H_{10}O_4$  146

trouvé 152

*Pouvoir rotatoire* en solution aqueuse:

$c = 8,010 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ \quad a = +0,20^\circ \quad [\alpha]_D = +2,50^\circ$

Cette *rhamnosane* est extrêmement soluble dans l'eau froide, ainsi que dans les alcools méthylique et éthylique; elle est assez facilement soluble dans l'acétone et dans la pyridine, et insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

L'ébullition de sa solution aqueuse, poursuivie pendant 2 heures, la convertit en rhamnose. Cette solution réduit alors la liqueur de Fehling et donne une osazone fusible à  $180^\circ$  (point de fusion de la rhamnosazone  $180^\circ$ , du mélange des deux corps  $180^\circ$ ). Le pouvoir rotatoire de la solution s'est en même temps élevé:

$c = 3,190 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ \quad a = +0,26^\circ \quad [\alpha]_D = +8,15^\circ$

(Le pouvoir rotatoire du rhamnose est  $8,07^\circ$ )

Par ébullition avec l'acide sulfurique très dilué, la rhamnosane est transformée en rhamnose déjà en 1 heure.

*Dérivé acétylé.* — Chauffée avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, la rhamnosane subit une profonde décomposition. J'ai pu cependant en obtenir un dérivé acétylé en procédant comme suit: 4 gr. de rhamnosane sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de pyridine, mélangés à 20 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et abandonnés pendant 2 jours à la

<sup>1)</sup> B. 58, 425 (1925).

<sup>2)</sup> B. 28, 1162 (1895).

température du laboratoire; on verse ensuite dans l'eau glacée; il se précipite des flocons blancs, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche dans le vide.

Poudre amorphe, insipide, stable à l'air, fusible à 102—105°, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans le chloroforme, l'éther, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole.

L'analyse et la cryoscopie conduisent à la formule d'un *diacétate*:

*Analyse*: 0,1072 gr. subst. ont donné 0,2046 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0592 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> C 52,15 H 6,13%

Trouvé „ 52,05 „ 6,18%

*Cryoscopie*: 0,4040 gr. subst., 15,72 gr. benzène, abais. 0,52°

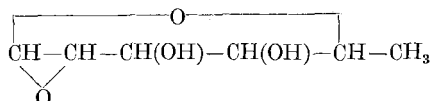
Poids moléculaire calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> 230

Trouvé 252

*Pouvoir rotatoire* en solution dans le chloroforme:

$c = 1,05 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ \quad a = +0,32^\circ \quad [\alpha]_D = +30,47^\circ$

*Constitution de la rhamnosane*. — Son comportement vis-à-vis de l'eau bouillante semble la rapprocher de la glucosane  $\alpha$  et faire supposer dans sa molécule la présence d'un noyau d'oxyde d'éthylène. Elle posséderait alors la formule suivante:



Il résulte de ce qui précède que la rhamnosane obtenue par déshydratation du rhamnose est très différente de celle que *O. von Lippmann* a retirée des fleurs de nénuphar. Celle-ci, vu son insolubilité dans l'eau, est certainement un polymère, et il est probable qu'elle dérive d'une autre rhamnosane.

J'ai essayé de polymériser celle que je viens de décrire en la chauffant avec du chlorure de zinc, soit à la pression ordinaire, soit dans le vide, mais je n'ai réussi ainsi qu'à la décomposer entièrement.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

## Über eine neue Acroleinreaktion

von J. Pritzker.

(30. III. 28.)

Es gibt eine grosse Zahl von Reaktionen, welche zum Nachweis von Acrolein empfohlen werden. Exakt soll nur der Nachweis nach *Oechsner de Coninck*<sup>1)</sup> sein. Nach diesem Verfahren leitet man die Acroleindämpfe in Wasser ein, lässt einen Sauerstoffstrom hindurchgehen, behandelt mit Silberoxyd und konzentriert. Das acrylsaure Silber scheidet sich aus und kann dann analysiert werden. Dass dieser Weg sehr umständlich ist, liegt auf der Hand. Die verschiedentlich zum Nachweis des Acroleins herangezogenen Farbenreaktionen sind, wie *Rosenthaler* richtig bemerkt, mit Vorsicht zu benutzen, weil sie nicht selten auch bei anderen Aldehyden ähnlich auftreten.

*Wilmer C. Powick* hat anlässlich einer ausführlichen Studie über die bekannte Fettverdorbenheitsreaktion nach *Kreis* in einer Arbeit, betitelt: "Compounds developed in rancid fats, with observations on the mechanism of their formation"<sup>2)</sup> Versuche mitgeteilt, die nicht nur eine vollständige Klärung der betreffenden Reaktion brachten, sondern auch dazu geeignet sind, um Acrolein eindeutig nachzuweisen. *Powick* verfährt folgendermassen:

Eine kleine Menge (3–4 Tropfen) einer verdünnten Acroleinlösung wird mit der gleichen Menge 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, die Mischung eine Minute stehen gelassen, worauf 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure  $d = 1,19$  und 5 cm<sup>3</sup> einer 1-promill. ätherischen Phloroglucinlösung zugefügt werden. Das Ganze wird hierauf ca. 1 Minute lang geschüttelt. Die Salzsäureschicht färbt sich intensiv rot.

*Pritzker* und *Jungkunz*<sup>3)</sup> haben die Versuche *Powick's* nachgeprüft und die Angaben des Autors vollauf bestätigt.

Für Versuchszwecke empfiehlt sich die Darstellung des Acroleins nach der Methode von *Bergh*<sup>4)</sup>, wobei man folgendermassen arbeitet:

Man gibt in einen Kolben aus Jenaglas 95 Teile Glycerin ( $d = 1,26$ ), 5 Teile sirupöse Phosphorsäure (85%) und fügt etwas Bimstein hinzu. Nach erfolgter Verbindung mit einem guten Kühler wird im Sandbade vorsichtig erhitzt und so lange destilliert, bis etwa 20 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat zeigt die typischen Eigenschaften des Acroleins. Für Versuchszwecke kann es ohne weiteres verwendet werden.

*Powick* hat seine Reaktion noch in folgender abgeänderten Weise durchgeführt:

1) *L. Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen (1914) S. 129.

2) Journal of agricultural Research, Washington D. C. **26**, 323/362 (1923).

3) *Pritzker* und *Jungkunz*: Über Entstehung und Nachweis der Verdorbenheit von Fetten und Ölen, Z. Unters. Lebensmitt. **52**, 195 (1926) und **54**, 242 (1927).

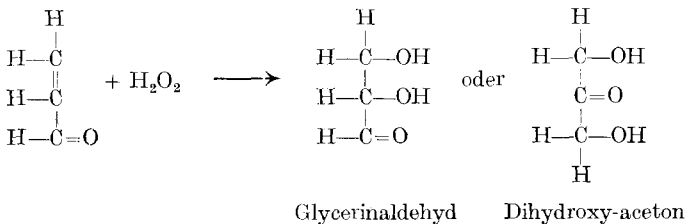
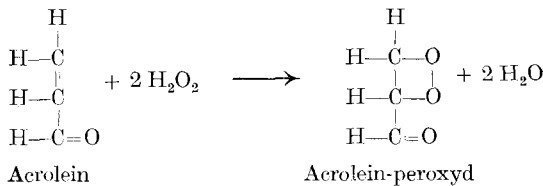
4) *G. Bergh*, Über die Darstellung des Acroleins. J. pr. [2] **79**, 351/357 (1908).

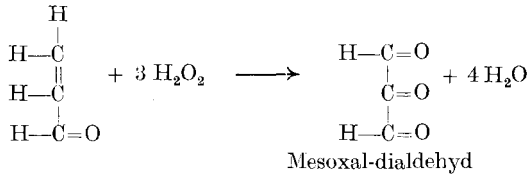
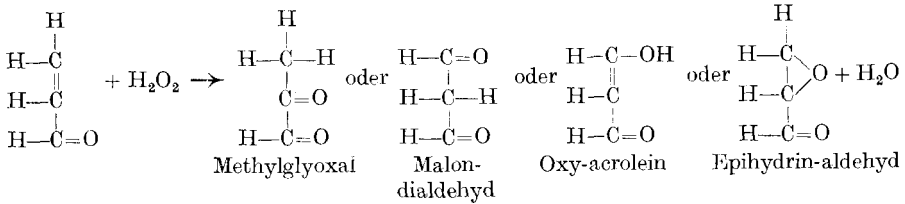
2–3 Tropfen Acrolein wurden mit 1 Tropfen 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und mit 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure (d = 1,19) durchgemischt. Nach 1 Minute gibt man zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds ein paar Tropfen Kaliumjodid (10%) hinzu und entfernt das überschüssige Jod mit etwas Thiosulfat. Hierauf wird mit 5 cm<sup>3</sup> Benzol in einem kleinen Scheidetrichter geschüttelt, die saure Lösung abgelassen und die Benzolschicht einmal mit Wasser gewaschen. In einem Schüttelzylinder wird zu 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1,19) etwas einer gesättigten Resorcin-Benzollösung, daraufhin die abgetrennte Benzollösung zugefügt und alles 1 Minute lang durchgeschüttelt. Der so ausgeführte Versuch ergibt dieses Mal eine prächtige rot-violette Färbung. Wird statt Resorcin-Benzollösung eine 1 promill. Naphтолresorcin-Ätherlösung verwendet, so werden prächtige Grünfärbungen erhalten.

In allen diesen Ausführungsarten eignen sich die Reaktionen *Powick's* ausgezeichnet als Vorlesungsversuch. Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, dass belichtete, talgige und verdorbene Fette und Öle nach den Verdorbenheitsreaktionen von *Kreis* genau die gleichen Färbungen zeigen, die nun von *Powick* aufgeklärt wurden.

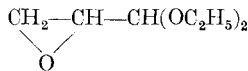
Crotonaldehyd gibt diese Reaktionen nicht. Folgende Verbindungen sind bis jetzt durchgeprüft worden, ohne die Reaktion *Powick* zu geben: Ameisen-, Essig-, Butter-, Capron-, Heptyl-, Nonyl-, Capryl-, Hydroxystearin-, Dihydroxy-stearin-, Diketo-stearin-, Azelain- und Acrylsäure. Ferner Azelain-halbaldehyd, Formaldehyd, Acet-, Butyl-, Heptyl-, Nonylaldehyd, Methylglyoxal, Dihydroxy-aceton und Ölsäureozonid. Es entsteht nun die Frage: welcher Körper bildet sich denn aus Acrolein und Wasserstoffsuperoxyd, der dann mit Phloroglucin Rotfärbungen ergibt?

Acrolein und Acrylsäure geben direkt mit Phloroglucin keine Rotfärbungen; es muss also irgend eine Oxydationsstufe des Acroleins vorliegen, damit die Reaktion eintritt. Man kann sich etwa folgende Ableitungsmöglichkeiten von Acrolein und Wasserstoffperoxyd vorstellen:





*Powick* hat dann sämtliche vorstehend angeführten Verbindungen geprüft; mit Ausnahme des Epihydrin-aldehyds, verlief bei allen diesen Verbindungen die Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure negativ. Nun ist der Epihydrin-aldehyd als solcher bis jetzt nicht isoliert worden, hingegen sind Acetale dieser Verbindung bekannt. Das nach der *Wohl*-schen<sup>1)</sup> Synthese dargestellte Epihydrin-aldehyd-diacetal von der Formel:

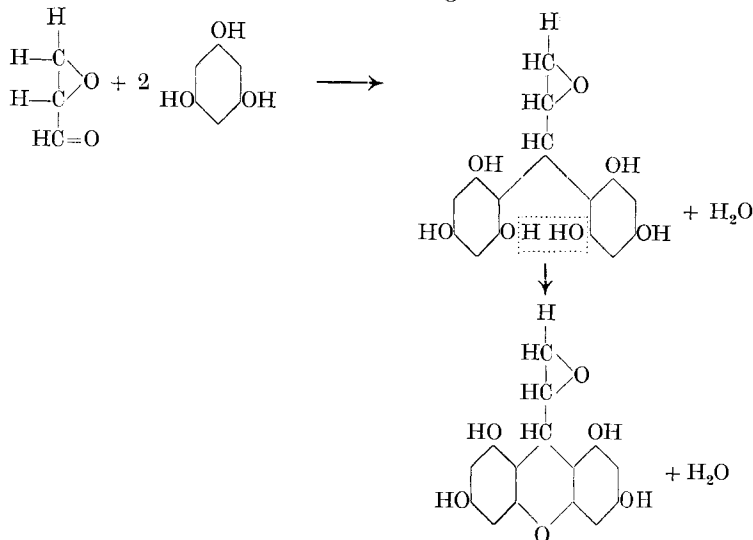


gab denn auch mit Phloroglucin-Salzsäure die bereits mehrfach erwähnte Rotfärbung, die auch spektroskopisch verglichen, genau mit der *Powick*'schen Acroleinreaktion übereinstimmte. Es ist dann auch *Powick* gelungen, das Kondensationsprodukt mit Phloroglucin in folgender Weise zu erhalten:

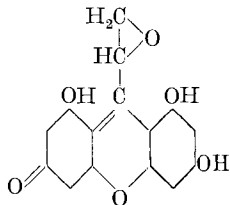
„Twenty-five cc. of a 5 per cent aqueous solution of freshly prepared acrolein were treated with an excess of pure 30 per cent hydrogen peroxide and about 300 cc of concentrated hydrochloric acid. Three hundred cubic centimeters of a 1 per cent ethereal solution of phloroglucin were added immediately, and the mixture was shaken in a separatory funnel. An intense red color was immediately imparted to the hydrochloric acid layer, followed rapidly by the separation of a deep purple precipitate. The hydrochloric acid layer containing the precipitate was separated from the ether that was thrown out of solution, and filtered. The precipitate, which had been collected on a *Buchner* funnel, was washed thoroughly with water, air dried, and tested for solubility with a view to its recrystallization. It proved to be insoluble in alcohol, ether, benzene, chloroform, acetone, carbon tetrachlorid, carbon bisulphid, isoamyl alcohol, butyl alcohol, methyl alcohol, petroleum ether, and pyridin; very slightly soluble in glacial acetic acid and in concentrated hydrochloric acid; and somewhat more soluble, possibly with decomposition, in alkaline solutions. The solubility in all of these solvents seemed to be too small for purposes of crystallization. The substance also appeared to char before it melted. No indication could be obtained, therefore, as to its probable purity. It was nevertheless dried to constant weight at a temperature of 105° C. and analyzed. . . .“

<sup>1)</sup> *A. Wohl* und *Fr. Momber*, Über d- und l-Glycerinaldehyd. B. **47**, 3346—3358 (1914).

*Powick* kommt dann zu einer Verbindung von der Bruttoformel  $C_{15}H_{12}O_6$ , deren Entstehung er sich folgendermassen erklärt:



Aus dem Epihydrin-aldehyd und Phloroglucin bildet sich unter Austritt von 2 Mol. Wasser ein Kondensationsprodukt, nämlich ein Phloroglucid des Epihydrin-aldehyds. Anlässlich eines Vortrages in der Basler Naturforschenden Gesellschaft machte mich Prof. Dr. *H. Rupe* darauf aufmerksam, dass die Ableitung von *Powick* kaum zutreffen dürfte; ein solches Phloroglucid wäre farblos, während es in Wirklichkeit intensiv rot gefärbt ist. Das Verhalten des Körpers wird eher die nachstehende chinoide Formel in Erwägung ziehen lassen:



Selbstverständlich sind auch noch andere Kondensationsmöglichkeiten zwischen Phloroglucin und Epihydrin-aldehyd denkbar. Leider liegt unser gegenwärtiges Arbeitsgebiet etwas abseits von der Farbstoffchemie, so dass eine weitere Verfolgung des Problems unsererseits in absehbarer Zeit nicht erfolgen kann. Nachdem es nun gelungen ist, diesen Körper, der bei der Verdorbenheitsreaktion *Kreis* entsteht, auf synthetischem Wege herzustellen, so wird die konstitutionelle Aufklärung dieser interessanten Verbindung nicht lange auf sich warten lassen.

Basel, Laboratorium des Verbandes Schweizerischer Konsumvereine.

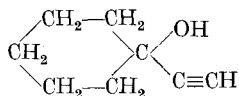
## Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.

### I. Cyclohexyliden-acetaldehyd

von H. Rupe, W. Messner und E. Kambli.

(30. III. 28.)

In einer kurzen vorläufigen Mitteilung zeigten *Rupe* und *Kambli*<sup>1)</sup>, dass Acetylen-carbinole, welche leicht aus Ketonen mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid oder Natrium erhalten werden können, beim Erwärmen mit Ameisensäure in ungesättigte Aldehyde übergehen. Es hat sich nun ergeben, dass dies eine ganz allgemeine Reaktion ist, alle Acetylen-carbinole, die bisher untersucht worden sind, lassen sich in dieser Weise zu Aldehyden umlagern<sup>2)</sup>, so weit unsere Erfahrungen reichen, geht diese Reaktion am besten mit den cyclischen Acetylen-carbinolen, sie kann aber auch bei den aliphatischen Verbindungen sehr befriedigende Ausbeuten geben. Im nachfolgenden soll über eine Untersuchung berichtet werden, in der die Darstellung, die Eigenschaften und die Konstitution eines einfachen cyclischen Aldehydes studiert wurden, wobei wir vom Acetylen-carbinol des Cyclohexanons ausgingen.



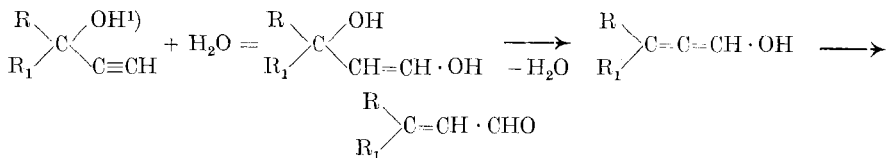
Die Umlagerung des leicht zugänglichen Acetylen-cyclohexanoles führten wir mit Hilfe von technischer, 86-proz. Ameisensäure durch. Eine grössere Reihe von Versuchen zeigte, dass die Ausbeute an Aldehyd eine um so bessere ist, je mehr Säure angewendet wird, wir nahmen schliesslich auf ein Teil Acetylen-carbinol neun Teile Ameisensäure. Dagegen scheint die Zeit des Erhitzens weniger in Betracht zu kommen. Charakteristisch für diese Umlagerungen ist die regelmässig beobachtete Erscheinung, dass kurze Zeit nach dem Anheizen der Mischung von Carbinol und Säure eine lebhaft spontane Reaktion unter kräftigem Aufsieden einsetzt, welche ohne äussere Wärmezufuhr mehrere Minuten andauert.

Doch welches ist der Mechanismus dieser Reaktion? Es handelt sich sicherlich nicht um eine der Pinakolin- oder der Semipinakolin-Umlagerung analoge Reaktion, da man es hier nicht mit einer Abwanderung eines Radikales von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen zu tun hat, wir haben deshalb die einfachste Erklärung adoptiert: Anlagerung und Wiederabspaltung einer Molekel Wassers. Dabei wird

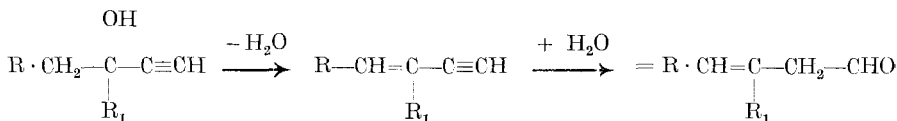
<sup>1)</sup> Helv. **9**, 672 (1926).

<sup>2)</sup> Mit einer Ausnahme: Acetylen-carbinol aus Methylheptenon verhält sich anders.

als Zwischenstufe eine Oxymethylenverbindung gebildet, welche sich zum ungesättigten Aldehyd umlagert:



Dass ein und dasselbe Reagens, hier die Ameisensäure, zuerst wasseranlagernd, dann abspaltend, wirkt, hat nichts Befremdendes, man erinnere sich an das analoge Verhalten der Schwefelsäure. Neben dieser Auffassung wurde von uns noch eine zweite diskutiert, die folgendermassen zu formulieren wäre:



dem bei der Umlagerung der Acetylen-carbinole aus aliphatischen Ketonen oder vom Typus Acetophenon entstehen hauptsächlich Aldehyde, welche die Doppelbindung in der  $\beta, \gamma$ -Stellung zur Aldehydgruppe liegen haben. Dennoch geben wir der ersten Auffassung den Vorzug, weil wir bis jetzt bei der Umlagerung von cyclischen Acetylen-carbinolen stets Aldehyde mit der  $\alpha, \beta$ -ständigen Äthylenbindung erhielten, obwohl dort eine Wasserabspaltung unter Entstehung einer Doppelbindung in  $\beta, \gamma$ -Stellung ebenso leicht hätte erfolgen können.

Der Aldehyd aus dem Acetylen-carbinol des Cyclohexanons ist, wie die fraktionierte Krystallisation seines Semicarbazones zeigte, vollkommen einheitlich, da nur ein Semicarbazon gefunden werden konnte.

Was nun die Konstitution dieses Aldehydes betrifft, so war anzunehmen, dass sie der Formel I entspräche, allein es war nicht ausser acht zu lassen, dass auch eine Formel II möglicherweise in Betracht gezogen werden müsse, besonders deshalb, weil bei der Umlagerung der aliphatischen Acetylen-carbinole zu ungesättigten Aldehyden eine Verschiebung der Doppelbindung von der Aldehydgruppe weg in fast allen Fällen beobachtet werden konnte.

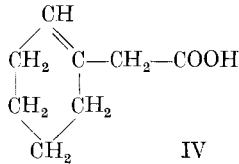
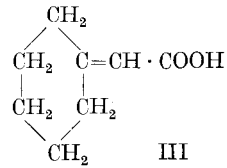
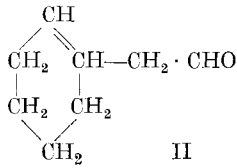
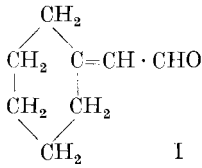
Das Einfachste wäre nun gewesen, um diese Konstitution aufzuklären, den Aldehyd zur Säure zu oxydieren, um so mehr, als eine der beiden hier in Betracht kommenden Säuren schon von *Wallach*<sup>2)</sup> dargestellt worden ist. Er erhielt sie beim Behandeln von Cyclohexanon mit Bromessigester und Zink, d. h. es entstanden bei dieser Umsetzung zwei isomere Säuren, von einer konnte die Konstitution mit Sicherheit

<sup>1)</sup> R und R<sub>1</sub> mögen beliebige Gruppen bedeuten, können auch einem Ring angehören.

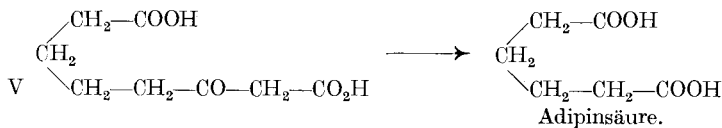
<sup>2)</sup> *Wallach*, A. **314**, 151, (1900); **343**, 51 (1905); **347**, 316 (1906); **353**, 287 (1907); **359**, 308 (1908); **365**, 255 (1909).



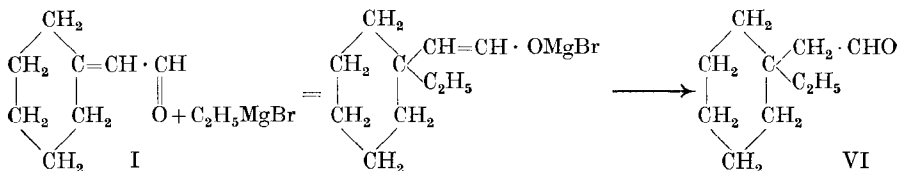
festgestellt werden, nämlich für die Verbindung III, während für die zweite Säure die Frage nach der Konstitution offen gelassen werden musste, d. h. es ist nicht ganz sicher, ob ihr die Formel IV zukommt.



— Leider ist es uns nicht gelungen, durch oxydativen Abbau einen Einblick in die Konstitution unseres Aldehydes zu erhalten, da uns die Darstellung einer jener beiden Säuren von *Wallach* nicht gelang. Wir versuchten sehr viele Methoden anzuwenden, aber wenn wir ein fassbares Oxydationsprodukt isolierten, so war es immer Adipinsäure, die oft in sehr reichlicher Menge erhalten werden konnte, unseres Erachtens aber keinen genügenden Aufschluss über die Struktur des Aldehydes gibt. Denn hat dieser die Formel I, so wird er zunächst natürlich zum Cyclohexanon abgebaut, dieses wird bekanntlich leicht, wie unsere Versuche bestätigten, zu Adipinsäure aufoxydiert. Aber man muss zugeben, dass auch eine Formel II bei der Oxydation Adipinsäure liefern kann, indem zunächst als Zwischenprodukt eine Ketosäure V entsteht, die aber weiter zur Dicarbonsäure oxydiert werden könnte.

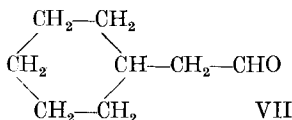


Nun wurde ein anderer Weg versucht, nämlich die Überführung des Aldoximes in das Nitril und Verseifung des letzteren zur Säure; die Darstellung des Nitriles gelang aber nicht. Schliesslich kamen wir auf folgendem Wege zum Ziele: der Aldehyd wurde mit Äthyl-magnesiumbromid umgesetzt, hierbei entstand nicht nur der normalerweise zu erwartende sekundäre Alkohol, sondern noch in beträchtlicher Menge ein neuer Aldehyd VI, dessen Bildung nur so gedeutet werden kann, dass hier auch eine 1,4-Addition stattgefunden hat, wie sie zuerst *Kohler* so häufig aufgefunden hat, und dies war nur möglich, wenn eine Konjugation der Doppelbindung vorlag, d. h. wenn der Aldehyd, der, wie oben gezeigt wurde, ganz einheitlich ist, die Formel I hat:



Denn wäre die Doppelbindung im Kern gelegen, so wäre eine solche Anlagerung nicht möglich gewesen.

Der Aldehyd lässt sich sehr leicht katalytisch zum gesättigten Cyclohexyl-acetaldehyd VII reduzieren, wobei die Aldehydgruppe

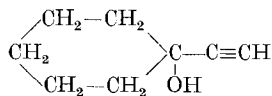


gar nicht angegriffen wird<sup>1)</sup>, und merkwürdigerweise gelingt dieselbe Reduktion auch mit Zink und Essigsäure, wir konnten bei der Hydrierung das Auftreten eines Alkoholes nicht feststellen.

Die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens des Cyclohexyliden-acetaldehydes ergab ein Resultat (siehe die Tabellen im experimentellen Teil), das mit der von uns als bewiesen geltenden Konstitutionsformel des ungesättigten Aldehydes nicht recht übereinstimmen wollte. Wir wandten uns deshalb an Herrn Geheimrat Prof. von Auwers, der die grosse Freundlichkeit hatte, unsere Messungen an einem ihm zugeschickten Präparate nachzuprüfen. Nach seiner Ansicht war die Übereinstimmung beider Messungen genügend, jedoch sollte eine stärkere Exaltation vorhanden sein, die noch grösser sein müsste, als die der von Auwers früher gemessenen Cyclohexyliden-essigsäure (resp. des Esters) von Wallach. Hierzu mag bemerkt werden, dass wir es in diesem Aldehyd mit einem neuen, bisher nur wenig untersuchten Typus zu tun haben. — Der gesättigte Aldehyd dagegen zeigt vollkommen normales Lichtbrechungsvermögen, was auch Herr v. Auwers durch seine Nachprüfung bestätigen konnte<sup>2)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### Acetylen-cyclohexanol.



Über die Darstellung dieses tertiären cyclischen Acetylen-alkoholes ist schon in der Abhandlung von Rupe und Kampli<sup>3)</sup> kurz berichtet

<sup>1)</sup> Nicht alle cyclischen ungesättigten Aldehyde verhalten sich so. Es wird später gezeigt werden, dass unter Umständen auch eine teilweise Reduktion der Aldehyd- zur sekundären Alkohol-Gruppe eintritt.

<sup>2)</sup> Briefliche Mitteilung: „Der geprüfte Aldehyd ist gut und brav.“

<sup>3)</sup> Helv. 9, 672 (1926).

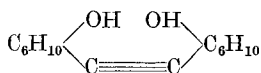
worden. In eine ätherische Lösung von Cyclohexanon-Natrium, dargestellt durch Einwirkung von Natriumamid auf Cyclohexanon in Äther, leitet man unter guter Eiskühlung und Schütteln Acetylen unter Druck ein, bis der Überdruck eine halbe Atmosphäre beträgt. Man lässt dann im Eiskasten 12 Stunden stehen, giesst auf Eis und vervollständigt die Zersetzung durch Zugabe von verdünnter Mineralsäure. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit konzentrierter Bisulfitlösung 2 Stunden lang geschüttelt, um kleine Mengen unveränderten Ketones zu entfernen. Von der Bisulfitverbindung wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das gesamte Carbinol wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser und Soda durchgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei der Acetylenalkohol übergeht. Das Carbinol ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Pfefferminzgeruch, der Siedepunkt liegt unter 12 mm bei 74—76°. In der Kälte erstarrt der Körper zu langen, seidigen, leicht sublimierenden Nadeln. Ausbeute 45—55% der Theorie.

Acetyler: 1 Teil Carbinol wurde mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, vorsichtig mit Soda neutralisiert und ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert. 15 g Carbinol lieferten nach einem kleinen Vorlauf von 2 g 14,5 g reinen Ester vom Sdp. 87° unter 10 mm Druck. Farblose Flüssigkeit von feinem, terpenartigem Geruch.

0,2045 g Subst. gaben 0,5412 g CO<sub>2</sub> und 0,1572 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,24 H 8,50%  
 Gef. „ 72,16 „ 8,60%

Der Ester lässt sich sehr leicht durch kurzes Kochen mit methylalkoholischem Kali verseifen und liefert dabei quantitativ das Carbinol zurück, so dass diese Methode sich sehr gut zur Reindarstellung des Carbinols eignet.

γ-Glycol:



Die nicht ganz befriedigenden Ausbeuten bei der Darstellung des Acetylen-cyclohexanols rühren davon her, dass bei der Synthese eine ziemlich grosse Menge eines γ-Glycols entsteht, es bleibt nach der Wasserdampfdestillation des Carbinols als kristalline Masse zurück. Es kann aber nur ganz rein erhalten werden, indem man es zunächst in seinen Diacetyler überführt und diesen durch kurzes Kochen mit methylalkoholischem Kali verseift. Farblose, gut ausgebildete Nadeln oder Salmiak-ähnliche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin. Smp. 109—110°.

0,1211 g Subst. gaben 0,3348 g CO<sub>2</sub> und 0,1108 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 75,61 H 9,98%  
 Gef. „ 75,40 „ 10,23%

γ-Glycol-diacetyler: 1 Teil Glycol wird mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluss gekocht, mit Wasser versetzt und mit Soda neutralisiert. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Abkühlung auf -10 bis -15°. Gelbliche, krümlige Masse, leicht löslich in Alkohol und Benzin. Smp. 46—47°.

Eine Bestimmung der Essigsäure wurde durch Kochen mit verdünntem alkoholischem Kali von bekanntem Titer durchgeführt. 6,47 g Ester ergaben 1,216 g Essigsäure, berechnet 1,269 g.

0,1919 g Subst. gaben 0,4962 g CO<sub>2</sub> und 0,1457 g H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,54 H 8,56%

Gef. „ 70,52 „ 8,50%

*Cyclohexyliden-acetaldehyd.* (Formel I).

Wird das Carbinol mit technischer Ameisensäure von 86% erhitzt, so beginnt bei 103° eine spontane Reaktion unter lebhaftem Aufkochen, welche mehrere Minuten ohne äussere Wärmezufuhr anhält. Gleichzeitig fängt die Lösung an sich rot zu färben und zu fluorescieren. Um die günstigsten Bedingungen für diese Umlagerung aufzufinden, wurden mehrere Versuche angestellt, wobei die Zeit des Erhitzens und die Menge der Ameisensäure verändert wurden, zur Bestimmung der Ausbeute wurden immer die Semicarbazone von gewogenen Mengen Rohaldehyd dargestellt.

A) Variation der Siedezeit T (Carbinol: Ameisensäure = 1:1)

T	Rohaldehyd	Semicarbazone	% an Aldehyd
30 Min.	1,240 g	0,41 g	35,7%
60 „	1,227 g	0,84 g	46,9%
90 „	1,344 g	0,94 g	47,9%

B) Variation der Säuremenge (Siedezeit T = 2,5 Stunden)

Ameisensäure Carbinol	Rohaldehyd	Semicarbazone	% an Aldehyd
3:1	1,170 g	1,31 g	76,8%
6:1	1,258 g	1,51 g	82,4%
9:1	1,159 g	1,56 g	92,3%
9:1 (1-stünd. Sieden)	1,059 g	1,24 g	80,7%

Es zeigt sich also, dass in erster Linie ein grosser Überschuss an Säure massgebend ist. Weniger wichtig ist die Dauer des Kochens. Deswegen wurde nun so gearbeitet, dass das Carbinol mit der 8- bis 9-fachen Menge 86-proz. Ameisensäure 2½ Stunden gekocht wurde, dann wurde die Ameisensäure zu etwa zwei Dritteln unter einem Vakuum von 45—55 mm abdestilliert, diese Säure konnte zu späteren Umlagerungen wieder verwendet werden. Der Rest wurde nach dem Neutralisieren mit Soda mit Wasserdampf behandelt, wobei der Aldehyd überdestillierte. Der ganz reine aus dem Semicarbazone durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung freigemachte und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Aldehyd ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom

Sdp. 84—85° unter 12 mm Druck, von etwas stechendem, an Benzaldehyd erinnernden Geruch.  $d_4^{20} = 0,9694$ .

0,0954 g Subst. gaben 0,2704 g CO<sub>2</sub> und 0,0842 g H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O Ber. C 77,42 H 9,76%  
Gef. „ 77,30 „ 9,88%

Durch Erhitzen mit Alkalilauge scheint der Aldehyd nicht verändert zu werden. Er gibt die Aldehydreaktion nach Angeli-Rimini und mit fuchsin-schwefliger Säure.

Semicarbazon: 22 g Aldehyd, vermischt mit einer Lösung von 20 g Semicarbazid-chlorhydrat in wenig Wasser, unter Zugabe der nötigen Menge Alkohol, wurden mit 20 g Kaliumacetat versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Semicarbazon (28 g) mit Wasser ausgefällt. Aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es grosse, weisse, salmiakähnliche Krystalle, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Smp. 214—215°.

0,1282 g Subst. gaben 26,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 732 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 23,2 Gef. N 23,15%

Da es sehr wichtig war festzustellen, ob dieser Aldehyd einheitlich sei oder nicht, wurde das Semicarbazon einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen (28 g). Nach 24-stündigem Stehen wurde eine erste Fraktion von 25,3 g erhalten vom Smp. 214—215°. Aus dem Filtrat schieden sich nach mehreren Tagen noch 0,3 g Krystalle ab vom Smp. 213—214°. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde bis zur Trübung eingedunstet und lieferte noch 2 g Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und Abfiltrieren von ein wenig Hydrazo-dicarbonamid wieder Krystalle vom Smp. 214—215° ergaben. Daraus geht hervor, dass das Semicarbazon und folglich auch der Aldehyd ganz einheitlich sind.

Oxim: Eine alkoholische Lösung des Aldehydes wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat in wässriger Lösung, die mit Natronlauge neutralisiert worden war, und dann mit soviel Alkohol versetzt, bis eben klare Lösung eintrat. Nach 12-stündigem Stehen ist ein Teil des Oximes auskrystallisiert, der Rest wird mit Wasser ausgefällt. Ausbeute: 90% der Theorie. Zentimeterlange, weisse, monokline Nadeln, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Smp. 61—62°.

0,2270 g Subst. gaben 22,23 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 740 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON Ber. N 10,07% Gef. N 10,19%

Phenylhydrazon: Molekulare Mengen Phenylhydrazin und Aldehyd werden miteinander vermischt, nach 12 Stunden ist das Ganze zu einer harten Masse erstarrt. Das Phenylhydrazon kann aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert werden. Es bildet eine krümlige gelbe Masse, welche in der Wasserstoff-Atmosphäre

beständig ist, an der Luft aber innert 6—10 Stunden in ein tiefrotes Öl übergeht, das nicht destilliert werden konnte.

0,1521 g Subst. gaben 17,40 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 731 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 13,07% Gef. N 12,93%

Bestimmung der Refraktion des Cyclohexyliden-acetaldehyds.

n<sub>H<sub>α</sub></sub> = 1,48743

n<sub>D</sub> = 1,49081

n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,50055

	H <sub>α</sub>	D	H <sub>β</sub>	H <sub>β</sub> —H <sub>α</sub>
Gef.	36,846	37,063	37,686	0,840
Ber.	36,287	36,487	36,955	0,668
Bestimmung von Auwers <sup>1)</sup> :	+0,559	+0,576	+0,731	+0,840
	+0,45%	+0,46%	+0,59%	+25,7%
	+0,38%	+0,42%		+27,0%

Zum Vergleich die Werte für Cyclohexyliden-essigsäure-methylester  
(v. Auwers, A. 387, 243 ff. (1912))

	H <sub>α</sub>	D	H <sub>β</sub>	H <sub>β</sub> —H <sub>α</sub>
Gef.:	43,74	44,03		0,99
Ber.:	42,53	42,75		0,75
	+1,21	+1,28		+0,24
	+0,80%	+0,86%		+32%

### Cyclohexyl-acetaldehyd. (Formel VII.)

#### 1. Katalytische Reduktion des Aldehydes.

Eine Lösung von 25 g Cyclohexyliden-acetaldehyd in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser vermischt und nach Zugabe von 30 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. In 1½ Stunden war die Hauptmenge des Wasserstoffs aufgenommen; berechnet für 1 H<sub>2</sub> 5 Liter, aufgenommen wurden 4,4 Liter, in den folgenden 90 Minuten wurden nur 350 cm<sup>3</sup> Wasserstoff absorbiert. (Siehe Kurve.) Nun wurde zunächst der Äthylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert und darauf das Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Der aus dem Semicarbazon rein dargestellte hydrierte Aldehyd ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von intensivem, Cineol-artigem Geruch. Sdp. unter 12 mm Druck 69°. d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9187.

0,1019 g Subst. gaben 0,2838 g CO<sub>2</sub> und 0,1010 g H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,12 H 11,09%

Gef. „ 75,95 „ 11,19%

<sup>1)</sup> Der Aldehyd hatte sich wahrscheinlich während der Reise nach Marburg schon etwas polymerisiert.

Das wie üblich dargestellte Semicarbazon, ein weisses krystallines Pulver, leicht löslich in Alkohol, hat den Smp. 171–172°.

0,1958 g Subst. gaben 39,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 722 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 22,94%, Gef. N 22,80%

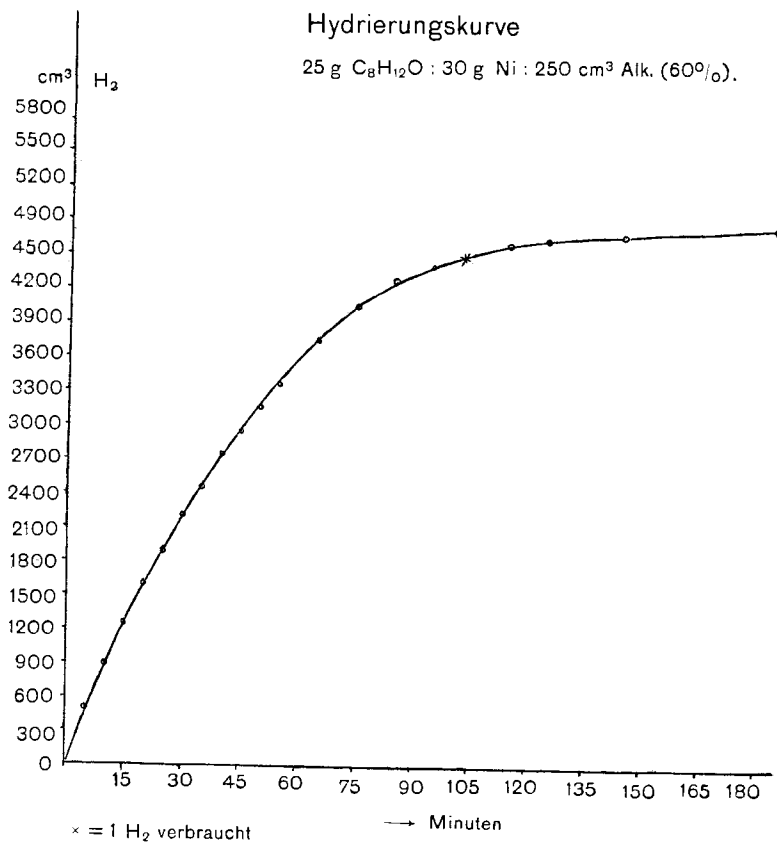
Bestimmung der Refraktion des Cyclohexyl-acetaldehyds.

n<sub>H<sub>α</sub></sub> = 1,45029

n<sub>D</sub> = 1,45273

n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,45856

	H <sub>α</sub>	D	H <sub>β</sub>	H <sub>β</sub> —H <sub>α</sub>
Gef.	36,912	37,095	37,491	0,579
Ber.	36,786	36,954	37,361	0,575
Bestimmung von <i>Auwers</i>	+ 0,126	+ 0,141	+ 0,130	+ 0,004
	+ 0,10%	+ 0,11%	+ 0,10%	+ 0,7%
	+ 0,03%	+ 0,05%		+ 2,0%



## 2. Reduktion mit Zink und Essigsäure.

Zu der unter Rückfluss siedenden Mischung von 15 g Cyclohexylidenacetaldehyd, 80 g Eisessig und 80 cm<sup>3</sup> Wasser fügt man innert 4 Stunden portionenweise 40 g Zinkstaub. Nach dem Neutralisieren mit Soda wird das Hydrierungsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert. Der Körper war identisch mit dem durch katalytische Hydrierung erhaltenen Aldehyd, denn er lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 171—172°, der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon aus der katalytischen Hydrierung zeigte keine Erniedrigung.

0,1495 g Subst. gaben 30,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10,5°, 736 mm)  
 C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 22,94%, Gef. N 23,15%

Cyclohexyl-äthylalkohol konnte bei dieser zweiten Art der Hydrierung nicht aufgefunden werden.

### *Die Konstitution des ungesättigten Aldehydes.*

Zur Aufklärung der Konstitution des Aldehydes aus dem Acetylen-carbinol wurde zuerst versucht ihn zu einer Säure zu oxydieren, und zwar unter Verwendung von Silberoxyd. Kocht man 5 g Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit einem Überschuss von 9 g frisch dargestelltem Silberoxyd längere Zeit unter Rückfluss, so entsteht zwar ein Silberspiegel, aber aus der mit Soda alkalisch gemachten Lösung konnten bei der Destillation mit Wasserdampf 2,5—3 g unveränderter Aldehyd zurückgewonnen werden. Der Rückstand wurde vom Silberoxyd abgesaugt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielten wir 0,3—0,4 g einer Mischung von Fettsäuren, die nach Essigsäure und Valeriansäure roch. Wurde der Aldehyd aber mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung in Alkohol gekocht, so konnte, trotzdem auch hier ein Silberspiegel entstanden war, fast aller Aldehyd zurückerhalten werden. Kochen mit Bleidioxyd in Eisessiglösung oder mit Cupriacetat in Alkohol oder Mercuriacetat in Alkohol bewirkten keine Oxydation.

### *Ozonisation.*

10 g Aldehyd, in 80 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden 10 Stunden lang unter guter Eiskühlung mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Dabei schied sich ein Öl ab, welches ein Ozonid zu sein schien, da es in heftiges Sieden geriet, wenn das Gefäß auch nur kurze Zeit aus der Eiskühlung genommen wurde. Nach der Zersetzung durch halbstündiges Kochen mit Wasser wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei nur sehr wenig Öl überging. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und dann im Vakuum destilliert, dabei wurde in reichlicher Menge Adipinsäure erhalten vom Smp. 147°. Da angenommen werden konnte, dass sich die Adipinsäure aus intermediär entstandenem Cyclohexanon gebildet hatte, so wurde eine Lösung von 12 g des Ketones



in 70 g Tetrachlorkohlenstoff in derselben Weise mit Ozon behandelt, dabei trat Entmischung unter Bildung einer weissen Gallerte ein. Es wurde darauf  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Wasser gekocht, mit Soda alkalisch gemacht und der Tetrachlorkohlenstoff und unverändertes Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Der mit Phosphorsäure angesäuerte Rückstand wurde ausgeäthert, wobei 6,5 g rohe Adipinsäure erhalten wurden, die nach dem Waschen mit Äther den Smp.  $149^{\circ}$  zeigte. Im Wasserdampfdestillate waren 4,5 g Cyclohexanon enthalten.

#### *Oxydation mit Kaliumpermanganat.*

Wurde der Aldehyd nach Zufügen von etwas Natriumcarbonatlösung mit 3-proz. Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung geschüttelt, bis die Farbe des Permanganates bestehen blieb, so konnte kein Cyclohexanon mehr nachgewiesen werden. Dagegen lieferten 10 g Aldehyd auf solche Weise neben Essigsäure etwa 6 g rohe Adipinsäure, welche nach der Destillation unter vermindertem Druck den Smp.  $148^{\circ}$  zeigte.

Chromtrioxyd in Eisessig oxydierte den Aldehyd ebenso wie Cyclohexanon selbst rasch zu Adipinsäure.

Es wurde auch versucht, den Aldehyd direkt durch Sauerstoff zu oxydieren. Man liess ihn sehr langsam durch einen Turm hindurchtropfen, der mit Raschig-Glasringen angefüllt war, während von unten Sauerstoff eingeleitet wurde. Trotzdem dieser Versuch während 3 Wochen fortgesetzt wurde, wobei wir noch Manganiacetat als Katalysator hinzugaben, konnten nur Spuren von Säuren nachgewiesen werden, während dieses Verfahren bei der Oxydation des Crotonaldehydes z. B. zu Crotonsäure ausgezeichnete Resultate liefert.

#### *Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.*

In einen Dreihalskolben gibt man  $300\text{ cm}^3$  3-proz. Wasserstoffperoxyd, in den Kolben, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, lässt man langsam 20 g Aldehyd unter beständigem Rühren hinzufließen, währenddem auf dem Wasserbad auf  $65^{\circ}$  erwärmt wird, als Sauerstoffüberträger hatte man noch etwas festes Ferrichlorid hinzugefügt. Nun wurden noch  $10\text{ cm}^3$  30-proz. Perhydrol zugesetzt und weitere 2 Stunden erwärmt, hierauf wurde alkalisch gemacht und der unveränderte Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Schliesslich wurde der Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und ausgeäthert, doch konnte hierbei nur Adipinsäure isoliert werden. Cyclohexanon liefert unter diesen Bedingungen ebenfalls Adipinsäure.

#### *Additionsverbindung von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxyd.*

Fügt man unter Rühren zu Cyclohexanon solange 30-proz. Perhydrol, bis eben eine klare Lösung entsteht, wozu etwas mehr als das gleiche Volumen nötig ist, so erwärmt sich das Gemisch. Nach dem Abkühlen erstarrt es, besonders rasch, wenn man Impfkristalle zugibt, innerhalb kurzer Zeit zu weissen, seidenglänzenden Nadelchen.

Die Analyse ergab wegen plötzlicher Zersetzung nicht genügend stimmende Zahlen, dagegen zeigte eine Titration mit Kaliumjodid und Thiosulfatlösung, dass eine Verbindung von 1 Mol Keton mit 1 Mol Wasserstoffperoxyd vorliegt.

0,1830 g Subst. gaben 0,3930 g CO<sub>2</sub> und 0,1478 g H<sub>2</sub>O  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O Ber. C 54,51 H 9,15%  
 Gef. „ 58,57 „ 9,04%

Die Titration mit Kaliumjodid und 0,1-n. Thiosulfatlösung lieferte bessere Werte:

0,1011 g Subst. + KJ verbrauchten 17,05 cm<sup>3</sup> (lg Tit. = 96295) entspr.  
 15,65 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O Ber. 15,32 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 0,1342 g Subst. + KJ verbrauchten 22,25 cm<sup>3</sup> (lg Tit. = 96300) entspr.  
 20,44 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O Ber. 20,31 cm<sup>3</sup> 0,1 n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Versuch, aus dem Oxim des Aldehydes ein Nitril darzustellen.*

Ein Teil des Oximes wurde mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde mit Wasser zersetzt, mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit ganz verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um unverändertes Oxim, das in Salzsäure löslich ist, zu entfernen. Dann wurde noch mit Soda und Wasser gewaschen und destilliert. Es ging unter 12 mm bei 145—147° ein farbloses Öl über, der Körper war aber nicht das gewünschte Nitril, sondern wie die Analyse zeigte, das Acetylderivat des Oximes.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>=CH · CH=N · O · CO · CH<sub>3</sub>  
 0,1439 g Subst. gaben 0,4859 g CO<sub>2</sub> und 0,2000 g H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 66,26 H 8,05%  
 0,1398 g Subst. gaben 0,3391 g CO<sub>2</sub> und 0,0991 g H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 66,15 H 7,93%  
 Acetyloxim: C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 66,30 H 8,34%  
 Nitril: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N Ber. „ 79,28 „ 9,16%

Liess man in die eisgekühlte Lösung des Oximes in Äther Thionylchlorid eintropfen, so trat eine heftige Reaktion ein, wobei jedoch nur Harze entstanden.

*Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf Cyclohexyliden-acetaldehyd.*

Zwei Mol einer ätherischen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid liessen wir langsam zu einem Mol Aldehyd unter Eiskühlung hinzutropfen. Unter lebhafter Reaktion schied sich ein öliges Reaktionsprodukt aus. Nach 12-stündigem Stehen erwärmten wir noch eine halbe Stunde, gossen dann auf Eis und zersetzten mit Salmiaklösung. Nach der

üblichen Aufarbeitung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Aus 25 g Aldehyd wurden 27 g eines Rohproduktes gewonnen, welches unter 12 mm Druck von 85—105° überdestillierte.

*Äthylcyclohexyl-acetaldehyd.* (Formel VI.)

Das oben beschriebene Destillat wurde mit 8 g Semicarbazidchlorhydrat, die in wenig Wasser gelöst waren, dann mit Alkohol bis zur klaren Lösung vermischt, wobei noch 8 g Kaliumacetat zugefügt wurden. Nach 12-stündigem Stehen liessen sich durch Wasser 7 g eines Semicarbazones ausfällen, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder besser noch aus verdünntem Aceton ein weisses krystallines Pulver bildete vom Smp. 171—172°.

0,1551 g Subst. gaben 26,45 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 748 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 19,90% Gef. N 20,00%

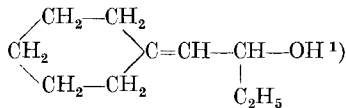
Aus diesem Semicarbazon wurde durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Oxalsäure der Aldehyd rein erhalten als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von feinem, pfefferminzartigem Geruch und dem Sdp. 84—85° bei 10—11 mm Druck.

0,1021 g Subst. gaben 0,1291 g CO<sub>2</sub> und 0,1067 g H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,85 H 11,65%

Gef. „ 77,65 „ 11,77%

*Cyclohexyliden-methyl-äthylcarbinol.*



Nach dem Ausfällen und Abfiltrieren des eben beschriebenen Semicarbazones wurde der nicht aldehydische Teil des Produktes von der Grignard-Reaktion mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat einer fraktionierten Destillation unterworfen. Wir erhielten schliesslich ein Carbinol als ein farbloses Öl von Pfefferminzgeruch vom Sdp. 96 bis 97° unter 12 mm Druck.

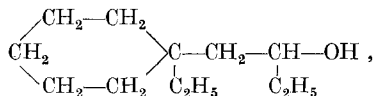
0,1278 g Subst. gaben 0,3627 g CO<sub>2</sub> und 0,1293 g H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,85 H 11,77%

Gef. „ 77,40 „ 11,32%

Benzylester: Erwärmt man den Alkohol in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid, so erhält man einen öligen, angenehm würzig riechenden Ester, der sich aber nicht destil-

<sup>1)</sup> Es wäre auch noch die Bildung eines anderen Alkoholes möglich gewesen:



d. h. es hätte sich ein Mol Äthyl-magnesiumbromid an den Aldehyd der Formel VI angelagert, doch sprechen Siedepunkt und Analyse nicht dafür.

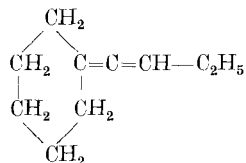
lieren liess, da er schon bei 100° unter starkem Schäumen sich zersetzte unter Abspaltung von Benzoesäure. Deswegen wurde der Gehalt an Benzoesäure quantitativ bestimmt, indem der Ester mit methylalkoholischem Kali eine Stunde lang gekocht wurde. Die nach dem Ansäuern usw. mit Äther extrahierte Benzoesäure wurde mit 0,1-n. Lauge titriert. Die Säure aus 0,714 g Ester verbrauchte 30,06 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Lauge. Ber. 0,338 g Benzoesäure, Gef. 0,367 g.

### Cyclohexyliden-buten-2.

Wir hatten die Absicht, noch einen Essigsäure-ester dieses Alkohols darzustellen, und erhitzen ihn deswegen während einer Stunde mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Zugabe von etwas geschmolzenem Natriumacetat. Sodann neutralisierte man mit Soda und destillierte mit Wasserdampf. Das in Äther aufgenommene und getrocknete Destillationsprodukt zeigte unter 12 mm Druck den Sdp. 77—78°. Dünflüssiges, fast geruchloses Öl.

0,1286 g Subst. gaben 0,4078 g CO<sub>2</sub> und 0,1306 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>      Ber. C 88,15    H 11,85%  
               Gef. „ 86,50    „ 11,36%

Ogleich die Analyse nicht vollkommen stimmt, so zeigt sie doch, dass hier nicht ein Acetylderivat, sondern ein Kohlenwasserstoff entstanden war. Da uns nur eine sehr geringe Menge des Körpers zur Verfügung stand, konnte er nicht weiter gereinigt werden, er hat möglicherweise die Formel:



doch können wir diese nur mit allem Vorbehalt geben.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

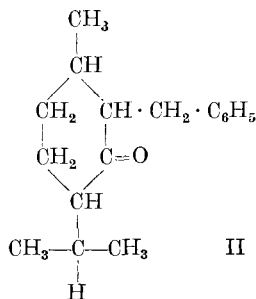
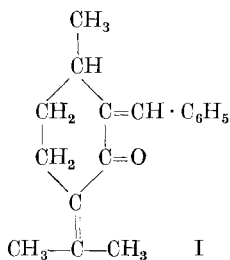
## Beiträge zur katalytischen Reduktion von ungesättigten hydrocyclischen Verbindungen

von H. Rupe und K. Schäfer.

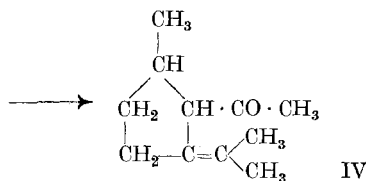
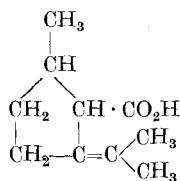
(30. III. 28.)

### I. Derivate des Pulegons.

Benzal-pulegon I lässt sich katalytisch mit Wasserstoff und Nickel leicht hydrieren, wobei das schon von *Wallach*<sup>1)</sup> und von *Semmler*<sup>2)</sup> beschriebene Benzyl-menthon II entsteht; diese Forscher erhielten den Körper nicht auf diesem Wege, sondern durch Oxydation von Benzyl-menthol. So ist es wohl auch zu erklären, dass die Eigenschaften des von uns erhaltenen Körpers nicht ganz mit denen übereinstimmen, welche von *Wallach* gefunden worden sind, der Siedepunkt des durch Reduktion dargestellten Benzyl-menthons liegt ca. 11° bis 13° höher als der des aus Benzyl-menthol gewonnene. Die starke Linksdrehung des Benzal-menthones geht bei der Hydrierung in eine etwas weniger bedeutende Rechtsdrehung über, vom  $[\alpha]_D - 33,20^\circ$  zu  $+12,3^\circ$ , wobei darauf aufmerksam gemacht werden muss, dass bei dieser Reduktion zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome gebildet werden, so dass der neue Körper deren drei besitzt, ihre Kurven der Rotationsdispersion überlagern sich, so dass die Änderung des Vorzeichens der Drehung wegen einer rechts-drehenden Resultante zu stande kommt.



Von der Pulegensäure III gingen wir aus, um Pulegyl-methylketon IV darzustellen und damit unsere Kenntnis der optisch aktiven Ketone zu erweitern, mit deren Studium wir seit einiger Zeit beschäftigt sind.



<sup>1)</sup> A. 305, 266 (1899).

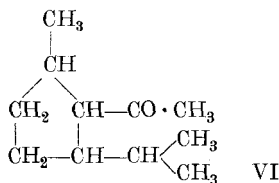
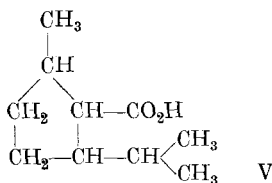
<sup>2)</sup> B. 37, 236 (1904).

Beides sind verhältnismässig stark rechts-drehende Körper, deren Konstanten, im merkwürdigen Gegensatze zu den bisher untersuchten Fällen, ganz übereinstimmen

	$[\alpha]_D$	$\lambda_0^2$	$\lambda_\alpha$	P · R · D	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Pulegensäure . . . .	48,18°	0,0597	630,5	154,1	2,10
Pulegyl-methyl-keton	40,48°	0,0608	628,6	155,1	2,11

so dass in diesem Falle der Ersatz von Carboxyl gegen die Gruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$  optisch gar keinen Einfluss ausübt, während bei den früher bearbeiteten Fällen ein solcher Einfluss sich deutlich bemerkbar gemacht hatte. Leider ist die Ausbeute an Keton bei der Darstellung des letzteren aus dem Säurechlorid eine sehr unbefriedigende, diese Erfahrung ist früher schon gemacht worden bei der Untersuchung des Ketones, das aus Bornylen-carbonsäure<sup>1)</sup> erhalten worden war; die damals geäusserte Ansicht, dass die Doppelbindung der Säure die Schuld daran trage, hat sich jetzt bestätigt, denn in beiden Fällen konnte aus den gesättigten Säuren das Keton in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Ebenso haben wir jetzt wie damals feststellen können, dass bei der Ketonsynthese mit Zinkmethyl das Lösungsmittel eine nicht unwichtige Rolle spielt, Benzol erhöht, Äther erniedrigt die Ausbeuten beträchtlich.

Dihydro-pulegensäure V wurde schon von *Wallach*<sup>2)</sup> aus Pulegensäure durch Reduktion nach der *Skita*'schen Methode und von *Eijkmann*<sup>3)</sup> dargestellt.



Auffallenderweise liess sich Pulegensäure mit unserem Nickelkatalysator nicht hydrieren, was uns um so mehr überraschte, als schon früher  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren damit leicht reduziert werden konnten<sup>4)</sup>. Die Hydrierung gelang erst unter hohem Drucke und hoher Temperatur. Aus dieser Säure liess sich das Dihydro-pulegyl-methyl-keton VI mit guter Ausbeute, über das Säurechlorid mit Zinkmethyl, erhalten.

Leider haben beide, Säure und Keton, so schwache optische Drehung, dass sie zu weiteren Untersuchungen über den Zusammenhang von

<sup>1)</sup> *Rupe und Kopp*, A. **440**, 231 (1924).

<sup>2)</sup> *Wallach*, A. **414**, 235 (1917).

<sup>3)</sup> *Eijkmann*, C. **1911**, II. 1030.

<sup>4)</sup> *Rupe und Blechschmidt*, B. **51**, 170 (1918); *Rupe und Tschopp*, Helv. **8**, 351 (1925).

Konstitution und Drehungsvermögen nicht zu gebrauchen sind, da die Ablesungsfehler sich bei der Berechnung der Konstanten zu stark bemerkbar machen.

### Experimenteller Teil.

#### *Benzal-pulegon.* Formel I.

Das zu diesen Versuchen benutzte Pulegon wurde durch die Bisulfitverbindung gereinigt<sup>1)</sup>. Wie aus einer neueren Arbeit von *Grignard* und *Savard*<sup>2)</sup> hervorgeht, besteht das käufliche Pulegon aus zwei Isomeren, aus dem wahren Pulegon und aus Isopulegon. Das letztere aber reagiert nicht mit Bisulfit. Wir haben die *Wällach'sche* Vorschrift zur Darstellung von Benzal-pulegon verbessern können, wir lösten 30 g Pulegon in 20 g Äthylalkohol, vermischten mit 20 g Benzaldehyd und mit soviel Wasser, bis eben Trübung eintrat. Dann wurden 30 Tropfen Natronlauge hinzugetropft, wonach die Mischung 6 Tage lang stehen blieb; allmähliches Auftreten von zwei Schichten. Darauf wurde mit Äther extrahiert und die Lösung über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Erhalten wurden 24 g Benzal-pulegon vom Sdp. 205<sup>o</sup> unter 13 mm Druck. Unter Berücksichtigung von 5 g zurückgewonnenem Pulegon beträgt die Ausbeute 70%. Zur vollständigen Reinigung wurde im Hochvakuum bei verlöschendem Kathodenlicht destilliert, 25 g lieferten 20 g Destillat vom Sdp. 117<sup>o</sup>. Dickflüssiges, hellorange gefärbtes Öl.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Polarisationen und Bestimmungen der Rotationsdispersion wurden für 6 verschiedene Wellenlängen ausgeführt:

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
Ä. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861

Polarisation des Benzal-pulegons:

In Substanz 0,5 dm-Rohr.  $t = 20^{\circ}$ ,  $d_4^{20} = 1,0245$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	-12,61	-14,68	-16,50	-20,03	-23,81	-26,82
$[\alpha]$	-24,62	-28,64	-32,20	-39,00	-46,48	-53,34

#### *Benzyl-menthon.* Formel II.

Benzal-pulegon liess sich leicht katalytisch reduzieren. 24 g Benzal-pulegon, gelöst in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol von 82%, und 50 g Nickelkatalysator wurden mit Wasserstoff geschüttelt, die Hydrierungskurve zeigte verschiedene Knicke, so dass die Reduktion der einzelnen Doppelbindungen deutlich sichtbar wird. In 8 Stunden wurden 4220 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, das entspricht 95% der Theorie, für 2 H<sub>2</sub> berechnet. Nach der Hydrierung wird vom Nickelkatalysator abgesogen, dieser selbst mehrmals mit Äther nachgewaschen, die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Unter 18 mm Druck destillierten 18 g Benzyl-menthon bei 206<sup>o</sup> über ohne Vorlauf, zurück blieben 3 g Harz. Ausbeute ca. 90% der Theorie. Unter 10,5 mm Druck siedet der Körper bei 191<sup>o</sup>.

<sup>1)</sup> *A. von Baeyer*, B. **28**, 652 (1895).

<sup>2)</sup> C. r. **181**, 589 (1925); **182**, 422 (1926).

Es war immerhin möglich, dass die Substanz sowohl kleine Mengen von unreduziertem Benzylderivat enthielt, als auch etwas sekundären Alkohol, entstanden durch Reduktion der Ketogruppe, deswegen wurde das Reduktionsprodukt mit Chromsäure behandelt. 20 g Benzylmenthon wurden mit 50 g einer Oxydationslösung bei einer Temperatur von 50° geschüttelt, welche aus 300 g Wasser, 60 g Kaliumdichromat und 50 g konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden war. Sobald sich nach einiger Zeit zwei Schichten gebildet haben, versetzt man mit Natriumcarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion und äthert aus. Sdp. unter 13 mm Druck bei 195°<sup>1)</sup>, im Hochvakuum bei verlöschendem Kathodenlicht: 103°.

0,1323 g Subst. gaben 0,4053 g CO<sub>2</sub> und 0,1188 g H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O Ber. C 83,54 H 9,91%  
 Gef. „ 83,58 „ 10,05%

Refraktometrische Bestimmungen:

$t = 20^{\circ}$   $d_4^{20} = 0,9915$   
 $n_{\alpha} = 1,51834$   
 $n_{\beta} = 1,53604$   
 $n_D = 1,52279$

für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O

	M <sub>α</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>D</sub>
Gef.	74,545	76,656	75,067
Ber.	74,483	75,925	74,914
E. M.	+0,062	+0,753	+0,153
E.	+0,08%	+0,95%	+0,20%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr.  $t = 20^{\circ}$ ,  $d_4^{20} = 0,99660$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	+4,64	+ 5,42	+ 6,16	+ 7,69	+ 9,45	+11,09
$[\alpha]$	+9,25	+10,90	+12,37	+15,42	+18,97	+22,26

### Pulegensäure. Formel III.

Die von Wallach gegebene Vorschrift zur Darstellung dieser Säure<sup>2)</sup> konnte verbessert und die Ausbeute dadurch vergrößert werden. 70 g Pulegon, in 100 g Eisessig gelöst, werden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalzmisch und stetem Rühren tropfenweise mit 21 g Brom

<sup>1)</sup> Benzylmenthon ist schon von Wallach und von Semmler dargestellt worden; (Wallach, A. **305**, 236 (1899); Semmler, B. **37**, 236 (1904), welche einen tiefer liegenden Siedepunkt gefunden haben (Wall. 10 mm, 177—179°). Diese Autoren haben aber den Körper auf ganz andere Weise dargestellt, nämlich durch Oxydation des entsprechenden Alkoholes, des Benzylmenthols.

<sup>2)</sup> A. **327**, 125 (1903); **414**, 233 (1907); Rupe und Bürgin, B. **43**, 1228 (1910).



vermischt. Dann gibt man zerstoßenes Eis dazu, giesst in einen zylindrischen Scheidetrichter und schüttelt mehrmals mit Eiswasser durch, bis die Farbe des Öles hellbraun geworden ist, schliesslich wird noch mit Bicarbonatlösung durchgewaschen. Nun bringt man in einen Kupferkolben eine Lösung von 33 g Natrium in 505 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, erhitzt zum Sieden und lässt das Dibromid hinzutropfen, was etwa 1½ Stunden in Anspruch nehmen soll. Dann wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich der Alkohol mit Dampf abgeblasen. Nach dem Erkalten wird unter Eiskühlung mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther gründlich extrahiert, auf diese Weise konnten 48 g Pulegensäure vom Sdp. 144—150° unter 12 mm Druck gewonnen werden; hellgelbes Öl. Da 10 g Pulegon bei der Destillation zurückerhalten wurden; so stellt sich die Ausbeute auf ca. 70% der Theorie. Zur optischen Untersuchung wurde die Säure noch vier mal fraktioniert destilliert.

Polarisation:

In Substanz 0,5-dm-Rohr. t = 20°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0050

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
<i>a</i>	+18,76	+21,67	+24,21	+29,19	+34,59	+39,34
[ <i>a</i> ]	+37,32	+43,14	+48,18	+58,08	+68,84	+78,28

*Dihydro-pulegensäure.* Formel V.

Die katalytische Hydrierung der Pulegensäure mit Wasserstoff und Nickel ohne Überdruck und bei Raumtemperatur ergab sehr unbefriedigende Resultate. Es wurde sowohl die Säure in alkoholischer Lösung als auch der Ester und das Natriumsalz der Säure reduziert, aber die Wasserstoffaufnahme war immer eine sehr geringe. Nun wurde versucht, das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, den Hydrochlor- oder Hydrobrom-pulegensäure-ester<sup>1)</sup> mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu behandeln. Hierbei wurde in der Tat ein bromfreier Körper vom Sdp. 128° unter 9 mm Druck in guter Ausbeute erhalten, es war aber das schon von *Wallach* dargestellte  $\gamma$ -Lacton der Pulegensäure, und dasselbe Lacton entstand auch bei der katalytischen Reduktion des Hydrobromesters mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel. *Wallach* gibt an, es sei durch Ausfrieren des Lactones dieses in fester Form zu erhalten vom Smp. 30—31°, auch uns gelang es, aus dem von uns erhaltenen Lacton diese feste Substanz vom gleichen Schmelzpunkt zu erhalten.

15 g Pulegensäure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, mit Phenolphthalein als Indikator. Etwa 10% der Säure blieben ungelöst und konnten durch Ausäthern entfernt werden. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Wasser verdünnt, und nun mit 7 g Nickel und Wasserstoff unter 10 Atmosphären Überdruck bei 80° unter Rühren hydriert,

<sup>1)</sup> *Wallach*, A. 384, 352 (1911).

da Vorversuche gezeigt hatten, dass eine Reduktion bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck erfolglos blieb<sup>1)</sup>. Die Lösung wurde nun unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, darauf sodaalkalisch gemacht und unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat versetzt, bis letzteres im Überschuss vorhanden war. Nach der üblichen Aufarbeitung, Ausäthern u. s. w. konnten 7 g reine Dihydro-pulegensäure vom Sdp. 138° unter 11 mm Druck gewonnen werden, das entsprach einer Ausbeute von 47% der Theorie. Sie konnte bedeutend verbessert werden, als 12 Stunden lang unter einem Druck von 19 Atmosphären und einer allmählich von 100—130° gesteigerten Temperatur hydriert wurde, die Ausbeute an reiner Dihydrosäure betrug dann 91% der Theorie. Farbloses, dickflüssiges Öl von unangenehmem, an Capronsäure erinnernden Geruch.

Polarisation:

In Substanz: 0,5 dm-Rohr.  $t = 20^{\circ}$   $d_4^{20} = 0,9642$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	-0,15	-0,16	-0,18	-0,23	-0,27	-0,35
$[\alpha]$	-0,31	-0,34	-0,36	-0,48	-0,56	-0,72

*Pulegyl-methyl-ke-ton*. Formel IV.

Zur Darstellung des für die Ketonsynthese nötigen Chlorides wurden 100 g Pulegensäure mit 75 g Phosphortrichlorid während 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen goss man das Chlorid von der phosphorigen Säure ab, verjagte zuerst unter vermindertem Druck das Phosphortrichlorid und destillierte das Säurechlorid unter 11,5 mm Druck, Sdp. 97—100°, Ausbeute 76 g.

52 g Pulegensäure-chlorid, gelöst in 40 g absolutem Benzol, werden langsam zu 13 g frisch destilliertem Zinkmethyl getropft. Jeder Tropfen soll eine lebhafte Reaktion hervorrufen, die durch Eiskühlung etwas, aber nicht zu stark, zurückgehalten werden muss. Ist alles Chlorid eingetragen, so lässt man unter Calciumchloridverschluss 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dann wird mit verdünnter Schwefelsäure und Eis zersetzt, mehrmals mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen usw. Die Destillation unter 9 mm Druck ergab 24 g Keton vom Sdp. 95—97° und 14 g Rückstand, der letztere bildet nach dem Destillieren unter 10 mm ein gelbes Öl vom Sdp. 184—187°. Es wurde versucht, das Benzol bei der Synthese durch Äther zu ersetzen, aber die Ausbeute blieb hier um 10% hinter der obigen zurück, dafür war mehr von dem hochsiedenden Produkt entstanden. Ganz rein erhielten wir das Keton durch Spaltung seines

<sup>1)</sup> Wir sind der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* zu grossem Danke verpflichtet, dass sie diese Druckhydrierung für uns ausführen liess, im besonderen Herrn Dr. Kägi, von dem diese Versuche ausgeführt worden sind.

Semicarbazones beim Erhitzen mit Wasserdampf in Gegenwart von Oxalsäure. Es bildete dann eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, mit einem ganz leichten Stich ins Gelbliche. Sdp. 98° unter 13,5 mm Druck.

0,2169 g Subst. gaben 0,6325 g CO<sub>2</sub> und 0,2125 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 79,45 H 10,92%  
 Gef. „ 79,53 „ 10,96%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr t = 20° d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9126

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
<i>a</i>	+14,26	+16,50	+18,47	+22,24	+26,41	+30,03
[ <i>α</i> ]	+31,24	+36,18	+40,48	+48,74	+57,86	+65,82

Semicarbazon: Das in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kalium-acetat in alkoholisch-wässriger Lösung dargestellte Semicarbazon fällt beim Stehen aus und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Wasser prismatische weisse Nadeln vom Smp. 144°.

0,1511 g Subst. gaben 24,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 736 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 18,78 Gef. N 18,83%

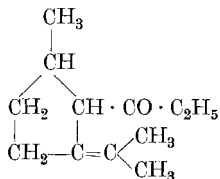
Das Oxim wurde mit einer schwach alkalisch gemachten Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Es bildet ein wasserklares, sehr zähflüssiges Öl vom Sdp. 130° unter 10,5 mm Druck.

0,1172 g Subst. gaben 8,82 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (9°, 735 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. N 8,83% Gef. N 8,71%

Bei dem Versuche, ein Phenylhydrazon darzustellen, wurde nur ein dickflüssiges, harziges Öl erhalten.

### *Pulegyl-äthyl-keton.*

Zu 16 g Zinkäthyl liess man unter Eiskühlung eine Lösung von 50 g Säurechlorid, gelöst in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, so hinzutropfen, dass nur eine schwache Reaktion zu beobachten war, die anfangs gelbliche Lösung wird zum Schlusse dunkelbraun. Unter Kohlendioxidverschluss liess man noch 4 Stunden stehen und zersetzte dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die Destillation unter 10 mm Druck ergab 10 g des gesuchten Ketones, welches von 107—112° überdestillierte.



Schwach hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Das Semicarbazon selbst bildet ein weisses, krystallines Pulver vom Smp. 136°.

0,1026 g Subst. gaben 15,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 736 mm)  
 C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 17,71% Gef. N 17,92%

*Dihydropulegyl-methyl-ke-ton.* Formel VI.

36 g Dihydro-pulegensäure wurden mit 25 g Phosphortrichlorid 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten wurden 32,5 g Chlorid vom Sdp. 89—90° unter 11 mm Druck, wasserhelle Flüssigkeit vom Geruch der Säurechloride. In der oben beschriebenen Weise liess man 33 g Dihydro-pulegensäure-chlorid, gelöst in 30 g Benzol, zu 8 g Zinkmethyl tropfen. Bei der Reaktion darf nicht zu stark gekühlt werden, damit sie gleich von Anfang an in flottem Tempo verläuft. Nach der Aufarbeitung konnten 16 g des Dihydropulegyl-methylketons erhalten werden, welche unter 10 mm Druck von 85—86° überdestillierten. Über das Semicarbazid gereinigt, bildete das Keton eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 86° unter 10 mm Druck, ganz beständig gegen Kaliumpermanganatlösung.

0,0805 g Subst. gaben 0,2317 g CO<sub>2</sub> und 0,0871 g H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{20}O$  Ber. C 78,50 H 11,98%  
 Gef. „ 78,52 „ 12,10%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr  $t = 20^{\circ}$   $d_4^{20} = 0,8862$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	-1,15	-1,36	-1,57	-2,05	-2,65	-3,28
$[\alpha]$	-2,58	-3,08	-3,56	-4,62	-5,98	-7,40

Semicarbazon: Das Semicarbazon bildet hübsche, salmiakähnliche Kryställchen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Smp. 174°.

0,1653 g Subst. gaben 27,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 732 mm)  
 $C_{12}H_{23}ON_3$  Ber. N 18,66% Gef. N 18,77%

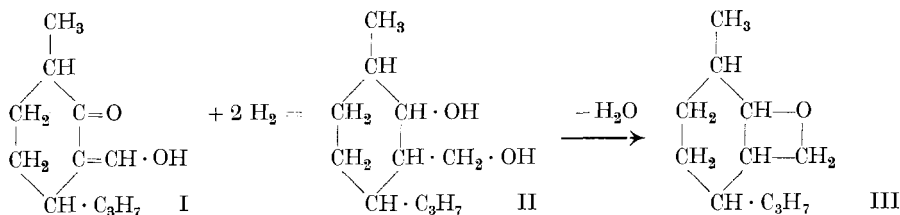
**II. Die katalytische Reduktion des Oxymethylen-tetrahydrocarvones (Carvomenthones).**

Wird Oxymethylen-tetrahydrocarvon I katalytisch mit Wasserstoff und Nickel hydriert, so nimmt es nicht bloss zwei Atome Wasserstoff auf, wie das Oxymethylen-menthon nach den Untersuchungen von *Rupe* und *Gubler*<sup>1)</sup>, das im wesentlichen nur bis zum primären Alkohol, dem Menthyl-carbinol reduziert wird, sondern vier Atome, es musste also angenommen werden, dass diesmal, entgegen den meisten unserer Erfahrungen, auch die Ketogruppe angegriffen wurde. In der Tat verläuft diese Hydrierung recht kompliziert, indem vier verschiedene Reduktionsprodukte ermittelt werden konnten.

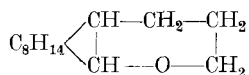
Ein Teil des Oxymethylenderivates wird zweifellos bis zum Glycerol II. also einem zweiwertigen Alkohol, reduziert, zwar konnte diese Verbindung nicht isoliert werden, da sie leicht Wasser abspaltet, teils schon unter dem Einfluss des Katalysators, teils beim Destillieren des ursprüng-

<sup>1)</sup> *Rupe* und *Gubler*, Helv. **9**, 582 (1926).

lichen Reaktionsproduktes und dabei in ein Oxyd III übergeht, das sich über Natrium destillieren lässt und eine Verbindung mit Ferrocyan- und Ferricyanwasserstoff gibt.

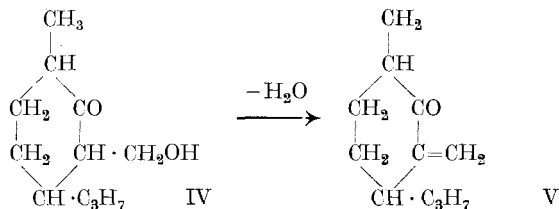


Bemerkenswert ist die ziemlich starke optische Drehung dieses Oxydes des 1-Methyl-2-oxyd-3-methylen-isopropyl-cyclohexanes von  $[\alpha]_D + 31,72^\circ$ , vergleicht man damit die von *Rupe* und *Tschopp*<sup>1)</sup> gefundene Drehung des Trimethylen-camphanoxydes, das die für ein



Campherderivat abnorm kleine Drehung von  $[\alpha]_D - 0,59^\circ$  zeigt, so ist unsere damals geäußerte Ansicht, dieses Oxyd besitze vermutlich eine normale Rotationsdispersion, kaum mehr aufrecht zu erhalten.

Das zweite von uns aufgefundenene Hydrierungsprodukt ist der primäre Alkohol, Tetrahydrocarvyl-(Carvomenthyl-)carbinol IV, der, allerdings nur schwierig, durch einen Benzoessäure-ester charakterisiert werden konnte. Beweisend für seine Konstitution aber ist sein Verhalten beim Behandeln mit Schwefelsäure, denn er geht damit glatt in Methylen-tetrahydro-carvon V über, und der gleiche Körper konnte auch, als dritte Verbindung, unter den Produkten der Hydrierung des Oxymethylenderivates aufgefunden werden, zweifellos ist er auch hier sekundär aus dem primären Alkohol durch Abspaltung von Wasser entstanden.



Die starke optische Drehung des Carbinols geht, weil ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verschwindet, bei der Überführung in das Methylenketon stark zurück, und sobald das der Fall ist, können häufig keine direkten Schlüsse auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen gezogen werden. Man hätte erwarten dürfen, dass die Konjugation der Methylen- mit der Ketogruppe einen

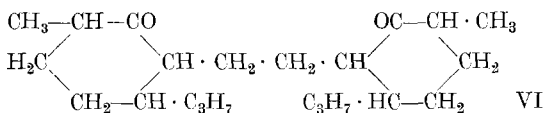
<sup>1)</sup> Helv. 8, 357 (1925).

sehr starken, drehungsverstärkenden Einfluss ausüben würde, aber die beiden in der Molekel noch vorhandenen asymmetrischen Atome besitzen wahrscheinlich entgegengesetztes Drehungsvermögen, sodass nur eine relativ kleine Drehung gefunden wird.

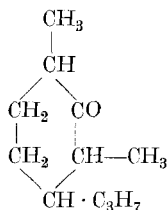
	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	Endglieder- Formel $\lambda_0^2$	nach Drude $\lambda_0^2$	$\lambda_\alpha$	P.R.D.
Carbinol . . .	- 40,16°	2,68	0,1211	0,1219	552,54	193,0
Oxyd . . . .	+ 31,72°	2,02	0,0465	0,0467	650,76	140,6
Methylenderivat .	- 5,81°	2,87	0,1326	0,1338	540,34	198,3

Alle diese drei Substanzen haben ganz normale Rotationsdispersion. Sehr gute Dienste leistet uns jetzt die von uns als „Endgliederformel“<sup>1)</sup> bezeichnete Berechnung des  $\lambda_0^2$ , um festzustellen, ob normale oder anomale Rotationsdispersion vorliegt.

Der vierte der aus den Produkten der Hydrierung herausgearbeiteten Körper ist eine höhermolekulare Verbindung, die allerdings wegen der kleinen uns zur Verfügung stehenden Menge nicht genau untersucht werden konnte, nach Analogie einer bei der Reduktion des Oxymethylenenthons entstandenen Verbindung geben wir ihr die Formel eines Di-tetrahydrocarvyl-äthanes.



Ein weiteres Reduktionsprodukt, welches man hätte erwarten können, konnte nicht aufgefunden werden, nämlich Methyl-tetrahydrocarvon.



Denn diese Verbindung hätte durch weitere Reduktion des Methylenderivates sich bilden können, vielleicht dass sie bei Verarbeitung von sehr grossen Mengen Substanz doch angetroffen werden könnte.

Wir danken Fr. Dr. Margrit Schärer für die Ausführung der Polarisationen bestens.

<sup>1)</sup> Rupe und Schäfer, A. 459, 190 (1927).

## Experimenteller Teil.

### *Tetrahydro-carvon.*

Die Reduktion des Carvons mit Wasserstoff und Nickel bei einer Temperatur von ca. 50° verläuft sehr rasch<sup>1)</sup>.

### *Oxymethylen-tetrahydro-carvon.* Formel I.

Bei den Versuchen, das Oxymethylen-derivat des Tetrahydro-carvons unter Verwendung von Natriumamid darzustellen, waren wir nicht von Erfolg begünstigt, so dass wir die ursprüngliche Methode von *Claisen* bezw. *Wallach* benützen mussten<sup>2)</sup>. 20 g gekörntes Natrium wurden mit 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther übergossen, dann lässt man in grösseren Zeitintervallen eine Mischung von 100 g Tetrahydro-carvon<sup>3)</sup> und 90 g Amylformiat hinzutropfen, wobei mit Eis gut gekühlt wird. Die Synthese soll 1—1½ Stunden in Anspruch nehmen. Man lässt 48 Stunden bei Raumtemperatur unter häufigem Umschütteln stehen, das Natrium ist dann fast vollständig verschwunden, so dass man auf Eis giessen kann. Man extrahiert nun mehrmals mit Äther, säuert hierauf mit 10-proz. Schwefelsäure an und extrahiert das ausgeschiedene Oxymethylen-derivat mehrmals mit Äther. Unter 12 mm Druck destilliert die Verbindung von 118—119°. Ausbeute: 53 g. Aus dem ersten Äther-extrakt konnten 20 g Tetrahydro-carvon zurückgewonnen werden.

### *Hydrierung des Oxymethylen-tetrahydro-carvons.*

100 g Oxymethylen-tetrahydro-carvon, gelöst in 600 cm<sup>3</sup> 75-proz. Alkohol, wurden mit 100 g Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Berechnet war eine Wasserstoffaufnahme von 12,7 Liter für H<sub>2</sub>.

In 9 Stunden wurden 14 Liter Wasserstoff aufgenommen, ohne dass die Reaktion dadurch zum Stillstand gekommen wäre. Dann wurde die dunkel-rotviolette Lösung vom Nickel abfiltriert und das letztere mehrmals gründlich mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen, Filtrate und Extrakte wurden vereinigt und mehrmals zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Sodalösung gut ausgewaschen. Die letzten Spuren von Alkali konnten durch Schütteln mit Kaliumbisulfat entfernt werden. Der schwefelsaure Auszug war stark grün gefärbt; wahrscheinlich hatte sich ein Nickelsalz gebildet. Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat wurden Alkohol und Äther mit einer Kolonne abdestilliert, der Rückstand aber unter 12 mm, ebenfalls unter Verwendung einer Kolonne, destilliert. Die Destillation ergab folgendes Bild:

<sup>1)</sup> Diss. *E. Kambli*, Basel (1926).

<sup>2)</sup> A. **329**, 123 (1903).

<sup>3)</sup> Dargestellt durch katalytische Reduktion von Carvon mit Wasserstoff und Nickel.

Siedepunkt:

100—110°	22 g	} farblose, leichtflüssige Öle
110—120°	23 g	
127—137°	5 g	
140—145°	8 g	
145—160°	2 g	hellgelbes Öl
219—220°	4 g	dunkelgefärbtes, dickflüssiges Öl

Von 80—110° destillierte neben dem Öl reichlich Wasser über.

Als bei einem 2. Versuche nur 80% der Theorie an Wasserstoff eingeleitet wurden, erhielten wir unter Verwendung von 50 g Oxymethylen-derivat folgende Fraktionen:

Siedepunkt:

100—110°	7 g	} alles farblose Flüssigkeiten.
110—120°	4 g	
120—130°	3 g	
133°	10 g	
142°	12 g	

Man sieht, dass in diesem 2. Falle die Ausbeute zu Gunsten der höher siedenden Teile verschoben wurde.

Die sehr umständliche und mühsame Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte zeigte, dass wenigstens vier verschiedene Verbindungen entstanden waren. Durch wiederholte fraktionierte Destillation mit kleinen Kolonnen wurde zunächst erhalten:

1. Fraktion 100—115°: farbloses Öl.
2. Fraktion 142° : farbloses, etwas zähflüssiges Öl; gab bei wiederholtem Destillieren einen bei 103° siedenden Vorlauf.
3. Fraktion 219—220°: dunkelgelbes, sehr zähflüssiges Öl.
4. Die oben erwähnten Fraktionen vom Sdp. 133° lieferten unter Wasserabspaltung bei nochmaliger Destillation die Fraktionen 100—110° und von 142°.

Formel III. *Körper vom Siedepunkt 100—115°*: Oxyd. Diese Fraktion gab beim Behandeln mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat ein öliges Semicarbazon. Als es der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, ging ein flüchtiger Körper über, während das nun zurückbleibende Semicarbazon fest wurde. Der wasserdampfflüchtige Teil wurde in Äther aufgenommen, getrocknet usw., die neue Verbindung zeigte den Siedepunkt 112° unter 12 mm Druck. Aus verschiedenen Gründen konnte in dieser Substanz ein Oxyd vermutet werden. In der Tat erhielt man durch Schütteln von 10 g dieses Oxydes mit 5 cm<sup>3</sup> einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure fast augenblicklich ein weisses Additionsprodukt. Es wurde rasch abgesogen, mit Wasser nachgewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von etwas Natronlauge konnte nun das Oxyd überdestilliert werden, zur vollkommenen Reinigung wurde die Verbindung noch mehrere Male



über metallischem Natrium destilliert, bis sie ganz konstant bei 109° unter 11 mm Druck übergang.

0,1445 g Subst. gaben 0,4163 g CO<sub>2</sub> und 0,1554 g H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 78,49 H 11,99%  
Gef. „ 78,59 „ 12,03%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr t = 20° d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9232

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
<i>a</i>	+11,42	+13,13	+14,64	+17,46	+20,49	+23,13
[ <i>α</i> ]	+24,75	+28,45	+31,72	+37,83	+44,41	+50,08

Das Oxyd ist eine farblose, wasserklare Flüssigkeit von angenehmem, an Tetrahydro-carvon erinnernden Geruch. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Entstehung des Körpers lässt sich zweifellos so erklären, dass zuerst die Oxymethylengruppe zum primären Alkohol, die Ketogruppe aber zu einem sekundären Alkohol hydriert wird, so dass ein Glykol entsteht, welches unter Wasserabspaltung in das Oxyd übergeht.

Die Versuche, das als Zwischenglied angenommene Glykol Formel II zu isolieren, blieben erfolglos. Offenbar erfolgt die Wasserabspaltung sehr leicht, schon unter dem Einfluss des Nickelkatalysators oder beim Destillieren. Erwähnt sei noch, dass auch ein gelbgrünes Anlagerungsprodukt mit Ferricyanwasserstoffsäure an das Oxyd erhalten wurde.

*Semicarbazon aus der Fraktion 110—115°*: Wie oben erwähnt, wurde das zunächst ölig ausgeschiedene Semicarbazon nach der Wasserdampfdestillation fest. Es zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt, der zwischen 176—180° lag. In üblicher Weise mit Wasserdampf und Oxalsäure gespalten, lieferte das Semicarbazon ein ungesättigtes Keton, welches nach mehrfach wiederholter fraktionierter Destillation den Sdp. 102° unter 11 mm Druck besass. Leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von starkem aromatischem, etwas stechendem Geruch. Färbt sich beim Aufbewahren mit der Zeit etwas gelb<sup>1)</sup>.

0,1068 g Subst. gaben 0,3107 g CO<sub>2</sub> und 0,1055 g H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 79,45 H 10,92%  
Gef. „ 79,34 „ 11,06%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr t = 20° d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9152

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
<i>a</i>	-1,91	-2,29	-2,66	-3,46	-4,47	-5,49
[ <i>α</i> ]	-4,17	-5,00	-5,81	-7,56	-9,76	-12,00

<sup>1)</sup> Man vergl. die analogen Eigenschaften des Methylen-menthons: *Rupe* und *Gubler*, *Helv.* **9**, 588 (1926).

Die Verbindung ist das Methylen-tetrahydro-carvon, Formel V welches aus dem zuerst gebildeten intermediären primären Alkohol durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Es liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig ein dickflüssiges, dunkelgefärbtes Hydrobromid. Sehr zersetzlich, so dass es nicht in analysenreinem Zustande dargestellt werden konnte.

Dibromid: 1,607 g des Methylenketones wurden in Chloroformlösung mit einer Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise versetzt, welche 0,1278-normal war. Von Zeit zu Zeit wurde am Sonnenlicht kräftig geschüttelt. Wir betrachteten die Bromierung als beendet, als nach längerem Schütteln im Sonnenlicht eine dauernde Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkekleisterpapier zu beobachten war. Gegen Schluss der Titration traten Nebel von Bromwasserstoff auf. Verbraucht wurden von obiger Bromlösung 15,1 cm<sup>3</sup>. Berechnet unter Zugrundelegung einer Doppelbindung 15,23 cm<sup>3</sup>. Das entsprach 99,15% der Theorie.

*Tetrahydro-carvyl-carbinol.* Formel IV.

Die Fraktion vom Sdp. 140—145° besteht zum grössten Teil aus dem ersten Produkte der Reduktion des Oxymethylenderivates, nämlich aus dem primären Tetrahydro-carvyl-carbinol. Die Reinigung dieses Körpers war nicht so einfach, da bei der Destillation unter vermindertem Druck stets etwas Wasser abgespalten wurde (deutlich sichtbare Dampfnebel), wobei jedesmal etwas von dem vorhin erwähnten Oxyd entstand. Die Reinigung durch Destillation wurde unterbrochen, als die Untersuchung des optischen Drehungsvermögens eine konstante Drehung zeigte. Das Carbinol bildet eine farblose, klare, etwas dickliche Flüssigkeit von angenehm erfrischem Geruch, der an Tetrahydro-carvon erinnert, aber nicht stechend ist. Sein Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei 142°.

0,2058 g Subst. gaben 0,5401 g CO<sub>2</sub> und 0,2027 g H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 71,67 H 10,94%  
Gef. „ 71,57 „ 11,02%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr t = 20°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9947

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
<i>a</i>	-14,46	-17,31	-19,97	-25,54	-32,31	-38,87
[ <i>a</i> ]	-29,07	-34,80	-40,16	-51,36	-64,97	-78,16

Benzoyl ester: 5 g Tetrahydro-carvyl-carbinol, gelöst in 35 g Pyridin, wurden allmählich mit Benzoylchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure behandelt. Das entstandene schwere Öl wurde in Äther aufgenommen und die Lösung oftmals mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt zwecks Entfernung der Benzoesäure. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein fester, weisser Körper zurück vom Smp. 105°, der weder destilliert werden konnte und sich auch nicht ordentlich umkrystallisieren liess, wie die Analyse zeigt, war der Ester deshalb auch nicht ganz rein. Beim Versuche, einen Ester der p-Nitrobenzoesäure darzustellen, konnte keine krystallisierende Verbindung erhalten werden.

Methylen-tetrahydro-carvon: Formel V. 11 g des Carbinols wurden in 11 g Schwefelsäure von 75% gelöst. Die Mischung erwärmte sich dabei und färbte sich gelb. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat Trübung ein und man konnte das Auftreten von zwei Schichten beobachten. Nach einer Stunde wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, bei der Destillation unter 12 mm Druck wurden neben 4 g Rückstand 6 g Methylen-tetrahydro-carvon vom Sdp. 104° erhalten.

Das Semicarbazon dieses Körpers wurde als weisses, amorphes Pulver vom Smp. 177° erhalten.

0,1700 g Subst. gaben 28,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 739 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 18,83% Gef. N 18,79%

Dieselben Daten wurden auch bei dem Methylenderivat gefunden, welches bei der Hydrierung des Oxymethylen-tetrahydro-carvons entstanden war.

#### *Di-tetrahydro-carvon-äthan.* (Formel VI.)

In geringer Ausbeute liess sich aus dem bei der Hydrierung entstandenen Gemisch eine Substanz isolieren, welche den Sdp. 219—220° unter 11 mm Druck zeigte. Sie wurde mehrmals im Hochvakuum fraktioniert und bildet ein dickes, gelbes Öl. Der Siedepunkt im Vakuum des verlöschenden Kathodenlichtes liegt bei 100°. Nach Analogie der bei der Hydrierung des Oxymethylen-menthons erhaltenen Verbindung des Dimethyl-äthans<sup>1)</sup> konnte angenommen werden, dass hier ein Di-tetrahydro-carvon-äthan vorliegt, worauf auch die Analyse stimmte.

0,1538 g Subst. gaben 0,4444 g CO<sub>2</sub> und 0,1579 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,98 H 11,45%  
 Gef. „ 78,82 „ 11,47%

#### *Oxydation von Methylen-tetrahydro-carvon.*

Bei der Oxydation des Methylen-menthons mit Chromsäure ist von *Rupe* und *Gubler*<sup>2)</sup> eine eigentümliche, gelbgefärbte Substanz in kleiner Menge erhalten worden, deren Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte, die sich aber als ein Ketoaldehyd erwies. Wir erhielten auch aus dem Methylen-tetrahydro-carvon beim Oxydieren mit Chromsäure in Eisessig eine kleine Menge eines stark gelb gefärbten Öles, welches unter 12 mm Druck destilliert, den Sdp. 105—117° zeigte und deutliche Aldehydreaktion gab. Auch konnte von ihm ein Semicarbazon dargestellt werden, welches aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, schwach rot-gelb gefärbte hexagonale Prismen lieferte vom Smp. 182°. Nähme man an, es wäre eine Verbindung entstanden von analoger Zusammensetzung wie der Körper aus Oxymethylen-menthon, so besässe die Substanz die Bruttoformel: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.

7,600 mg Subst. gaben 1,244 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 709 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 17,87%  
 Gef. „ 17,61%

Substanz von *H. Rupe* und *A. Gubler* „ „ 17,88%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 585 (1926).

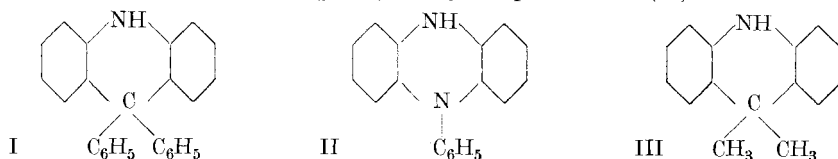
<sup>2)</sup> Helv. **9**, 588 (1926).

**Synthèses dans la classe des carbazines V<sup>1)</sup>.  
Quelques dérivés de la C-diméthyl-carbazine**

par **Henri Goldstein** et **Walter Kopp** <sup>2)</sup>.

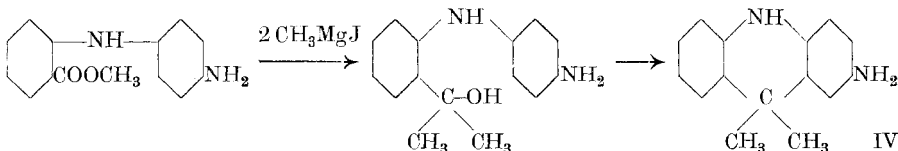
(31. III. 28.)

Les colorants carbaziniques décrits jusqu'à maintenant sont tous des dérivés de la C-diphényl-carbazine (I), substance qui présente une grande analogie avec la N-phényl-dihydro-phénazine (II):



Or, dans la série azinique, on connaît une série de colorants contenant à la place du groupe phényle un radical aliphatique: il s'agit des rhodulines, qui dérivent de la méthyl- ou éthyl-dihydrophénazine; on pouvait, par analogie, prévoir l'existence de colorants carbaziniques contenant des radicaux aliphatiques à la place des deux groupes phényle reliés à l'atome de carbone central<sup>3)</sup>. Et, en effet, nous avons pu réaliser la synthèse de quelques colorants dérivant de la C-diméthyl-carbazine (III).

Dans nos précédentes communications, nous avons montré qu'on peut obtenir les dérivés aminés de la C-diphényl-carbazine en traitant les dérivés correspondants du phényl-anthranilate de méthyle par le bromure de phénylmagnésium; or, en remplaçant ce réactif par l'iodure de méthylmagnésium, on obtient d'une façon analogue les dérivés de la C-diméthyl-carbazine. Par exemple, l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'ester méthylique de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique conduit à la formation du carbinol correspondant, qui se transforme facilement en 2-amino-C-diméthyl-carbazine (IV)<sup>4)</sup>:



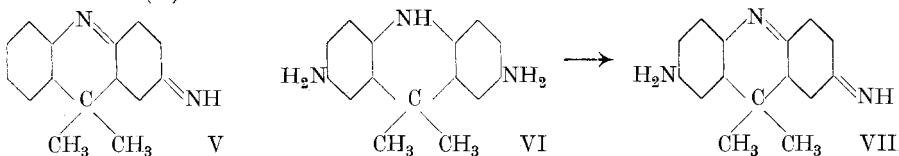
<sup>1)</sup> IVe communication: *Helv.* **11**, 245 (1928).

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de *W. Kopp*, Lausanne, 1928.

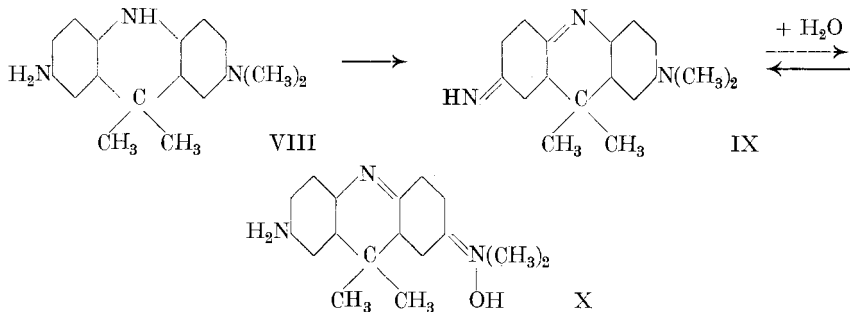
<sup>3)</sup> Des essais dans cette direction ont déjà été effectués par *Kehrmann* en collaboration avec *Tschudi* (Thèse, Lausanne 1919) et avec *Ramm* et *Schmajewski* (*Helv.* **4**, 540 (1921), mais ces recherches n'ont pas donné de résultat décisif.

<sup>4)</sup> Pour la numérotation des substituants, voir *Helv.* **2**, 385 (1919).

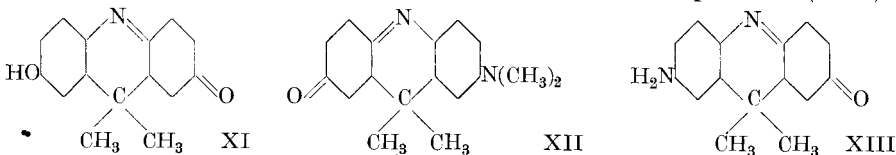
Ce dérivé se transforme sous l'action des oxydants en C-diméthyl-carbazime (V):



De même, l'ester méthylique de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique fournit la 2,7-diamino-diméthyl-carbazine (VI), se transformant par oxydation en 2-amino-diméthyl-carbazime (VII). Et l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique permet d'obtenir la 2-diméthylamino-7-amino-diméthyl-carbazine (VIII); la matière colorante correspondante est la 2-diméthylamino-7-amino-diméthyl-carbazime (IX), qui peut, dans certaines conditions, réagir comme base imonium (X):



D'autre part, *Kehrmann*, en collaboration avec *Tschui*<sup>1)</sup> et *Brunner*<sup>2)</sup>, a montré que les colorants dérivant de la diphenyl-carbazine échangent, par traitement à chaud avec les alcalis, leurs fonctions azotées contre des fonctions oxygénées; ainsi la 2-amino-diphényl-carbazime fournit successivement la 2-amino-diphényl-carbazone et la 2-oxy-diphényl-carbazone. Nous avons constaté que les colorants dérivant de la diméthyl-carbazine se comportent de même; ainsi, lorsqu'on soumet le colorant IX à l'action de la soude caustique, l'hydrolyse atteint les deux fonctions aminées et on obtient la 2-oxy-diméthyl-carbazone (XI); en opérant dans des conditions moins énergiques (action du carbonate de sodium), on réalise une hydrolyse partielle. Dans cette dernière réaction, selon que le colorant réagit avec la formule IX ou avec la formule X, on doit s'attendre à la formation soit de la 2-diméthylamino-diméthyl-carbazone (XII), soit du dérivé 2-aminé correspondant (XIII):



<sup>1)</sup> Helv. **8**, 23 (1925).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 216 (1926).

En fait, nous avons réussi à isoler un produit, auquel nous attribuons la formule XIII, car il se laisse transformer en dérivé acétylé; afin de confirmer cette constitution, nous avons préparé le dérivé XIII par synthèse totale, en traitant l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique par l'iodure de méthylmagnésium: or, le produit ainsi obtenu est identique au dérivé provenant de l'hydrolyse partielle de la diméthylamino-diméthyl-carbazime, ce qui prouve l'exactitude de la constitution admise.

Les nuances et les propriétés des colorants dérivant de la C-diméthyl-carbazine présentent une grande analogie avec celles des dérivés correspondants de la C-diphényl-carbazine; en général, les nuances des colorants méthylés sont plus brillantes et un peu moins profondes que celles des dérivés phénylés.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *2-Amino-C-diméthyl-carbazine (IV).*

On prépare une solution d'iodure de méthylmagnésium au moyen de 3,9 gr. d'iodure de méthyle, 15 cm<sup>3</sup> d'éther et 1 gr. de magnésium; puis on introduit peu à peu sous forme de solution éthérée 0,5 gr. d'ester méthylique de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique<sup>1)</sup>; l'appareil utilisé est analogue à celui de *Soxhlet* et permet de travailler en solution concentrée même dans les cas où l'ester est peu soluble dans l'éther. Il se forme tout d'abord un précipité jaune, qui ne tarde pas à entrer en solution avec une nuance rouge-brun; après avoir chauffé deux heures à l'ébullition, on observe un dépôt orange; on verse alors le mélange dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n.) et concentre à petit volume; le chlorhydrate de la 2-amino-C-diméthyl-carbazine se dépose par refroidissement sous forme d'un produit huileux brun clair.

*Dérivé monoacétylé.* On traite le chlorhydrate par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium anhydre à température ordinaire, puis on détruit l'excès d'anhydride par addition d'eau; on complète la précipitation du dérivé acétylé en neutralisant partiellement par la soude, puis on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. Le produit brunit à 125° et se carbonise vers 150°.

9,700 mgr. subst. ont donné 0,965 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 730 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	Calculé N 10,53%
Trouvé „	11,10%

##### *C-Diméthyl-carbazine (V).*

Le chlorhydrate de la 2-amino-diméthyl-carbazine est dissous dans l'alcool et oxydé à froid par le chlorure ferrique; le mélange se colore en vert intense, par suite de la formation du composé quinquidronique; par dilution avec de l'eau on obtient une solution jaune d'or de chlorhydrate holoquinonique; on alcalinise par l'ammoniaque, et

<sup>1)</sup> Helv. 9, 769 (1926).

extrait la base par l'éther. La solution étherée est jaune avec fluorescence verte; elle se laisse extraire par l'acide acétique dilué avec formation d'un acétate jaune d'or. L'addition d'acide perchlorique à la solution d'acétate provoque la précipitation du *perchlorate*, sous forme de flocons jaune-brun; la substance se décomposant peu à peu à température ordinaire, nous avons dû renoncer à l'analyser.

Les réactions de la C-diméthyl-carbazime présentent une grande analogie avec celles de la C-diphényl-carbazime décrite par *Kehrmann* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>; en particulier, l'acide sulfurique concentré fournit un disel rouge cerise, virant au jaune par addition d'eau.

*2,7-Diamino-C-diméthyl-carbazime (VI).*

On prépare comme précédemment la solution magnésienne au moyen de 3,9 gr. d'iodure de méthyle, 15 cm<sup>3</sup> d'éther et 1 gr. de magnésium, puis on dilue avec 20 cm<sup>3</sup> d'éther et introduit dans l'appareil 0,5 gr. d'ester méthylique de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique<sup>2)</sup>. Il se forme un précipité jaune, qui devient rapidement rouge-brun. Le mélange est chauffé pendant deux heures à l'ébullition, puis versé dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué; on concentre à petit volume et laisse refroidir avec précaution; le dichlorhydrate de la 2,7-diamino-diméthyl-carbazime se dépose partiellement sous forme de flocons jaunes; une grande partie de la substance reste en solution et peut être récupérée par évaporation dans le vide.

*Dérivé diacétylé.* Le dichlorhydrate est traité à froid par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium; on détruit ensuite l'excès d'anhydride par traitement à chaud avec de l'eau, puis on précipite le dérivé acétylé en neutralisant la solution acétique; on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. Le produit se ramollit vers 190° et fond vers 208°.

6,715 mgr. subst. ont donné 0,760 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 727 mm.)  
 $C_{19}H_{21}O_2N_3$  Calculé N 13,00%  
 Trouvé „ 12,48%

*2-Amino-C-diméthyl-carbazime-(7) (VII).*

Le dichlorhydrate de la 2,7-diamino-diméthyl-carbazime est dissous dans l'eau et oxydé à froid par le chlorure ferrique; par addition de chlorure de sodium, on précipite le chlorhydrate de la matière colorante. Afin de purifier le colorant, on délaie le chlorhydrate avec un peu d'alcool et alcalinise par l'ammoniaque; après dilution avec de l'eau, on extrait la base par l'éther; la solution étherée est lavée avec de l'eau, puis extraite à son tour par de l'acide acétique très dilué (0,2-n.); on obtient ainsi une solution d'acétate bleu intense, d'où l'on précipite le perchlorate par addition de perchlorate de sodium.

<sup>1)</sup> Helv. **2**, 386 (1919); voir aussi: Helv. **9**, 775 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 770 (1926).

Le *perchlorate* forme de petites aiguilles vertes à reflets métalliques, solubles dans l'alcool avec une nuance bleue; séché dans l'exsiccateur, il contient une molécule d'eau de cristallisation.

6,972 mgr. subst. ont donné 0,738 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 715 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O    Calculé N 11,81%  
 Trouvé „ 11,80%

La *base* correspondante est rouge et présente des reflets de laiton; sa solution éthérée est orange avec fluorescence jaune. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration jaune brunâtre, virant au vert, puis au bleu par dilution avec de l'eau. Le disel vert se forme également sous l'action de l'acide chlorhydrique; l'addition de nitrite de sodium donne lieu à la formation d'un diazoïque jaune d'or, virant au violet par addition d'ammoniaque, et donnant avec le β-naphtol en solution alcaline un colorant azoïque soluble dans l'éther avec une nuance rouge-orange.

Ces réactions présentent une analogie frappante avec celles de la 2-amino-diphényl-carbazime<sup>1)</sup> décrite par *Kehrmann* et ses collaborateurs; les colorations présentées par le dérivé diméthylé sont plus brillantes et un peu moins profondes que celles du dérivé diphénylé, par exemple les nuances des monosels sont bleu rougeâtre et bleu verdâtre.

#### 2-Diméthylamino-7-amino-C-diméthyl-carbazine (VIII).

La solution magnésienne a été préparée, comme précédemment, au moyen de 3,9 gr. d'iodure de méthyle, 20 cm<sup>3</sup> d'éther et 1 gr. de magnésium, puis diluée avec 20 cm<sup>3</sup> d'éther; on introduit alors dans l'appareil 0,5 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique<sup>2)</sup>. Il se forme tout d'abord un produit intermédiaire jaune, qui se transforme en un précipité rouge-brun. On chauffe pendant deux heures à l'ébullition, puis on verse le mélange dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué et concentre à petit volume; le dichlorhydrate se dépose sous forme d'une poudre jaune clair; rendement: 70%.

*Dérivé monoacétylé.* Le dichlorhydrate est acétylé à froid par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium; après addition d'eau et destruction de l'excès d'anhydride, on précipite le dérivé acétylé en neutralisant la solution acétique par l'ammoniaque; on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. Le produit se décompose vers 180°.

4,895 mgr. subst. ont donné 0,625 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5°, 726 mm.)

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>    Calculé N 13,59%  
 Trouvé „ 14,09%

<sup>1)</sup> Helv. **2**, 389 (1919); **9**, 775 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 334 (1927).



2-Diméthylamino-C-diméthyl-carbazime-(7) (IX).

On dissout 0,2 gr. de dichlorhydrate de 2-diméthylamino-7-amino-diméthyl-carbazime dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau et oxyde à froid par un excès de chlorure ferrique (environ 0,3 gr. FeCl<sub>3</sub>); la solution se colore en bleu intense et la matière colorante se dépose; on complète la précipitation par addition de chlorure de sodium; le *chlorhydrate* ainsi obtenu est un produit vert à reflets rouge violacé. Pour purifier le colorant, on dissout le chlorhydrate dans l'eau, ajoute un léger excès d'ammoniaque et extrait la base par l'éther; la solution étherée est lavée à l'eau, puis traitée par une petite quantité d'acide acétique très dilué (0,2-n.); on obtient ainsi une solution d'acétate bleu intense, d'où l'on précipite la base correspondante par addition de carbonate de sodium.

La base forme des paillettes rouge violacé à reflets de laiton; séchée dans l'exsiccateur, elle contient une molécule d'eau:

4,320 mgr. subst. ont donné	0,578 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 726 mm.)
C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Calculé N 14,84%
	Trouvé „ 14,94%

La substance donne avec l'éther anhydre une solution jaune d'or, virant à l'orange par addition d'eau et présentant une belle fluorescence jaune; elle se dissout dans l'alcool avec une nuance violet rougeâtre, virant au bleu (monosel) par addition d'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration jaune d'or, virant au vert (disel) par dilution avec de l'eau. Sous l'action du nitrite de sodium, le disel vert se transforme en diazoïque jaune d'or, virant au brun-orange par addition d'ammoniaque et donnant avec le β-naphtol en solution alcaline un colorant azoïque soluble dans l'éther avec une nuance rouge-orange.

La matière colorante présente la propriété caractéristique suivante: lorsqu'on traite une solution aqueuse d'un de ses sels par un alcali, on n'observe qu'une précipitation partielle de la base, le liquide alcalin restant coloré en bleu violacé intense; en solution diluée, la base reste même entièrement dissoute; nous attribuons ce phénomène à l'existence d'un équilibre entre l'imine IX et la base imonium X, la seconde forme étant favorisée par la dilution; en traitant par l'éther la solution alcaline, on extrait l'imine: on provoque ainsi la rupture de l'équilibre et la transformation de la base imonium en imine. Les sels de 2-amino-diméthyl-carbazime (VII) ne présentent pas ce phénomène et sont précipités facilement et complètement par alcalinisation.

En traitant la solution d'acétate de la matière colorante par le perchlorate de sodium, on obtient une cristallisation du *perchlorate* correspondant, sous forme d'aiguilles vertes à reflets de laiton (parfois violacés), solubles dans l'alcool avec une nuance bleue.

7,098 mgr. subst. ont donné	0,736 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 707 mm.)
C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> · HClO <sub>4</sub>	Calculé N 11,49%
	Trouvé „ 11,43%

On peut obtenir également le *diperchlorate* en traitant la solution d'acétate additionnée d'alcool par un grand excès d'acide perchlorique; par évaporation lente de l'alcool, la substance cristallise sous forme d'aiguilles à éclat métallique de laiton.

7,725 mgr. subst. ont donné 0,656 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 726 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> · 2HClO <sub>4</sub>	Calculé N 9,01%
Trouvé „	9,39%

*2-Amino-C-diméthyl-carbazone-(7) (XIII).*

*1<sup>re</sup> méthode.* On dissout 1 gr. de chlorhydrate de 2-diméthylamino-diméthyl-carbazime-(7) dans un mélange de 270 cm<sup>3</sup> d'eau et de 90 cm<sup>3</sup> d'alcool; puis on ajoute 20 cm<sup>3</sup> de carbonate de sodium 2-n. et chauffe au reflux pendant cinq minutes; la solution primitivement bleue devient violacée; on chasse alors une partie de l'alcool en chauffant sans réfrigérant pendant un quart d'heure. Après refroidissement, on extrait par l'éther et lave la solution étherée avec un peu d'acide acétique très dilué afin d'éliminer la carbazime inaltérée; en distillant complètement l'éther, on isole l' amino-carbazone sous forme d'un produit violet à reflets de laiton. Ainsi que nous l'avons mentionné dans la partie théorique, toutes les réactions de la substance et de son dérivé acétylé sont identiques à celles du produit obtenu par synthèse totale (voir ci-dessous).

*2<sup>e</sup> méthode.* On prépare une solution d'iodure de méthyl-magnésium au moyen de 1 gr. d'iodure de méthyle, 15 cm<sup>3</sup> d'éther et 0,4 gr. de magnésium, puis on dilue avec 10 cm<sup>3</sup> d'éther et introduit dans l'appareil précédemment décrit 0,15 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-oxy-diphénylamine-2-carbonique<sup>1)</sup>. Après avoir chauffé deux heures à l'ébullition, on verse le mélange dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 2-n. et concentre à petit volume; par refroidissement, le chlorhydrate de la 2-amino-7-oxy-diméthyl-carbazine se dépose sous forme d'une poudre jaune clair. On dissout la substance dans l'eau et oxyde par un léger excès de chlorure ferrique; la solution intensément colorée en violet est traitée par du chlorure de sodium, qui précipite le chlorhydrate de la 2-amino-diméthyl-carbazone-(7); pour isoler la base correspondante, on dissout le chlorhydrate dans l'alcool dilué, alcalinise par l'ammoniaque, extrait par l'éther, et distille le dissolvant.

Produit violet à reflets de laiton, soluble dans l'éther anhydre avec une nuance orange, virant, par addition d'eau, au rouge avec forte fluorescence rouge; la solution étherée est extraite partiellement par l'acide acétique et complètement par l'acide chlorhydrique dilué avec formation du monosel violet. La substance se dissout dans le benzène avec une nuance orange, dans l'alcool avec une nuance bleu violacé, virant au violet par addition d'acide, et dans la pyridine avec une nuance rouge rubis, virant au bleu violacé par addition d'eau; la solution benzénique présente une fluorescence jaune, les solutions alcoolique et

<sup>1)</sup> Helv. 11, 243 (1928).

pyridinique une fluorescence rouge. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration bleue, virant au violet par dilution avec de l'eau. Par diazotation, on obtient une solution jaune d'or.

Les réactions de la substance, en particulier sa propriété de donner des colorations très diverses avec des dissolvants indifférents au point de vue chimique, présentent une analogie frappante avec celles de la 2-amino-diphényl-carbazone décrite par *Kehrmann* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>. La basicité du dérivé méthylé est toutefois un peu plus forte que celle du dérivé phénylé.

*Dérivé monoacétylé.* L'amino-diméthyl-carbazone se laisse acétyler à froid par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium; après destruction de l'excès d'anhydride par addition d'eau, on neutralise la solution acétique jaune d'or par le bicarbonate de sodium; la substance, qui se précipite, est recristallisée dans l'alcool dilué. Aiguilles rouges à reflets verts, fondant vers 235°, solubles dans l'éther avec une nuance jaune, dans l'alcool avec une nuance jaune d'or et dans la pyridine avec une nuance orange; la substance se dissout un peu dans l'eau avec une coloration jaune d'or; avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution rouge violacé, qui devient rose par dilution.

5,192 mgr. subst. ont donné 0,467 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 710 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Calculé N 10,00%
Trouvé „	9,94%

#### *2-Oxy-C-diméthyl-carbazone-(7) (XI).*

A une solution de 1 gr. de chlorhydrate de 2-diméthylamino-diméthyl-carbazime-(7) dans 450 cm<sup>3</sup> d'eau chaude on ajoute 18 cm<sup>3</sup> de soude caustique 2-n. et l'on chauffe deux minutes à l'ébullition; la nuance de la solution primitivement violette vire au bleu. Après refroidissement, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à coloration rouge et épuise par l'éther; la solution éthérée est agitée avec une petite quantité de soude 2-n., qui extrait l'oxy-carbazone sous forme de phénolate; on précipite la substance par l'acide acétique.

Produit cristallin orange à reflets verts, se décomposant vers 200°, soluble dans l'alcool avec une nuance jaune d'or, dans la pyridine avec une nuance orange et dans l'éther anhydre avec une nuance jaune citron. La substance possède un caractère amphotère: elle donne avec les acides des sels rouges et avec les alcalis des phénolates bleus; par exemple, la solution alcoolique jaune d'or vire au rouge sous l'action des acides et au bleu sous l'action des alcalis; la solution éthérée est extraite partiellement par l'acide chlorhydrique dilué avec une nuance rouge et complètement par l'ammoniaque diluée avec une nuance bleu violacé; la solution pyridinique orange vire au bleu par addition d'eau, par suite de la présence d'ions hydroxyle dans la solution aqueuse de pyri-

<sup>1)</sup> Helv. **8**, 24 (1925); **9**, 217 et 224 (1926); voir aussi: Helv. **11**, 247 (1928).

dinc. L'acide sulfurique concentré donne une coloration bleue, virant au rouge par dilution avec de l'eau. Les réactions de la substance correspondent d'une façon remarquable à celles de la 2-oxy-diphényl-carbazone de *Kehrmann* et *Tschui*<sup>1)</sup>; les propriétés basiques du dérivé méthylé sont toutefois plus accentuées que celles du dérivé phénylé.

7,680 mgr. subst. ont donné 0,380 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 717 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N    Calculé N 5,86%

                  Trouvé „ 5,51%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

### Synthèses dans la classe des carbazines VI<sup>2)</sup>.

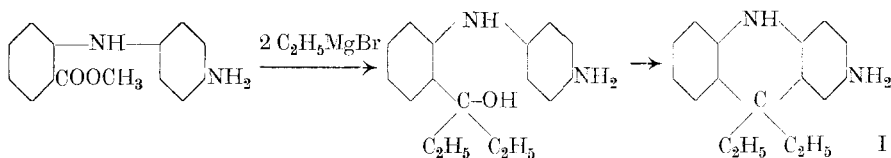
#### Quelques dérivés de la C-diéthyl-carbazine

par **Henri Goldstein** et **Walter Kopp**<sup>3)</sup>.

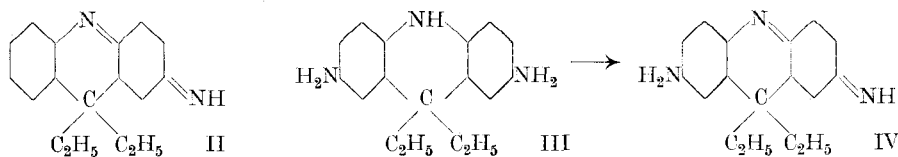
(31. III. 28.)

Dans la précédente communication, nous avons décrit quelques colorants dérivant de la C-diméthyl-carbazine; afin de compléter l'étude des carbazines substituées par des radicaux aliphatiques, nous avons préparé les dérivés éthylés correspondants, en appliquant la méthode de synthèse précédemment décrite: l'action du bromure d'éthylmagnésium sur les dérivés aminés du phényl-anthranilate de méthyle conduit à la formation des amino-C-diéthyl-carbazines.

Ainsi, lorsqu'on traite l'ester méthylique de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique par le bromure d'éthylmagnésium, on obtient le carbinol correspondant, qui se transforme sous l'action des acides en 2-amino-C-diéthyl-carbazine (I)<sup>4)</sup>:



Ce dérivé se transforme par oxydation en C-diéthyl-carbazime (II):



<sup>1)</sup> Helv. **8**, 25 (1925).

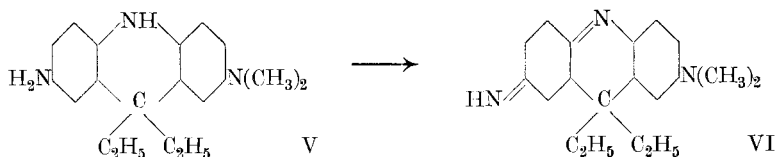
<sup>2)</sup> V<sup>e</sup> communication: Helv. **11**, 478 (1928).

<sup>3)</sup> Extrait de la thèse de *W. Kopp*, Lausanne 1928.

<sup>4)</sup> Pour la numérotation des substituants, voir Helv. **2**, 385 (1919).

De même, l'ester méthylique de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique produit la 2,7-diamino-diéthyl-carbazine (III), se transformant sous l'action des oxydants en 2-amino-diéthyl-carbazime (IV).

Finalement, l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique permet d'obtenir la 2-diméthylamino-7-amino-diéthyl-carbazine (V), qui donne naissance par oxydation à la 2-diméthylamino-diéthyl-carbazime (VI):



Les nuances et les propriétés des colorants dérivant de la C-diéthyl-carbazine sont presque identiques à celles des dérivés correspondants de la C-diméthyl-carbazine.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 2-Amino-C-diéthyl-carbazine (I).

On prépare une solution de bromure d'éthylmagnésium au moyen de 2,9 gr. de bromure d'éthyle, 15 cm<sup>3</sup> d'éther et 1 gr. de magnésium rendu plus actif par une trace d'iode; puis on introduit dans l'appareil précédemment décrit<sup>1)</sup> 0,5 gr. d'ester méthylique de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique<sup>2)</sup>. Après avoir chauffé deux heures à l'ébullition, on verse la solution brun-rouge dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué (2-n.), et concentre à petit volume; le chlorhydrate de la 2-amino-diéthyl-carbazine se dépose par refroidissement sous forme d'un produit huileux.

*Dérivé monoacétylé.* Le chlorhydrate est traité à froid par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium; par addition d'eau, le dérivé acétylé se précipite; en recristallisant dans l'alcool dilué, on obtient des paillettes incolores, fondant vers 145°.

8,935 mgr. subst. ont donné 0,755 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 731 mm.)

C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Calculé N 9,52%
Trouvé ..	9,44%

##### C-Diéthyl-carbazime (II).

L'oxydation de la 2-amino-C-diéthyl-carbazine fournit la C-diéthyl-carbazime; la méthode de préparation et les propriétés de la substance sont presque identiques à celles de la C-diméthyl-carbazime<sup>3)</sup>; c'est pourquoi nous pourrions nous dispenser de les mentionner ici.

<sup>1)</sup> Voir les communications précédentes.

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 769 (1926).

<sup>3)</sup> Voir la communication précédente.

*2,7-Diamino-C-diéthyl-carbazine* (III).

La solution magnésienne a été préparée, comme précédemment, au moyen de 2,9 gr. de bromure d'éthyle, 15 cm<sup>3</sup> d'éther et 1 gr. de magnésium; on dilue avec 20 cm<sup>3</sup> d'éther, puis on introduit dans l'appareil 0,5 gr. d'ester méthylique de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique<sup>1)</sup> et chauffe deux heures à l'ébullition. Le précipité primitivement jaune devient rapidement rouge-brun. On verse le mélange dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique dilué et concentre à petit volume; le dichlorhydrate se dépose sous forme d'un produit jaune clair; rendement: 60%.

*Dérivé diacétylé.* Ce dérivé s'obtient à partir du dichlorhydrate, par acétylation à froid au moyen d'anhydride acétique et d'acétate de sodium; après destruction de l'excès d'anhydride par addition d'eau, on précipite le produit en neutralisant la solution acétique par l'ammoniaque, puis on recristallise dans l'alcool dilué. La substance se ramollit vers 235° et fond à 241°.

6,875 mgr. subst. ont donné 0,698 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 730 mm.)

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 11,97%

                  Trouvé ,, 11,36%

*2-Amino-C-diéthyl-carbazime*-(7) (IV).

Cette matière colorante s'obtient par oxydation de la 2,7-diamino-diéthyl-carbazine; comme le mode de préparation et les propriétés de la substance sont pratiquement identiques à celles de la 2-amino-C-diméthyl-carbazime-(7) décrite dans la précédente communication, nous nous dispenserons de les mentionner ici.

Le *perchlorate* contient, comme le dérivé diméthylé correspondant, une molécule d'eau:

6,056 mgr. subst. ont donné 0,589 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 710 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O    Calculé N 10,95%

                  Trouvé ,, 10,81%

*2-Diméthylamino-7-amino-C-diéthyl-carbazine* (V).

Le dichlorhydrate de cette substance s'obtient à partir de l'ester méthylique de l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-diphénylamine-2-carbonique<sup>2)</sup>, d'après la méthode indiquée plus haut pour la 2,7-diamino-diéthyl-carbazine. Rendement: 65%.

*Dérivé monoacétylé.* Ce dérivé a été préparé, comme le précédent, par acétylation du dichlorhydrate correspondant et cristallisation dans l'alcool dilué; il fond vers 191° en se décomposant.

5,030 mgr. subst. ont donné 0,573 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 727 mm.)

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>    Calculé N 12,46%

                  Trouvé ,, 12,57%

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 770 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 334 (1927).

2-Diméthylamino-C-diéthyl-carbazime-(7) (VI).

Cette matière colorante s'obtient par oxydation de la 2-diméthylamino-7-amino-diéthyl-carbazime; la méthode de préparation et toutes les réactions de la substance sont pratiquement identiques à celles de la 2-diméthylamino-C-diméthyl-carbazime-(7) décrite dans la précédente communication, c'est pourquoi nous pourrions nous dispenser de les mentionner ici.

La base contient, comme le dérivé diméthylé correspondant, une molécule d'eau:

6,370 mgr. subst. ont donné 0,794 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 720 mm.)  
 C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O    Calculé N 13,50%  
   Trouvé „ 13,71%

Le perchlorate a donné à l'analyse le résultat suivant:

7,140 mgr. subst. ont donné 0,686 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 720 mm.)  
 C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub>    Calculé N 10,67%  
   Trouvé „ 10,50%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

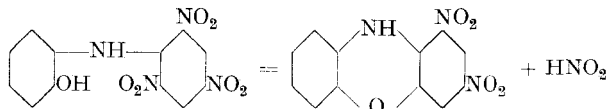
Recherches sur les azoxines V<sup>1)</sup>

Application de la réaction de Turpin aux aminonaphtols

par Henri Goldstein et Alfred Warnéry<sup>2)</sup>.

(31. III. 28.)

Turpin<sup>3)</sup> a constaté que la 2,4,6-trinitro-2'-oxy-diphénylamine (ou picryl-o-aminophénol), formée par l'action du chlorure de picryle sur l'o-aminophénol, se transforme sous l'influence des alcalis avec formation d'une molécule d'acide azoteux et de 1,3-dinitro-phénazoxine:



Cette réaction a fait l'objet de nombreuses applications; par exemple, en remplaçant l'o-aminophénol par l'o-aminothiophénol, l'o-amino-triphénylméthane, l'o-diaminobenzène et ses dérivés mono-alcoylés ou arylés, on obtient les dérivés correspondants des séries thiazinique, carbazinique et azinique. Toutefois, on n'avait pas jusqu'à maintenant remplacé l'o-aminophénol par les o-aminonaphtols,

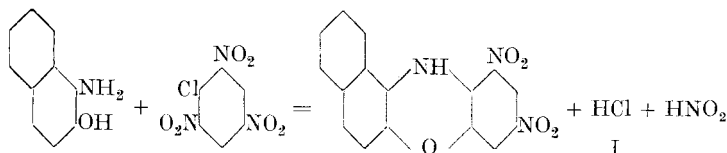
<sup>1)</sup> IV<sup>e</sup> communication: Helv. **11**, 250 (1928). Dans l'équation de la page 250, une faute d'impression nous a échappé: la formule de l'o-aminophénol doit être remplacée par celle du 2-amino-3-naphtol.

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de A. Warnéry, Lausanne 1928.

<sup>3)</sup> Soc. **59**, 714 (1891).

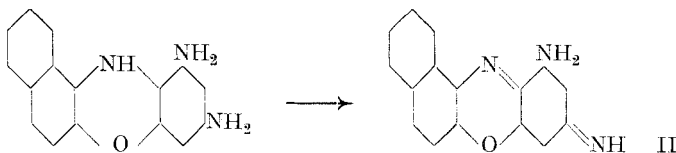
de façon à obtenir les dérivés correspondants de la série naphto-phénazoxinique, et il nous a paru intéressant de combler cette lacune.

Le chlorure de picryle se condense normalement avec le 1-amino-2-naphtol en présence d'alcali, en fournissant la 1,3-dinitro- $\alpha$ -naphto-phénazoxine (I):

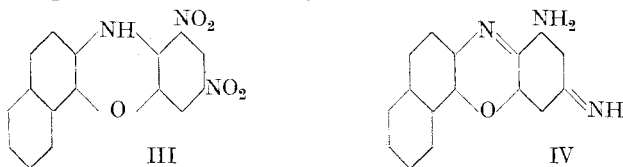


Les deux phases de la réaction de *Turpin* s'effectuent donc ici en une seule opération; nous avons cherché à isoler le produit intermédiaire, le 2',4',6'-trinitrophényl-1-amino-2-naphtol, en opérant en absence d'alcali, mais nos essais sont restés sans résultat.

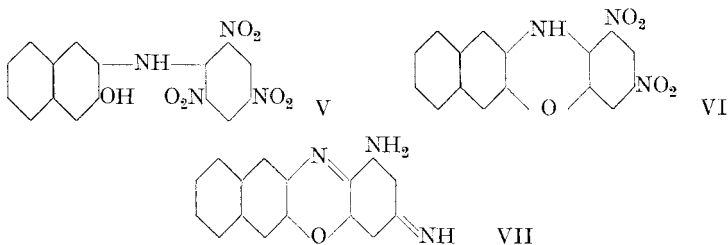
Le dérivé dinitré I a été transformé par réduction en dérivé aminé, qui fournit par oxydation la matière colorante correspondante II:



Dans le cas du 2-amino-1-naphtol, la condensation avec le chlorure de picryle donne un résultat beaucoup moins net et nous n'avons pas réussi à purifier d'une façon satisfaisante la 1,3-dinitro- $\beta$ -naphto-phénazoxine (III); la constitution du produit n'est toutefois pas douteuse, car il fournit par réduction et oxydation le colorant IV:

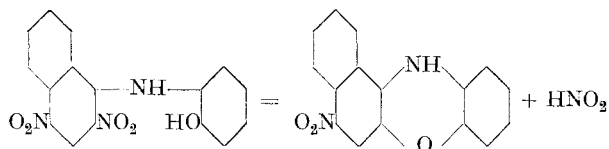


Le 2-amino-3-naphtol réagit avec la plus grande facilité avec le chlorure de picryle; en absence d'alcali, on obtient le produit intermédiaire V, qui se transforme sous l'action des alcalis en 1,3-dinitro-naphto-phénazoxine linéaire (VI); ce dérivé donne par réduction et oxydation le colorant VII:

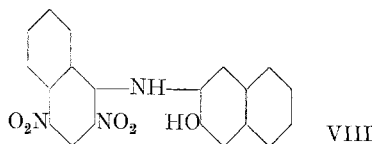




D'autre part, on peut, dans la réaction de *Turpin*, remplacer le chlorure de picryle par la 2,4-dinitro-1-chloro-naphtaline ou, ce qui revient au même, par l'ester p-toluènesulfonique du 2,4-dinitro-1-naphtol (jaune de *Martius*). *Ullmann* et *Bruck*<sup>1)</sup> ont, en effet, constaté que cet ester se condense avec l'o-aminophénol avec formation de [2',4'-dinitro-1'-naphtyl]-1-amino-2-phénol; d'après *Kehrmann* et *van Baerle*<sup>2)</sup> ce composé se transforme sous l'action des alcalis avec formation d'une molécule d'acide azoteux et de 6-nitro-naphto-phénazoxine :



Ici aussi, nous avons cherché à remplacer l'o-aminophénol par le 2-amino-3-naphtol; nous avons obtenu sans difficulté le produit intermédiaire VIII; toutefois nous n'avons pas réussi à réaliser la condensation, qui aurait conduit à la formation d'une nitro-dinaphtazoxine linéaire-angulaire.



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 1,3-Dinitro- $\alpha$ -naphto-phénazoxine (I).

On mélange à chaud 1,6 gr. de 1-amino-2-naphtol dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool avec 2,5 gr. de chlorure de picryle dissous dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool et ajoute rapidement 1,2 gr. de potasse caustique en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool; le liquide se colore intensément en brun-rouge et le produit de condensation se précipite; pour terminer la réaction, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, puis on essore et lave à l'alcool chaud et à l'eau bouillante. On purifie par dissolution dans un grand volume de benzène, lave la solution benzénique avec de la soude diluée et concentre à petit volume; la dinitroazoxine cristallise par refroidissement.

Petites aiguilles brun-rouge, fondant en se décomposant vers 279°, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial avec une nuance rouge-brun; la potasse alcoolique fournit une coloration bleu violacé et l'acide sulfurique concentré une solution bleue.

6,815 mgr. subst. ont donné 0,804 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23,5°, 728 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 13,00%  
 Trouvé „ 13,01%

<sup>1)</sup> B. 41, 3938 (1908).

<sup>2)</sup> B. 56, 2387 (1923).

*1-Amino- $\alpha$ -naphto-phénoxazime-(3)* (II).

Une suspension de 0,5 gr. de 1,3-dinitro- $\alpha$ -naphto-phénazoxine brute dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool est traitée par 2,5 gr. de chlorure stanneux dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute un peu d'étain métallique et chauffe au reflux pendant deux heures; on dilue avec de l'eau, filtre, et concentre à petit volume; après addition d'un volume égal d'acide chlorhydrique concentré, le sel double d'étain de la diamine cristallise par refroidissement. On dissout ce chlorostannate dans l'eau chaude, élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, concentre le filtrat, et oxyde à froid par le chlorure ferrique; la solution prend une intense coloration brun-rouge; par addition de chlorure de sodium, on précipite le *chlorhydrate* de la matière colorante sous forme d'un volumineux précipité rouilleux. En triturant le chlorhydrate à froid avec de l'eau alcalinisée par la soude caustique, on met en liberté la *base* correspondante, sous forme d'un produit brun-rouge, difficilement soluble dans le benzène avec une nuance jaune d'or et dans l'alcool avec une nuance brun-orange, facilement soluble dans l'acide acétique même très dilué en formant un acétate brun-rouge.

*Perchlorate.* On précipite la solution d'acétate par addition d'acide perchlorique et recristallise dans l'eau bouillante acidulée par l'acide perchlorique. Petites aiguilles foncées brun-rouge à reflets verdâtres, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une nuance brun-rouge. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration bleu violacé; par dilution modérée avec de l'eau, la solution devient dichroïque, violette en couche épaisse et bleue en couche mince; par dilution plus forte, la nuance vire au violet rougeâtre, puis au brun-rouge.

4,690 mgr. subst. ont donné 0,513 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 726 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>·HClO<sub>4</sub>    Calculé N 11,62%  
                                   Trouvé „ 12,05%

*1-Acétamino- $\alpha$ -naphto-phénoxazime-(3)*.

Le colorant II a été transformé en dérivé monoacétylé de la façon suivante: On triture le perchlorate à froid avec un excès d'anhydride acétique et ajoute un peu de chlorure de zinc anhydre comme catalyseur; la suspension brune vire rapidement au violet intense et le dérivé acétylé cristallise; on laisse réagir dix minutes à la température ordinaire, détruit l'excès d'anhydride par un grand volume d'eau froide, puis on recristallise dans l'alcool dilué, faiblement acidulé par l'acide perchlorique, en chauffant au bain-marie.

*Perchlorate.* Petits cristaux violet très foncé à reflets de bronze, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une nuance rouge violacé. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration bleu violacé; par dilution modérée avec de l'eau, la solution devient dichroïque, rouge en couche épaisse,

violette en couche mince; par dilution plus forte, la nuance devient violet rougeâtre (monosel). En chauffant légèrement la solution dans l'acide sulfurique concentré, on saponifie le groupe acétylé et obtient par addition d'eau un monosel brun-rouge (nuance du dérivé non acétylé).

5,988 mgr. subst. ont donné 0,562 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 713 mm.)

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub>    Calculé N 10,41%  
 Trouvé „ 10,36%

La base correspondante donne dans le benzène une solution jaune-orange, qui s'extrait complètement par l'acide acétique dilué avec formation d'un acétate rouge violacé.

### 1,3-Dinitro-β-naphto-phénazoxine (III).

En condensant le 2-amino-1-naphtol avec le chlorure de picryle en présence de potasse alcoolique, exactement comme il a été indiqué pour l'isomère 1,2, nous avons isolé un produit brun-rouge, presque insoluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique glacial et le benzène avec une nuance orange rougeâtre; la substance donne avec la potasse alcoolique une solution violet bleuâtre et avec l'acide sulfurique concentré une coloration bleu très terne. Nous n'avons pas réussi à purifier le produit d'une façon satisfaisante, la détermination d'azote donnant des résultats trop élevés:

6,019 mgr. subst. ont donné 0,754 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 710 mm.)

6,910 mgr. subst. ont donné 0,866 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 736 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 13,00%  
 Trouvé „ 13,82; 14,05%

### 1-Amino-β-naphto-phénoxazime-(3) (IV).

Nous avons transformé la 1,3-dinitro-β-naphto-phénazoxine brute en perchlorate de 1-amino-β-naphto-phénoxazime-(3) exactement comme il a été indiqué pour l'isomère α; le rendement est ici très faible.

*Perchlorate.* Petites aiguilles foncées brun-rouge à reflets verdâtres, peu solubles dans l'eau froide, assez facilement solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une nuance brun-rouge. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration brune; par dilution modérée avec de l'eau, la solution devient dichroïque, rouge en couche épaisse et bleue en couche mince; par dilution plus forte, la nuance vire au brun-rouge.

7,875 mgr. subst. ont donné 0,804 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 729 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub>    Calculé N 11,62%  
 Trouvé „ 11,35%

La base correspondante est un produit brun, difficilement soluble dans le benzène avec une nuance jaune d'or et formant avec l'acide acétique dilué un acétate brun.

### 2',4',6'-Trinitrophényl-2-amino-3-naphtol (V).

La substance se forme déjà à froid lorsqu'on mélange 0,12 gr. de chlorure de picryle, 0,17 gr. de 2-amino-3-naphtol et 3 cm<sup>3</sup> d'alcool;

on chauffe deux minutes à 40° pour terminer la réaction; il se forme un produit cristallin rouge intense, qu'on essore après refroidissement; on lave avec de l'alcool froid, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué, et recristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Fines aiguilles orange, fondant en se décomposant vers 205°, insolubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial avec une nuance jaune d'or, et formant avec la soude diluée un phénolate orange rougeâtre. La substance est presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré. La potasse alcoolique donne une coloration brun-rouge, virant peu à peu au violet par ébullition; cette dernière nuance est celle de l'azoxine correspondante (voir ci-dessous), formée par condensation avec élimination d'acide azoteux.

6,515 mgr. subst. ont donné 0,849 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 727 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>    Calculé N 15,14%

Trouvé „ 14,50%

*1,3-Dinitro-naphtho-phénazoxine linéaire* (VI).

On condense le 2-amino-3-naphtol avec le chlorure de picryle en présence de potasse alcoolique, comme il a été indiqué pour l'isomère 1,2, puis on purifie l'azoxine par recristallisation dans le toluène.

Petits cristaux rouge brique, fondant en se décomposant vers 313°, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial avec une nuance orange. La substance donne une coloration violette avec la potasse alcoolique et ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré.

5,605 mgr. subst. ont donné 0,647 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 728 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 13,00%

Trouvé „ 12,82%

*1-Amino-naphtho-phénoxazime-(3) linéaire* (VII).

La réduction du dérivé VI et sa transformation en perchlorate de la matière colorante correspondante a été effectuée d'après la méthode indiquée plus haut pour la préparation du colorant II.

*Perchlorate.* Petites aiguilles très foncées à reflets d'acier, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une nuance brun-jaune. L'acide sulfurique concentré fournit une intense coloration violet bleuâtre, virant au rouge, puis à l'orange et finalement au brun-jaune par dilution progressive avec de l'eau.

4,190 mgr. subst. ont donné 0,446 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 725 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub>    Calculé N 11,62%

Trouvé „ 11,71%

La *base* correspondante est un produit brun, difficilement soluble dans le benzène avec une nuance jaune citron terne et dans l'alcool avec une nuance jaune brunâtre, et donnant avec l'acide acétique dilué une solution d'acétate brun-jaune.

*1-Acétamino-naphto-phénoxazime-(3) linéaire.*

Le colorant VII a été transformé en dérivé monoacétylé d'après la méthode indiquée plus haut pour l'isomère II; ici aussi, un peu de chlorure de zinc anhydre agit comme catalyseur: la nuance jaune verdâtre de la suspension du perchlorate dans l'anhydride acétique vire rapidement au brun intense et le dérivé acétylé ne tarde pas à cristalliser.

*Perchlorate.* Petits cristaux foncés, brun-rouge, à reflets verdâtres, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool avec une nuance orange. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration bleue, virant au violet rougeâtre, puis à l'orange brunâtre par addition d'eau; en chauffant légèrement la solution dans l'acide sulfurique concentré, la nuance vire au violet bleuâtre (nuance du dérivé non acétylé), par suite de la saponification du groupe acétyle.

4,670 mgr. subst. ont donné 0,436 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 729 mm.)

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · HClO<sub>4</sub>    Calculé N 10,41%

                                  Trouvé „ 10,36%

La base correspondante donne dans le benzène une solution jaune, qui s'extrait complètement par l'acide acétique dilué avec formation d'un acétate orange.

*[2'-4'-Dinitro-1'-naphtyl]-2-amino-3-naphtol (VIII).*

On chauffe à l'ébullition pendant dix minutes 0,16 gr. de 2-amino-3-naphtol, 0,19 gr. d'ester p-toluènesulfonique du 2,4-dinitro-1-naphtol<sup>1)</sup> et 4 cm<sup>3</sup> d'alcool; la solution rouge-orange abandonne par refroidissement une abondante cristallisation orange rougeâtre (en cas de sur-saturation, on amorce avec une goutte d'eau); on essore, lave avec de l'acide chlorhydrique dilué, et recristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Fines aiguilles feutrées orange, fondant à 205°, insolubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial avec une nuance jaune d'or, et formant avec la soude diluée un phénolate rouge; la potasse alcoolique donne une solution rouge et l'acide sulfurique concentré une coloration brun-jaune.

7,724 mgr. subst. ont donné 0,787 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 714 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>    Calculé N 11,20%

                                  Trouvé „ 11,27%

Nous avons cherché à condenser la substance avec élimination d'acide azoteux, en la soumettant à l'action des alcalis dans diverses conditions, mais nos essais n'ont abouti à aucun résultat décisif.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> Ullmann et Bruck, B. 41, 3933 (1908).

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes X<sup>1)</sup>.

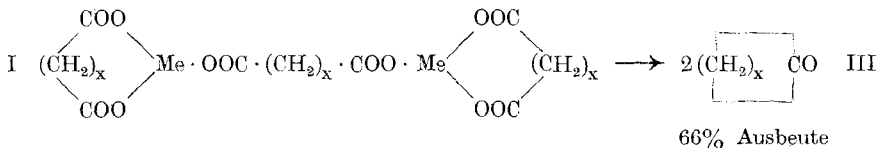
Über die monocyclischen Diketone des 16-, 18- und 30-gliedrigen Kohlenstoffringes

von L. Ruzicka, W. Brugger, C. F. Seidel und H. Schinz.

(2. IV. 28.)

In früheren Abhandlungen<sup>2)</sup> konnte gezeigt werden, dass sich hochgliedrige Kohlenstoffringe bilden, wenn man die entsprechenden polymethylen-dicarbon-sauren Salze von Metallen der Aluminium- oder der Titanuntergruppe des periodischen Systems, einschliesslich der seltenen Erdmetalle, auf höhere Temperatur bis zur Zersetzung erhitzt. Nach dieser Methode ist man bis zum neunundzwanzigliedrigen<sup>3)</sup> Ring vorgedrungen. Die Verwendung anderer Metallsalze<sup>4)</sup> erwies sich als weniger zweckmässig, da sich dabei die cyclischen Ketone in viel geringerer Ausbeute bilden und statt dessen besonders aliphatische Ketone in verhältnismässig grösserer Menge entstehen als bei Gebrauch der oben als günstig erwähnten Metalle. Verschiedene andere Ringschlussmethoden versagten für die Darstellungen höherer als siebengliedriger Ringe vollständig. Eine Ausnahme machten dabei nur die Methoden zur Darstellung cyclischer Ketone durch Erhitzen der Anhydride der Polymethylen-dicarbon-säuren, sowie der Säuren selbst<sup>5)</sup>.

Geht man der Ursache nach, warum gerade diese Ringschlussmethoden die Gewinnung hochgliedriger Ringsysteme erlauben, so wird man wohl zur Annahme geneigt sein, dass in den benützten Ausgangsstoffen, also in unserem Falle den dicarbon-sauren Salzen, schon hochgliedrige heterocyclische Ringe vorliegen, die bei der Hitzezer- setzung in die carbocyclischen Ringe übergehen. In diesem Falle würde man die Ausbeute an cyclischem Keton zurückführen auf den Gehalt



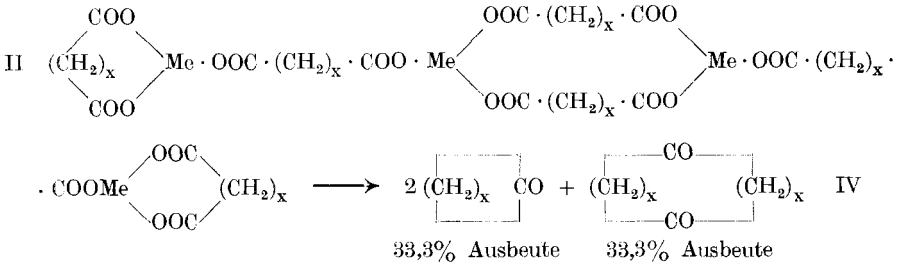
1) IX. Mitt. Helv. **10**, 695 (1927).

2) Vergl. besonders Helv. **9**, 249 (1926).

3) Vergl. eine spätere Mitteilung.

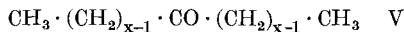
4) Nur die Salze des Uranyls erwiesen sich noch als ebenso brauchbar wie manche der weniger günstigen Metalle der Aluminium- und Titangruppe. Über Einzelheiten wird eine spätere Mitteilung berichten.

5) Vergl. verschiedene Patente der Firma M. Naef & Co., Genf, so z. B. Engl. P. 235 540 und 251 188, Franz. P. 599 765 (C. **1926**, II, 1689).



des Metallsalzes an cyclischer Salzform. Man kennt ja die Konstitution dieser Salze nicht genauer, aber nach den Zersetzungsergebnissen hat man allen Grund anzunehmen, dass sie aus Gemischen bestehen. Wir haben hier zwei der Möglichkeiten für die Konstitution des Salzes eines dreiwertigen Metalls<sup>1)</sup> mit einer Polymethylen-dicarbonensäure formuliert (I—II) und dabei die theoretischen Ausbeuten der zu erwartenden cyclischen Ketone angeschrieben. Wir haben hier absichtlich solche Formeln gewählt, die eine möglichst hohe Ausbeute an cyclischen Verbindungen geben sollten. Es sind natürlich auch andere Formeln denkbar, wo ein noch grösserer Prozentsatz der Dicarbonensäure nicht cyclisch gebunden ist, also wo noch relativ mehr aliphatische Zersetzungsprodukte zu erwarten sind. Bei der Bildung der Ringketone mit niedrigerer Gliederzahl als Neun sind die erhaltenen Ausbeuten<sup>2)</sup> (ca. 25—70%) auch von der Grössenordnung, die sich aus einer normalen Zersetzung von Salzen der Formeln I und II ergibt (also ca. 33—66%)<sup>3)</sup>. Wir wollen hier die Frage vollständig offen lassen, ob die schlechteren Ausbeuten bei der Bildung der Ketone mit höherer Ringgliederzahl auf einen geringeren Gehalt des Salzes an cyclischer Form zurückzuführen sind, oder aber ob beim Erhitzen cyclischen Salzes auch aliphatische Zersetzungsprodukte entstehen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war zu prüfen, ob sich unter den Reaktionsprodukten der Salzzersetzung auch solche auffinden lassen, die sich aus zwei oder mehreren Molekeln Dicarbonensäure ableiten. Ausser cyclischen Diketonen der Formel IV sind auch noch aliphatische Ketone der allgemeinen Formel



denkbar. Ebenso lassen sich analoge Verbindungen aus drei Molekeln Dicarbonensäure ableiten.

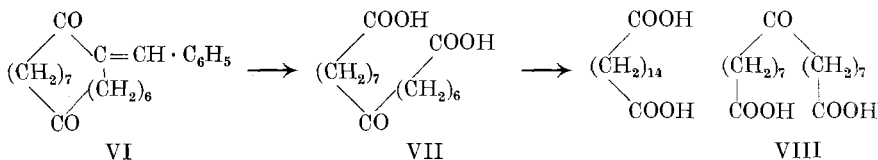
<sup>1)</sup> Zu den dreiwertigen Metallen gehören solche, die die besten Ausbeuten an cyclischem Keton liefern.

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 505 (1926).

<sup>3)</sup> Die Metalle mit geradzahlgiger Valenz ermöglichen theoretisch eine noch höhere Ausbeute an cyclischem Produkt, da bei denselben eine ausschliesslich cyclische Salzkonstitution denkbar ist. Praktisch wird jedoch dieser Unterschied zwischen drei- und vierwertigen Metallen bei der Bildung des 15-gliedrigen Ringes nicht beobachtet.

In der Tat konnten in einer Reihe von Fällen<sup>1)</sup> cyclische Diketone der Formel IV nachgewiesen werden. Die Isolierung der aliphatischen Ketone der Formel V ist experimentell nicht so einfach, da sie keine schwer löslichen Semicarbazone liefern und daher nur in Ausnahmefällen aus dem Gemisch der Zersetzungsprodukte von gleichem Siedepunkt isoliert werden können.

Bei der Zersetzung des azelainsauren Thoriums wurde neben dem bekanntlich in etwa 25-proz. Ausbeute entstehenden Cyclo-octanon<sup>2)</sup> weniger als 1% des Cyclo-hexadecan-dions (Formel IV mit  $x = 7$ ) erhalten. Daneben konnte in Spuren ein wohl aliphatisches Diketon der ungefähren Zusammensetzung  $C_{23}H_{44}O_2$  nachgewiesen werden, dem die Formel  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$  zukommen könnte, abgeleitet durch Zersetzung eines aus 3 Mol Azelainsäure bestehenden Salzes oder Salzanteiles. Diese beiden Diketone wurden mit Hilfe der Semicarbazone isoliert. Während die Konstitution des aliphatischen Diketons<sup>3)</sup> wegen der zur Verfügung stehenden geringen Menge nicht aufgeklärt werden konnte, gelang dies in einwandfreier Weise beim Cyclo-hexadecan-dion. Durch gelinde Reduktion nach *Clemmensen* konnte daraus ein Gemisch von Cyclo-hexadecan und Cyclo-hexadecanon erhalten werden. Letzteres wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Semicarbazons mit dem Cyclo-hexadecanon, das aus Pentadecan-1,15-dicarbonsäure erhalten war<sup>4)</sup>, identifiziert.



Ferner konnte die Konstitution des Cyclo-hexadecan-dions auch durch Abbau bewiesen werden. Man stellte daraus zunächst die Benzylidenverbindung (VI) her, die bei der Ozonisation in die 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonsäure (VII) überging. Letztere Verbindung konnte zwar nicht mit einem synthetischen Präparat verglichen werden, dagegen wurde daraus durch Reduktion nach *Clemmensen* die Tetradecan-1,14-dicarbonsäure gewonnen, die sich mit der synthetischen Säure als identisch erwies. Durch diese Umwandlungen war wohl einwandfrei die Anwesenheit eines sechzehngliedrigen Ringes im Cyclo-hexadecan-dion nachgewiesen, aber die gegenseitige Stellung der beiden Ketongruppen blieb noch offen, obwohl natürlich die Bildungsart die 1,9-Stellung derselben als fast selbstverständlich erscheinen lässt. Eine vollständige

<sup>1)</sup> Vergl. auch eine spätere Mitteilung.

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 342 (1926).

<sup>3)</sup> Vergl. darüber den exp. Teil.

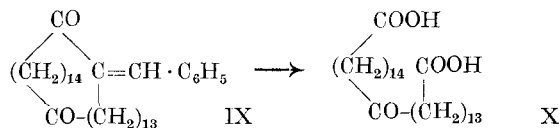
<sup>4)</sup> Helv. **9**, 261 (1926).



Sicherheit konnte in dieser Beziehung erzielt werden durch eine direkte Synthese des Cyclo-hexadecan-dions beim Erhitzen des Thoriumsalzes der 8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbonsäure (VIII), die wiederum durch Erhitzen der Azelain-estersäure mit Eisenpulver hergestellt war.

Bei der Zersetzung des sebacinsäuren Thoriums wurde in analoger Weise das Cyclo-octadecan-1,10-dion erhalten, woraus durch Reduktion nach *Clemmensen* ein Gemisch von Cyclo-octadecan und Cyclo-octadecanon erhalten wurde. Das Semicarbazon des letzteren erwies sich als identisch mit dem Präparat, das durch Zersetzung des Thoriumsalzes der Heptadecan-1,17-dicarbonsäure gewonnen war<sup>1)</sup>. Ebenso war das aus dem Cyclo-octadecan-dion gewonnene Cyclo-octadecan identisch mit dem durch Reduktion des Cyclo-octadecanons gewonnenen Kohlenwasserstoff.

Zerlegt man den Nachlauf von der Darstellung des Cyclo-pentadecanons aus dem Thoriumsalz des Tetradecan-1,14-dicarbonsäure in einzelne Fraktionen, so beobachtet man, dass sich aus den zwischen etwa 175—230° (1 mm) siedenden Anteilen eine feste Substanz abscheidet, die sich als das Di-tetradecyl-keton erwies (entsprechend Formel V). Aus den noch höher siedenden Anteilen wurde über das schwer lösliche Disemicarbazon das Cyclo-triakontan-dion (Formel IV mit x = 14) isoliert. Dessen Konstitution wurde durch Abbau der Benzyliden-verbindung (IX) mit Ozon bewiesen. Man erhält daraus die 14-Keto-oktakosan-1,28-dicarbonsäure (X), die bei der Reduktion nach *Clemmensen* die Oktakosan-1,28-dicarbonsäure liefert, die sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Säure selbst, sowie des Dimethylesters mit der synthetisch durch Elektrolyse der Ester-säure der Tetradecan-1,14-dicarbonsäure gewonnenen Oktakosan-1,28-dicarbonsäure als identisch erwies.



Durch Reduktion des Cyclo-triakontan-dions nach *Clemmensen* wurden die noch unbekanntenen Cyclo-triakontan und Cyclo-triakontanon hergestellt. Alle diese Verbindungen wurden in kristallisierter Form erhalten. Das Cyclo-triakontan blieb beim Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 250° vollständig unverändert, es gleicht also in seiner Beständigkeit den anderen hochgliedrigen Cycloparaffinen.

Es sei noch erwähnt, dass im experimentellen Teil auch der Abbau des Benzyliden-cyclo-pentadecanons durch Ozon und nachher Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur mit Chromsäure zur Tridecan-1,13-dicarbonsäure beschrieben ist. Dieser Abbau wurde durchgeführt als

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 263 (1926).

Vorversuch, um die Brauchbarkeit der Methode zuerst bei einem Beispiel bekannter Konstitution zu erproben. Diese Oxydationsmethode erwies sich der direkten Oxydation der hochgliedrigen Ketone und besonders auch der Diketone durch Erhitzen mit Chromsäure allein als überlegen, da sie einerseits reinere Abbauprodukte liefert und ferner ermöglicht, die Diketone nur an der einen Ketogruppe aufzuspalten.

Es war von Interesse, die noch höher siedenden Anteile von der Zersetzung der Thoriumsalze der Polymethylen-dicarbonensäuren auf die Anwesenheit von cyclischen Triketonen zu prüfen. Solche Fraktionen waren überhaupt nur in geringen Mengen vorhanden und gaben mit alkoholischer Semicarbazidlösung kein krystallisiertes Semicarbazon. Man muss also annehmen, dass Salze mit drei Dicarbonsäure-molekeln in einem Ringe entweder überhaupt nicht gebildet werden oder sich aber nicht unter Entstehung der cyclischen Triketone zersetzen.

### Experimenteller Teil.

#### *Untersuchung der hochsiedenden Produkte von der Zersetzung des Thoriumsalzes der Azelainsäure.*

5 kg Azelainsäure wurden ins Thoriumsalz verwandelt und in Portionen von etwa 1 kg in einem eisernen Gefäss in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Weise durch elektrische Aussenheizung zersetzt. Das erhaltene Zersetzungsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation in folgende Anteile zerlegt:

1.	100—160° (740 mm)	5 g
2.	160—200° (740 mm)	440 g
3.	200—210° (740 mm)	240 g
4.	85—130° (12 mm)	270 g
5.	110—150° (2 mm)	130 g
6.	150—170° (2 mm)	80 g
7.	170—200° (2 mm)	250 g
8.	Rückstand	400 g

Die Fraktionen 2—4 geben das Azelaon-semicarbazon. Die Fraktion 5 gibt nur Spuren eines Semicarbazons. Da Vorversuche zeigten, dass in den Fraktionen 6—7 zwei verschiedene Ketone enthalten sind, so wurden sie vor der Semicarbazondarstellung einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen. Aus den bis 180° (2 mm) siedenden Anteilen wurden beträchtliche Mengen eines schwerlöslichen Semicarbazons gewonnen. Es wurde dazu die ganze Fraktion vom Sdp. 150—180° (2 mm) mit einer methylalkoholischen Lösung von Semicarbazid-acetat geschüttelt, die durch Verreiben von Semicarbazid-chlorhydrat mit Natriumacetat in Gegenwart von Methylalkohol hergestellt war. Das sehr rasch ausfallende Roh-Semicarbazon ist noch durch in Alkohol leichter lösliche Substanzen verunreinigt, von denen es durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol befreit werden kann. Das so gewonnene

<sup>1)</sup> Helv. 9, 347 (1926).

Produkt stellt ein in Alkohol fast unlösliches schwach gefärbtes Pulver dar, das bei etwa 240° unter Zersetzung schmilzt und nicht ganz einheitlich ist. Es enthält etwa 21% N, während dem Disemicarbazon des Cyclo-hexadecan-1,9-dions  $C_{18}H_{34}O_2N_6$  22,9% N entsprechen. Es kann aber daraus leicht das reine Cyclo-hexadecan-1,9-dion gewonnen werden (vergl. nächsten Abschnitt).

Während die oberhalb 200° (2 mm) siedenden Fraktionen mit Semicarbazid keine festen Reaktionsprodukte mehr geben, bilden sich aus der Fraktion von 180—200° (2 mm) geringe Mengen eines Semicarbazons. Dieses lässt sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol reinigen und schmilzt dann bei 128—130°. Beim Erhitzen mit konzentrierter Oxalsäurelösung wird daraus ein festes Keton regeneriert, das durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde und so ein farbloses Krystallpulver von Smp. 75—76° darstellt. Die Analysen sowohl des freien Ketons wie auch des Semicarbazons stimmen ungefähr für ein Diketon  $C_{23}H_{44}O_2$  bzw. das Di-semicarbazon desselben  $C_{25}H_{50}O_2N_6$ .

Analyse des Diketons Smp. 75—76°:

5,181 mg Subst. gaben	14,755 mg CO <sub>2</sub> und	5,75 mg H <sub>2</sub> O
5,187 mg Subst. gaben	14,760 mg CO <sub>2</sub> und	5,74 mg H <sub>2</sub> O
$C_{22}H_{42}O_2$	Ber. C 78,02	H 12,53%
$C_{23}H_{44}O_2$	„ „ 78,34	„ 12,57%
	Gef. „ 77,69; 77,64	„ 12,42; 12,38%

Analyse des Semicarbazons Smp. 128—130°:

4,187 mg Subst. gaben	9,737 mg CO <sub>2</sub> und	3,815 mg H <sub>2</sub> O	
4,142 mg Subst. gaben	9,690 mg CO <sub>2</sub> und	3,841 mg H <sub>2</sub> O	
4,850 mg Subst. gaben	11,280 mg CO <sub>2</sub> und	4,55 mg H <sub>2</sub> O	
4,994 mg Subst. gaben	11,630 mg CO <sub>2</sub> und	4,75 mg H <sub>2</sub> O	
3,009 mg Subst. gaben	0,495 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(22°, 735 mm)	
3,310 mg Subst. gaben	0,544 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(22°, 735 mm)	
$C_{24}H_{48}O_2N_6$	Ber. C 63,67	H 10,70	N 18,57%
$C_{25}H_{50}O_2N_6$	„ „ 64,31	„ 10,80	„ 18,01%
	Gef. „ 63,41; 63,87;	„ 10,20; 10,38;	„ 18,41; 18,39%
	„ 63,46; 63,55	„ 10,50; 10,65%	

Die Analysen stimmen zwar noch besser (besonders die des Semicarbazons) auf die Formel  $C_{22}H_{42}O_2$ ; die Entstehung eines solchen Körpers ist jedoch nicht einfach zu erklären.

Die Gesamtausbeute aus 5 kg Azelainsäure war etwa 30 g reines Cyclo-hexadecan-1,9-dion und höchstens 1 g des anderen Diketons.

Zum Vergleich der Ausbeute wurde auch 1 kg Azelainsäure als Calciumsalz zersetzt. Man erhielt dabei aus der Fraktion vom Sdp. 150—180° (2 mm) etwa 1 g des in siedendem Alkohol unlöslichen Semicarbazons, woraus sich das reine Cyclo-hexadecan-1,9-dion regenerieren liess.

#### *Über das Cyclo-hexadecan-1,9-dion.*

Das bei etwa 240° schmelzende Roh-semicarbazon des Cyclo-hexadecan-1,9-dions wurde mit konzentrierter Oxalsäurelösung 8 Stunden

am kochenden Wasserbade erhitzt und das regenerierte Diketon durch Aufnehmen in Äther und Destillation im Hochvakuum isoliert. Der Siedepunkt des rasch vollständig erstarrenden Produktes liegt bei etwa 180° (2 mm). Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird es als farbloses feinkrystallinisches Pulver vom Smp. 83—84° gewonnen.

4,939 mg Subst. gaben 13,820 mg CO<sub>2</sub> und 4,99 mg H<sub>2</sub>O

4,859 mg Subst. gaben 13,600 mg CO<sub>2</sub> und 4,96 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,14            H 11,18%  
Gef. „ 76,34; 76,36    „ 11,31; 11,43%

Es wurde versucht aus dem Keton durch berechnete Menge Semicarbazid das Mono-semicarbazon herzustellen, was jedoch nicht gelang, da sich sofort das schwerlösliche Disemicarbazon abzuschcheiden beginnt.

Dioxim. Dieses Derivat wurde durch Kochen des Diketons mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumbicarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung hergestellt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185—186°.

4,000 mg Subst. gaben 9,985 mg CO<sub>2</sub> und 3,717 mg H<sub>2</sub>O

4,403 mg Subst. gaben 10,980 mg CO<sub>2</sub> und 4,140 mg H<sub>2</sub>O

4,386 mg Subst. gaben 0,392 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 728 mm)

5,062 mg Subst. gaben 0,446 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 727 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 68,07            H 10,68            N 9,94%  
Gef. „ 68,09; 68,08    „ 10,40; 10,54    „ 10,01; 9,81%

#### *Reduktion des Cyclo-hexadecan-1,9-dions nach Clemmensen.*

2g des Diketons wurden mit 24g amalgamierten Zinkspänen und einem Gemisch von 25 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und 25 cm<sup>3</sup> Wasser 2 Tage gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Natronlauge gewaschen. Die nach dem Entfernen des Äthers zurückbleibenden 1,8 g wurden bei 12 mm Druck destilliert. Etwa die Hälfte geht bei 140—180° über und der Rest bei 180—190°. Beide Anteile erstarren nach kurzer Zeit. Die tiefere Fraktion wurde einigemal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach man bei 61° schmelzende Nadelchen erhält, die nach der Analyse aus dem Cyclo-hexadecan bestehen.

5,183 mg Subst. gaben 16,285 mg CO<sub>2</sub> und 6,61 mg H<sub>2</sub>O

4,945 mg Subst. gaben 15,525 mg CO<sub>2</sub> und 6,29 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> Ber. C 85,60            H 14,40%  
Gef. „ 85,70; 85,69    „ 14,27; 14,23%

Die Mutterlauge des Cyclo-hexadecans wurde mit Semicarbazid-lösung versetzt und nach eintägigem Stehen verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde mit Wasser und Petroläther digeriert. Der cyclische Kohlenwasserstoff geht dabei in die Petrolätherlösung, während ein sandiges Pulver ungelöst bleibt. Dieses wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmilzt danach bei 185°. Nach der Analyse und

der Mischprobe ist die Substanz identisch mit dem früher gewonnenen Semicarbazon des Cyclo-hexadecanons vom Smp. 180°.

5,052 mg Subst. gaben 12,825 mg CO<sub>2</sub> und 5,09 mg H<sub>2</sub>O

4,353 mg Subst. gaben 11,070 mg CO<sub>2</sub> und 4,45 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 69,10                    H 11,28%  
 Gef. „ 69,25; 69,38                    „ 11,28; 11,44%

Die oben erwähnte bei 180—190° (12 mm) siedende Fraktion wurde in der gleichen Weise mit Semicarbazidlösung behandelt und aufgearbeitet, wobei man aus der Petrolätherlösung geringe Mengen des Cyclo-hexadecans erhält, während das in Petroläther unlösliche aus dem Semicarbazon des Cyclo-hexadecanons besteht.

*Überführung des Cyclohexadecan-1,9-dions in die  
 Tetradecan-1,14-dicarbonsäure.*

2,3 g des Diketons wurden mit 1 g Benzaldehyd (= 1 Mol) und einer Lösung von 0,7 g Natrium in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich geringe Mengen eines amorphen Körpers abgeschieden. Nach dem Zufügen von Wasser und Ausziehen mit Äther blieben noch geringe Ölmengen ungelöst, die nachher in Chloroform aufgenommen wurden. Die Äther- und die Chloroformlösung wurden vereinigt und nach dem Verdampfen destillierte man den überschüssigen Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. Nach dem Ausziehen mit Äther und Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung erhält man 2,9 g eines hellbraunen zähen Öls als neutrales Reaktionsprodukt. Dieses wurde zur vollständigen Wasserabspaltung mit 2 g Kaliumbisulfat 1 Stunde auf 200—210° erhitzt. Nach dem Waschen des ätherischen Auszuges mit Sodalösung werden noch 2,4 g des Reaktionsproduktes zurückerhalten. Dieses wurde in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst, ozonisiert und hierauf in der Kälte mit 1,5 cm<sup>3</sup> einer 20-proz. wässrigen Chromtrioxydlösung tropfenweise versetzt. Der Eisessig wurde bei etwa 60° im Vakuum teilweise abgesaugt, der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure verdünnt und einige mal mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers entfernte man die Essigsäure durch Erhitzen im Vakuum auf etwa 60—80°. Die so erhaltene Substanz wurde durch Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert, und das Reaktionsprodukt nach dem üblichen Aufarbeiten mit Wasserdampf destilliert, wobei der Benzoesäure-ester übergeht. Der nicht flüchtige Anteil wurde im Hochvakuum destilliert, wobei er in der Hauptsache bei 180—190° (0,3 mm) siedet und in der Vorlage vollständig erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther wird ein bei 45° schmelzendes farbloses Krystallpulver erhalten, das nach der Analyse aus dem Dimethylester der 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonsäure besteht.

5,091 mg Subst. gaben 12,280 mg CO<sub>2</sub> und 4,51 mg H<sub>2</sub>O

5,980 mg Subst. gaben 14,440 mg CO<sub>2</sub> und 5,32 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 65,8                    H 9,7%  
 Gef. „ 65,82; 65,88                    „ 9,92; 9,96%

Dieser Ester wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die erhaltene Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 109<sup>0</sup>—110<sup>0</sup> 1). Deren Analyse stimmt auf die 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonensäure.

4,880 mg Subst. gaben 11,440 mg CO <sub>2</sub> und 4,17 mg H <sub>2</sub> O	
4,673 mg Subst. gaben 10,950 mg CO <sub>2</sub> und 4,02 mg H <sub>2</sub> O	
C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> Ber. C 63,96	H 9,39%
Gef. „ 63,95; 63,93	„ 9,57; 9,63%

Die Ketosäure wurde darauf einer energischen Reduktion nach *Clemmensen* unterworfen, indem man 24 Stunden mit einem grossen Überschuss von amalgamiertem Zink und unter Durchleiten von Chlorwasserstoff durch die Lösung kochte. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 121<sup>0</sup> und war nach der Mischprobe mit einem bei 124<sup>0</sup> schmelzenden Präparat von Tetradecan-1,14-dicarbonensäure identisch.

*Synthese der 8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbonensäure.*

Die Überführung der Azelain-estersäure in die 8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbonensäure durch Destillation eines Salzes gelingt kaum. Es wurde daher dazu eine Methode gewählt, die sich nach *Easterfield* und *Taylor*<sup>2)</sup>, sowie *Grün*<sup>3)</sup> zur Bildung höhermolekularer aliphatischer Ketone aus den Fettsäuren gut eignet, nämlich Erhitzen mit Eisenpulver auf etwa 350<sup>0</sup>. Die erstgenannten beiden Autoren geben zwar an, nach dieser Methode aus der Estersäure der Sebacinsäure keine Ketosäure erhalten zu haben. Orientierende Versuche zeigten uns, dass sich aus der Azelain-estersäure durch Erhitzen mit Eisenpulver auf nicht so hohe Temperatur doch eine geringe Menge der gewünschten Ketodicarbonensäure gewinnen lässt. Die unten angegebene Temperatur ist sehr genau einzuhalten, da etwas tiefer die Reaktion nicht vor sich geht und bei nur wenig erhöhter Temperatur die Bildung unlöslicher Produkte von gelatinöser Beschaffenheit stattfindet.

200 g Azelain-estersäure wurden mit 25 g reduzierten Eisenpulvers (*Kahlbaum*, D. A. B. 6) in einem Glaskolben gemischt und dieser in ein auf 280<sup>0</sup> vorgewärmtes Bad gesetzt. Unter Rühren mit der Turbine wurde hierauf 3 Stunden auf 283—290<sup>0</sup> erhitzt. Die Säuren werden dabei grösstenteils in Eisensalze umgewandelt. Es wurde daher die ganze Masse mit 20-proz. Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgezogen. Es wird darin neben geringen Mengen neutraler Produkte und einem Säuregemisch auch die gesuchte Ketosäure gelöst. Für die Isolierung derselben ist es nicht nötig, die neutralen Produkte abzutrennen. Die so ermöglichte Vereinfachung der Aufarbeitung ist besonders angenehm, da das Behandeln des Gemisches mit Laugen zu schwer trennbaren Emulsionen führt. Am zweckmässigsten war es, das ganze Produkt durch Kochen mit 20-proz.

1) Diese Säure diente bei der Mischprobe *Helv.* **10**, 706 (1927).

2) *Soc.* **99**, 2303 (1910).

3) *D. R. P.* 295 657, 296 677.

methylalkoholischer Schwefelsäure zu verestern und die gebildeten Ester fraktioniert zu destillieren. Als Vorlauf wird in der Hauptsache Azelainsäure-dimethylester erhalten. Die bei 200—230° (1 mm) siedende, zu einer fast ganz festen Masse erstarrende Fraktion wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther weiter gereinigt. Man erhält in der Regel 20—25 g dieser Fraktion und daraus durch mehrmaliges Umkrystallisieren zu fast 50% ein bei 53—55° schmelzendes beinahe reines Präparat des Keto-dicarbonesters. Durch weiteres Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt bis auf 57—59° gebracht. Die Analysen der in Form dünner Blättchen krystallisierenden Substanz stimmen auf den Dimethylester der 8-Keto-pentadecan-1, 15-dicarbonensäure.

0,1382 g Subst. gaben 0,3368 g CO<sub>2</sub> und 0,1218 g H<sub>2</sub>O  
 $C_{19}H_{34}O_5$  Ber. C 66,7    H 9,9%  
 Gef. „ 66,49    „ 9,86%

Das Dinatriumsalz der Ketosäure ist in Alkohol sehr schwer löslich. Zur Verseifung des Esters und Gewinnung der freien Säure wurden daher 40 g in 400 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und mit 80 cm<sup>3</sup> 30-proz. Kalilauge 3 Stunden gekocht. Die klare Lösung wurde durch Wasserdampfdestillation vom Methylalkohol befreit und hierauf mit Salzsäure angesäuert. Nur wenn man von reinem Ester ausgegangen ist, kann die gefällte Säure leicht filtriert werden. Hat man dagegen rohen Dimethylester verwendet, so fällt die Säure schleimig aus und muss durch Ausziehen mit Chloroform in der Wärme isoliert werden. In beiden Fällen wird die Säure durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Es wird so schliesslich ein bei 115—116° schmelzendes Produkt erhalten, dessen Analysenwerte auf die 8-Keto-pentadecan-1, 15-dicarbonensäure stimmen.

4,750 mg Subst. gaben 11,280 mg CO<sub>2</sub> und 4,18 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{30}O_5$  Ber. C 64,92    H 9,61%  
 Gef. „ 64,82    „ 9,83%

Die hier beschriebenen Präparate der Dicarbonensäure, sowie des Dimethylesters dienten beim Abbau des Zibetons als Vergleichssubstanzen für Mischschmelzpunkte<sup>1)</sup>.

Es wurde dann auch noch versucht, die Ketodicarbonensäure durch Zersetzung des Thorium-, des Calcium- oder des Ferrosalzes der Azelainestersäure zu gewinnen. Es wurde dabei jedoch entweder überhaupt kein deutlicher Anhaltspunkt für die Entstehung des gewünschten Produktes beobachtet oder aber die Ausbeute lag noch unterhalb der nach obigem Verfahren erzielten.

*Bildung des Cyclo-hexadecan-1, 9-dions aus 8-Keto-pentadecan-1, 15-dicarbonensäure.*

Bei der Herstellung des Thoriumsalzes der Keto-dicarbonensäure muss berücksichtigt werden, dass das Mononatriumsalz in Wasser schwerer löslich ist als das Dinatriumsalz und z. B. beim langsamen

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 706 (1927).

Zufügen von Lauge zur Säure ausfällt und sich so der weiteren Einwirkung der Lauge entzieht. Man führt daher die Salzherstellung zweckmässigerweise in der Hitze durch. 10 g der Keto-dicarbonensäure wurden in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol durch Kochen gelöst und in die berechnete Menge heisser 20-proz. Natronlauge gegossen. Diese Natriumsalzlösung wird dann in überschüssige Thoriumnitratlösung eingetragen. Das Thoriumsalz wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen zersetzt. Saure Zersetzungsprodukte entstanden dabei wie gewöhnlich nur in Spuren. Die 9,5 g neutraler Anteile wurden fraktioniert destilliert: 1) 70—130° (12 mm), 2,7 g, 2) 130° (12 mm)-145° (1,5 mm), 1,4 g, 3) 145—200° (1,5 mm), 1,9 g, 4) 200—220° (1,5 mm), 1,0 g.

Die höchste Fraktion war z. T. fest und wurde nicht weiter untersucht. Aus der Fraktion 1) wurde reichlich Azelaon-semicarbazon erhalten, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe 166° identifiziert wurde. Das Semicarbazon aus der Fraktion 3) wurde durch Auskochen mit Alkohol von schmierigen Anteilen befreit und dann durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung das Keton regeneriert. Da es nicht vollständig kristallisiert, wurde es zur Charakterisierung ins Oxim verwandelt, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe von 186° als das Dioxim des Cyclo-hexadecan-1,9-dions erwies.

*Bildung des Cyclo-octadecan-1,10-dions aus sebacinsaurem Thorium.*

Die beim Erhitzen des sebacinsäuren Thoriums erhaltenen höher-siedenden Fraktionen, die von der Isolierung des Cyclo-nonanons übrig geblieben waren<sup>1)</sup>, wurden in 8 Fraktionen mit Siedepunkt zwischen 100 und 260° (2 mm) zerlegt. Beim Stehenlassen dieser Fraktionen mit alkoholischer Semicarbazidlösung wurde nur aus dem von 160—180° siedenden Anteil in etwas reichlicherer Menge ein Semicarbazon erhalten. Die zwei anschliessenden Fraktionen von 140—160° und die von 180 bis 200° gaben auch noch geringe Mengen Semicarbazon, während aus den anderen mit Semicarbazid kein festes Umsetzungsprodukt zu erhalten war.

Die Roh-semicarbazone wurden durch Schütteln der Ansätze mit Wasser und Petroläther abgeschieden, dann mit Alkohol ausgekocht, wobei sich Verunreinigungen lösen, und die so erhaltenen Produkte, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht durch Umkrystallisieren weiter reinigen lassen, durch Erhitzen mit konzentrierter Oxalsäurelösung gespalten. Das erhaltene Keton wurde zunächst im Hochvakuum destilliert, wobei es von 190—200° (2 mm) übergeht. Das rasch vollständig erstarrende Destillat wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei es in Blättchen vom Smp. 96—97° erhalten wird, deren Analysenwerte auf das Cyclo-octadecan-1,10-dion stimmen.

5,141 mg Subst. gaben 14,525 mg CO<sub>2</sub> und 5,37 mg H<sub>2</sub>O

5,000 mg Subst. gaben 14,110 mg CO<sub>2</sub> und 5,21 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,09 H 11,49%

Gef. „ 77,05; 77,01 „ 11,69; 11,66%

<sup>1)</sup> Helv. 9, 394 (1926).



Das daraus in der üblichen Weise gewonnene Dioxim schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166—168°.

4,843 mg Subst. gaben 12,375 mg CO<sub>2</sub> und 4,79 mg H<sub>2</sub>O

5,060 mg Subst. gaben 12,910 mg CO<sub>2</sub> und 5,00 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 69,7	H 11,0%
	Gef. „ 69,70; 69,60	„ 11,07; 11,06%

Das Diketon gibt auch leicht ein Disemicarbazon, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist und oberhalb 230° unter starker Zersetzung schmilzt.

*Reduktion des Cyclo-octadecan-1,10-dions nach Clemmensen.*

7 g des reinen Diketons wurden mit 85 g amalgamierten Zinkspänen und 500 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde hierauf mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen, und das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Reduktionsprodukt (= 6,7 g) im Hochvakuum fraktioniert. Es siedet dabei kontinuierlich von 165 bis 175° (2 mm). Nach eintägigem Schütteln mit alkoholischer Semicarbazidlösung wurde der Alkohol im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit Petroläther und Wasser digeriert.

Der in Petroläther lösliche Teil wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus Methylalkohol zweimal umkrystallisiert, wobei er in Form grosser Nadeln vom Smp. 72° erhalten wurde. Nach der Analyse liegt hier das Cyclo-octadecan vor.

4,992 mg Subst. gaben 15,675 mg CO<sub>2</sub> und 6,39 mg H<sub>2</sub>O

5,278 mg Subst. gaben 16,560 mg CO<sub>2</sub> und 6,78 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Ber. C 85,7	H 14,3%
	Gef. „ 85,65; 85,61	„ 14,33; 14,38%

Zum Vergleich wurde auch Cyclo-octadecan durch Reduktion des Cyclo-octadecanonons, das aus dem Thoriumsalz der Heptadecan-1,17-dicarbonsäure gewonnen war<sup>1)</sup>, nach *Clemmensen* hergestellt und nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem analysierten Kohlenwasserstoff als identisch befunden.

Der beim oben beschriebenen Digerieren des Semicarbazonansatzes mit Petroläther erhaltene geringfügige unlösliche Teil wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so Cyclo-octadecanon-semicarbazon, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe 184° mit dem Semicarbazon des aus dem Thoriumsalz der Heptadecan-1,17-dicarbonsäure gewonnenen Cyclo-octadecanonons<sup>1)</sup> identisch war.

*Darstellung und Ozonisation des Benzyliden-cyclo-pentadecanonons.*

Ein Gemisch von 10 g Cyclo-pentadecanon und 10 g Benzaldehyd wurde mit einer Lösung von 3 g Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Methylalkohol unter Kühlung mit kaltem Wasser gemischt, wobei sich die Substanz

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 263 (1926).

nur im Beginn ein wenig von selbst erwärmt. Es tritt bald eine Trübung ein und nach einer halben Stunde wird die Mischung gelatinös. Nach 2-tägigem Stehen wird die ganz fest gewordene Masse durch Digerieren mit Wasser und Petroläther aufgearbeitet. Die in Petroläther lösliche Substanz wird solange mit Wasserdampf destilliert, bis aller Benzaldehyd übergegangen ist und der Rückstand dann mit Äther und Sodaauslösung geschüttelt. Das neutrale Produkt wird dann bei 1 mm destilliert. Es gehen zunächst 5 g unveränderten Cyclo-pentadecanons über und dann 5,9 g eines dicken Öls von 180—220°. Ein mittlerer Anteil, der etwa bei 200° (1 mm) sott, wurde analysiert.

0,1305 g Subst. gaben 0,3978 g CO<sub>2</sub> und 0,1185 g H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80,0 H 10,3%

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O „ „ 84,6 „ 10,2%

Gef. „ 83,2 „ 10,2%

Die Analyse zeigt also an, dass das primäre Produkt der Anlagerung von Benzaldehyd an Cyclo-pentadecanon nicht vollständig Wasser abgespalten hat. Damit steht auch der unscharfe Siedepunkt des Reaktionsproduktes im Einklang. Man erhitzte es daher 1 Stunde mit gepulvertem Kaliumbisulfat auf 200° und destillierte das mit Äther ausgezogene Produkt im Hochvakuum, das jetzt innerhalb einiger Grade bei ca. 190° (1 mm) übergeht. Auch die Analysenwerte stimmen jetzt auf das reine Benzyliden-cyclo-pentadecanon.

0,1185 g Subst. gaben 0,3676 g CO<sub>2</sub> und 0,1079 g H<sub>2</sub>O

Gef. C 84,64 H 10,19%

Ozonisation. 3,3 g der Benzylidenverbindung wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und unter Eiskühlung 8 Stunden mit Ozon behandelt. Zur weiteren Oxydation setzte man eine Lösung von 0,7 g Chromtrioxyd in 1 cm<sup>3</sup> Wasser zu, wobei nur anfangs eine schwache Selbsterwärmung stattfindet. Die Lösung wurde im Verlaufe von einigen Stunden zweimal kurz auf etwa 60° erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen, wonach die Chromsäure wohl grossenteils, aber doch nicht vollständig verbraucht war. Aufgearbeitet wurde durch Fällen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Verestern der in Äther gelösten Substanz mit methylalkoholischer Schwefelsäure. Den Benzoessäureester kann man durch Destillation des aufgearbeiteten Estergemisches mit Wasserdampf entfernen. Der nicht flüchtige Anteil siedet bei 170 bis 172° (0,5 mm) und erstarrt vollständig. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird daraus reiner Dimethylester der Tridecan-1,13-dicarbonsäure erhalten, der durch den Smp. und Mischprobe 43° identifiziert wurde.

*Untersuchung der hochsiedenden Produkte von der Zersetzung des Thoriumsalzes der Tetradecan-1,14-dicarbonsäure.*

Die von der Darstellung des Cyclo-pentadecanons herrührenden Nachläufe wurden bei 2 mm in folgende Anteile zerlegt: 1) 175—230°,

2) 230—270° und 3) 270—300°, die als dick- bis zähflüssige, teilweise erstarrende Massen von hellgelbbraunlicher Farbe erhalten wurden.

Die Fraktion 1) wurde in dem gleichen Volumen Aceton durch Aufkochen gelöst und die sich nach dem Erkalten abscheidenden Krystalle abfiltriert. Durch Konzentrieren der Mutterlauge kann man noch weitere Mengen davon erhalten. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Aceton umkrystallisiert, wonach man schliesslich bei 65—66° schmelzende farblose Blättchen erhält, deren Analyse auf das Di-tetradecyl-keton stimmt.

0,1190 g Subst. gaben 0,3599 g und 0,1477 g H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>O Ber. C 82,5 H 13,7%

Gef. „ 82,52 „ 13,89%

Der Siedepunkt des Ketons liegt bei 225—230° (2 mm).  $d_4^{20} = 0,8100$ .

Ein Semicarbazon konnte daraus auch nach wochenlangem Stehenlassen mit alkoholischer Semicarbazidlösung nicht erhalten werden. Das Keton bleibt dabei unverändert. Das Oxim bildete sich dagegen ziemlich glatt beim Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit 2 Mol Hydroxylamin-chlorhydrat und 2,5 Mol Natriumbicarbonat, und wurde durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form von Nadelchen mit dem Smp. 41—42° erhalten.

3,452 mg Subst. gaben 0,100 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 736 mm)

C<sub>29</sub>H<sub>59</sub>ON Ber. N 3,20 Gef. N 3,26%

Da zunächst beabsichtigt war, das Keton weiter abzubauen, wurde aus dem Oxim das Isoxim hergestellt. 4 g des Oxims wurden mit 10 cm<sup>3</sup> starker Schwefelsäure (5 : 1) in einem geräumigen Kolben einmal aufgekocht, wobei heftiges Aufschäumen unter teilweiser Verkohlung stattfindet. Nach dem Versetzen mit Eis und Abstumpfen der Säure durch Natronlauge wurde mit Chloroform ausgezogen und im Hochvakuum destilliert. Das Isoxim siedet dabei oberhalb 250° (2 mm). Die 3,1 g des Destillats wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bis zu einem Smp. von 84° gebracht.

4,530 mg Subst. gaben 0,128 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 736 mm)

C<sub>29</sub>H<sub>59</sub>ON Ber. N 3,20 Gef. N 3,18%

Die oben erwähnten beiden Fraktionen 2) und 3) vom Sdp. 230 bis 300° (2 mm) wurden in Mengen von 100 g mit 1200 cm<sup>3</sup> Alkohol, 25 g Semicarbazid-chlorhydrat und 40 g krystall. Natriumacetat während zweier Tage geschüttelt oder mit der Turbine gerührt und zwischen durch wiederholt kürzere Zeit auf 50—60° erhitzt. Die Substanz löst sich dabei nicht völlig auf, die Semicarbazonbildung wird aber so doch vollständig, da man bei nochmaligem Behandeln der nicht umgesetzten Teile mit frischer Semicarbazidlösung kein Semicarbazon mehr erhalten kann. Lässt man den Semicarbazonansatz erkalten, so scheiden sich beträchtliche Mengen schmieriger Substanzen ab. Es ist daher zweckmässig, die warme Lösung durch eine mit Wasserdampf geheizte doppelwandige Nutsche zu filtrieren. Durch zweimaliges Auskochen des

so erhaltenen immer noch ziemlich schmierigen Produkts mit Benzol gewinnt man etwa 10 g eines pulverigen Semicarbazons. Zur weiteren Reinigung muss man dieses Produkt entweder im *Soxhlet*-Apparat mit Alkohol behandeln, um leichterlösliche Verunreinigungen zu entfernen, oder aber etwa 4 mal mit absoluten Alkohol auskochen und jeweils auf der geheizten Nutsche filtrieren. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Semicarbazons (= 5,5 g) liegt bei 218—219°. Da man durch Spaltung daraus das Cyclo-triakontan-1,16-dion gewinnen kann, so muss hier, in Analogie mit den Verhältnissen beim Cyclo-hexadecan-1,9-dion, dessen Disemicarbazon vorliegen.

Die Spaltung des Disemicarbazons wurde durch Erhitzen mit 20-proz. Salzsäure durchgeführt. Das erhaltene Cyclo-triakontan-1,16-dion schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 74—75° und ist deutlich krystallisiert.

4,799 mg Subst. gaben 14,180 mg CO<sub>2</sub> und 5,39 mg H<sub>2</sub>O

4,910 mg Subst. gaben 14,510 mg CO<sub>2</sub> und 5,54 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80,30 H 12,58%

Gef. „ 80,61; 80,65 „ 12,57; 12,63%

Das daraus hergestellte Dioxim schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 130—131°.

5,120 mg Subst. gaben 14,180 mg CO<sub>2</sub> und 5,65 mg H<sub>2</sub>O

5,093 mg Subst. gaben 14,070 mg CO<sub>2</sub> und 5,57 mg H<sub>2</sub>O

4,338 mg Subst. gaben 0,225 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 732 mm)

4,575 mg Subst. gaben 0,234 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 732 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 75,25 H 12,21 N 5,85%

Gef. „ 75,55; 75,34 „ 12,35; 12,24 „ 5,82; 5,74%

#### *Oxydation des Benzyliden-cyclo-triakontan-1,16-dions.*

Die Darstellung der Benzylidenverbindung und deren Abbau mit Ozon wurde in der Hauptsache in Anlehnung an die analogen Beispiele des Cyclo-hexadecan-1,9-dions und des Cyclo-pentadecanons durchgeführt. Die hier angebrachten Abänderungen waren hauptsächlich durch die wesentlich geringere Löslichkeit der 30 C-Atome enthaltenden Analoga bedingt. 3 g Cyclo-triakontandion wurden mit 0,7 g Benzaldehyd und einer Lösung von 1,5 g Natrium in 60 cm<sup>3</sup> Alkohol 6 Tage geschüttelt. Trotz der Vermehrung der Alkoholmenge im Vergleich zu den angeführten Musterbeispielen war hier das Diketon nicht vollständig gelöst, aber die Kondensation war doch in ähnlichem Umfange verlaufen, wie bei den anderen Fällen, wo in homogener Lösung gearbeitet wurde. Es wurde hier auf die Destillation des Kondensationsproduktes verzichtet und man erhitzte letzteres zur völligen Wasserabspaltung in der angegebenen Weise mit Kaliumbisulfat. Das so erhaltene Gemisch der Benzyliden-Verbindung mit dem nicht in Reaktion getretenen Teil des Cyclo-triakontan-dions wurde in Eisessiglösung ozonisiert. Bei 2 verschiedenen Versuchen wurde in einem Falle das Ozonid nach der Mustervorschrift mit Chromsäure oxydiert und in einem anderen Falle nur durch Erwärmen der Eisessiglösung aufgearbeitet.

Es zeigte sich, dass in letzterem Falle die erhaltenen Abbauprodukte eher etwas reiner als im ersteren waren, dass mithin das bei der Ozonisation der Benzylidenverbindung zu erwartende Cyclo-triakontan-1,2,16-trion gleich weiter zur Keto-dicarbonssäure aufgespalten wird. Die Eisessiglösung des gespaltenen bezw. mit Chromsäure nachoxydierten Ozonids wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Dabei bildete sich beim mit Chromsäure behandelten Beispiele etwas einer unlöslichen Komplexverbindung, die abfiltriert und durch Kochen mit 20-proz. Natronlauge zerlegt wurde, worauf man sie mit der Hauptmenge der Substanz vereinigen kann. Der ätherische Auszug wurde mit Sodalösung geschüttelt. Im Äther bleibt der nicht mit Benzaldehyd umgesetzte Teil des Cyclo-triakontan-dions. Beim Ansäuern der Sodalösung fällt die 14-Keto-oktakosan-1,28-dicarbonssäure, verunreinigt höchstens mit Spuren Benzoesäure aus und kann leicht durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt werden. Der Smp. liegt bei 101—103°.

4,142 mg Subst. gaben 10,920 mg CO<sub>2</sub> und 4,20 mg H<sub>2</sub>O  
 4,260 mg Subst. gaben 11,270 mg CO<sub>2</sub> und 4,35 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 72,51 H 11,38%  
 Gef. „ 71,96; 72,19 „ 11,35; 11,43%

Diese Ketodicarbonssäure wurde nach *Clemmensen* reduziert und das erhaltene Reaktionsprodukt aus Essigester wiederholt umkrystallisiert. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe 108° konnte Identität mit der synthetischen Oktakosan-1,28-dicarbonssäure<sup>1)</sup> festgestellt werden.

4,928 mg Subst. gaben 13,510 mg CO<sub>2</sub> und 5,42 mg H<sub>2</sub>O  
 4,730 mg Subst. gaben 12,980 mg CO<sub>2</sub> und 5,24 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 74,63 H 12,11%  
 Gef. „ 74,80; 74,86 „ 12,45; 12,40%

Aus der Mutterlauge dieser Säure wurde noch ein tieferschmelzendes Präparat gewonnen (Smp. 101—102°). Da die prozentuelle Zusammensetzung der Säure C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> von der der höheren Homologen zu wenig verschieden ist, kann vorläufig auf Grund untenstehender Analysenergebnisse nicht entschieden werden, ob der tiefere Schmelzpunkt durch die Anwesenheit der Säure mit 29 C-Atomen bedingt ist.

4,608 mg Subst. gaben 12,550 mg CO<sub>2</sub> und 5,02 mg H<sub>2</sub>O  
 4,140 mg Subst. gaben 11,270 mg CO<sub>2</sub> und 4,52 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 74,30 H 12,04%  
 Gef. „ 74,31; 74,27 „ 12,17; 12,22%

*Gewinnung des Cyclo-triakontans und des Cyclo-triakontanons aus Cyclo-triakontan-1,16-dion.*

5 g des Diketons wurden mit 60 g amalgamierter Zinkspäne, 50 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und 50 cm<sup>3</sup> Wasser 18 Stunden gekocht und

<sup>1)</sup> Die synthetische Säure wurde durch Elektrolyse der Estersäure der Tetradecan-1,14-dicarbonssäure hergestellt, und sie schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 110°. Vgl. darüber eine spätere Mitteilung. Den von *Fairweather*, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, **46**, 71 (1926), angegebenen Smp. 123° für die nach der gleichen Methode hergestellten Säure konnten wir nicht erreichen.

dabei 3 mal je 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure nachgefüllt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Natronlauge geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 0,2 mm destilliert, wobei 4,6 g gleichmässig von etwa 230 bis 270° sieden. Das ganze Gemisch wurde mit überschüssiger alkoholischer Semicarbazidlösung einige Zeit digeriert und zwischenhinein mehrmals kurze Zeit auf etwa 60° erwärmt. Der Alkohol wurde durch Evakuieren entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Dann wurde mehrmals mit Petroläther und schliesslich mit Alkohol ausgekocht. Beim Stehen der Petrolätherlösung scheiden sich noch geringe Mengen Semicarbazon ab, die mit dem alkoholischen Auszug vereinigt wurden. Der in Alkohol in der Hitze unlösliche Teil besteht aus dem Disemicarbazon des unveränderten Diketons.

Beim Verdampfen der Petrolätherlösung bleiben 2,4 g schon ziemlich reinen Cyclo-triakontans zurück, das durch Umkrystallisieren aus Essigester in Form von bei 53—54° schmelzenden feinen Blättchen gewonnen wurde.

4,720 mg Subst. gaben 14,810 mg CO<sub>2</sub> und 6,08 mg H<sub>2</sub>O

4,731 mg Subst. gaben 14,860 mg CO<sub>2</sub> und 6,08 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>60</sub>	Ber. C 85,60	H 14,40%
	Gef. „ 85,60; 85,68	„ 14,42; 14,38%

Beim Erhitzen des Cyclo-triakontanon mit Jodwasserstoffsäure vom Sp. G. 1,96 und rotem Phosphor während 8 Stunden auf 250° bleibt die Substanz völlig unangegriffen.

Beim Einengen der in kochendem Alkohol löslichen Anteile der Semicarbazone krystallisieren 1,4 g des schon fast reinen Semicarbazons des Cyclo-triakontanon aus. Durch weiteres Konzentrieren der Mutterlauge kann noch eine geringe Menge gewonnen werden. Noch einmaliges Umlösen aus Alkohol führt zum konstant bleibenden Smp. 149—150°.

4,631 mg Subst. gaben 12,820 mg CO<sub>2</sub> und 4,94 mg H<sub>2</sub>O

4,864 mg Subst. gaben 13,460 mg CO<sub>2</sub> und 5,29 mg H<sub>2</sub>O

2,545 mg Subst. gaben 0,193 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 758 mm)

2,815 mg Subst. gaben 0,209 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 758 mm)

C <sub>31</sub> H <sub>61</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 75,68	H 12,51	N 8,54%
	Gef. „ 75,54; 75,54	„ 11,94; 12,17	„ 8,80; 8,62%

Als bei einer zweiten Reduktion des Diketons nach *Clemmensen* mit der halben der oben angewandten Menge Salzsäure nur 8 Stunden gekocht wurde, ohne frische Salzsäure nachzugießen, wurde beim Aufarbeiten höchstens 0,1 g Cyclo-triakontan und etwa 0,3 g Cyclo-triakontanon erhalten, während die Hauptmenge des Diketons unverändert blieb.

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co., A.-G.* und Utrecht,  
Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

## Über die Safranfarbstoffe II <sup>1)</sup>

(VI. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe)

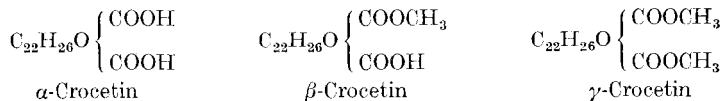
von P. Karrer und Harry Salomon.

(30. III. 28.)

In unserer ersten Mitteilung über die Safranfarbstoffe hatten wir gefunden, dass sich aus der Droge nach vorsichtiger alkalischer Hydrolyse des alkoholischen Extraktes drei Farbstoffe gewinnen lassen:  $\alpha$ -Crocetin,  $\beta$ -Crocetin und  $\gamma$ -Crocetin, für welche als wahrscheinlichste Zusammensetzung  $C_{24}H_{28}O_5$  bzw.  $C_{25}H_{30}O_5$  bzw.  $C_{26}H_{32}O_5$  angegeben wurden. Aber wir haben damals gleichzeitig bemerkt, dass auch Formeln, die um eine  $CH_2$ -Gruppe ärmer sind, also  $C_{23}H_{26}O_5$  für  $\alpha$ -Crocetin,  $C_{24}H_{28}O_5$  für  $\beta$ -Crocetin und  $C_{25}H_{30}O_5$  für  $\gamma$ -Crocetin möglich sind<sup>2)</sup>, da zwischen der ersten und zweiten Formelreihe nur Differenzen von knapp 0,4% im Kohlenstoff- und 0,2% im Wasserstoffgehalt bestehen und die meisten Analysen zwischen den beiden möglichen Werten allerdings näher den oberen, lagen.

Auch heute kann eine Entscheidung noch nicht mit aller Sicherheit getroffen werden, doch stimmen auch unsere neuen Analysen alle wieder viel besser auf die kohlenstoffreicheren Formeln, so dass kein Grund vorliegt, die alten Formulierungen zu ändern.

$\alpha$ -Crocetin ist eine Dicarbonsäure,  $\beta$ -Crocetin ihr Monomethylester,  $\gamma$ -Crocetin der Dimethylester. Durch alkalische Verseifung lassen sich  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin in  $\alpha$ -Crocetin verwandeln, umgekehrt werden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Crocetin durch Diazomethan in Pyridinlösung oder in Chloroformsuspension zu  $\gamma$ -Crocetin methyliert. Hierdurch sind die Beziehungen der drei Farbstoffe unter sich sichergestellt, es kommen ihnen folgende Formeln zu:



Das fünfte, in der Crocetinmolekel vorhandene Sauerstoffatom ist wahrscheinlich ätherartig oder in Form einer reaktionsträgen Carbonylgruppe gebunden, da sich weder ein Hydroxyl noch eine Carbonylgruppe nachweisen lassen.

Im Safran ist das  $\alpha$ -Crocetin in Form eines Zuckeresters enthalten. Zur Gewinnung desselben verwendeten wir nur den ersten Auszug des Safrans mit 70-proz. Alkohol, der in der Weise hergestellt wurde, dass man 260 g bei 90° getrockneten und zuerst mit Äther erschöpften

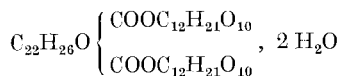
<sup>1)</sup> I. Mitteilung siehe Helv. **10**, 397 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 399, Anmerk. (1927).

Safrans mit 2 L 70-proz. Alkohol extrahierte. Dieser Auszug wurde mit 2 L 95-proz. Alkohol versetzt, worauf sich bei 24-stündigem Stehen an den Gefässwandungen ein braunes, Verunreinigungen enthaltendes Öl absetzte. Weitere Nebenprodukte liessen sich durch Zusatz von ca. 700 cm<sup>3</sup> Äther niederschlagen. Gibt man jetzt zur Lösung das gleiche Volumen Äther hinzu, so tritt langsame Fällung eines Öles ein, dem später krystalline Abscheidungen folgen. Durch fraktionierte Krystallisation dieser Niederschläge aus 80-proz. Alkohol gelingt es, den Zuckerester des  $\alpha$ -Crocetins, das  $\alpha$ -Crocic in Form braunroter Krystalldrusen zu erhalten. In den Mutterlaugen der  $\alpha$ -Crocicengewinnung scheint noch ein Zuckerderivat des  $\beta$ -Crocetins enthalten zu sein, mit dessen Untersuchung wir jetzt beschäftigt sind.

$\alpha$ -Crocic schmilzt unter Aufschäumen bei 186°. Es ist in kaltem Wasser nur langsam, in heissem leicht löslich, krystallisiert aber daraus beim Erkalten nicht aus. Von absolutem Alkohol wird es nicht aufgenommen, von wässriger Kalilauge wird es ausserordentlich leicht verseift. Eine wässrige Lösung des  $\alpha$ -Crocicins bleibt nach Zusatz von etwas Kalilauge klar, da sich dabei das in Wasser relativ leicht lösliche Kaliumsalz des  $\alpha$ -Crocetins bildet; beim Ansäuern der Flüssigkeit scheidet sich aber sofort  $\alpha$ -Crocetin aus. Die Analyse des  $\alpha$ -Crocicins führte zur Formel:  $C_{24}H_{28}O_5 \cdot 2C_{12}H_{20}O_{10}, 2H_2O$ .

In der Molekel des  $\alpha$ -Crocicins sind 4 Mol Glucose enthalten, welche sich nach der Hydrolyse des Farbstoffes mit 5-proz. Salzsäure nach *Bertrand* genau nachweisen und bestimmen und als Glucosazon fassen lassen. (Gefunden 65,2% Glucose, berechnet 66,6%). Erhitzt man dagegen  $\alpha$ -Crocic mit *Fehling'scher* Lösung, durch welche die Zuckerreste ebenfalls abgespalten werden, so ist das Reduktionsvermögen nur etwas mehr als halb so gross (dürfte man es auf Glucose berechnen, so würde es 34,8% dieses Zuckers entsprechen). Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die 4 Glucosegruppen im  $\alpha$ -Crocic zu zwei Disaccharidresten vereinigt sind, und die Formel des Farbstoffes dem folgenden Bild entspricht:



Bezüglich der Natur des Disaccharidrestes sind unsere Versuche noch nicht abgeschlossen.

Während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Crocetin in Form ihrer Zuckerester Wasserlöslichkeit besitzen, kann  $\gamma$ -Crocetin, der  $\alpha$ -Crocetin-dimethylester, natürlich kein ähnliches wasserlösliches Zuckerderivat liefern. Wie man weiss, lässt sich der grösste Teil des in den Narben von *Crocus sativus* L. enthaltenen Farbstoffes mit Wasser extrahieren; dieser Anteil ist in gelöster Form im Zellsaft enthalten. Daneben kommt aber, wie *Tschirch* bereits nachwies, noch ein zweiter Farbstoff im Safran vor, welcher



seinen Sitz in den Chromatophoren hat und durch Wasser nicht extrahierbar ist<sup>1)</sup>. Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass dieser letztere Anteil im wesentlichen aus  $\gamma$ -Crocecin, die wasserlöslichen Farbstoffe dagegen aus den Zuckerestern des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Crocecin bestehen.

Übrigens scheint das Verhältnis von  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocecin in verschiedenen Safrandrogen erheblichen Schwankungen unterworfen zu sein.

In die Konstitution der Crocecine hat die Hydrierung den ersten Einblick gebracht.  $\gamma$ -Crocecin nimmt, in Eisessig gelöst, beim Hydrieren mit Wasserstoff und Platin genau 8 Mol  $H_2$  auf und geht hierbei in den Dimethylester einer gesättigten Dicarbonsäure  $C_{22}H_{42}O(COOCH_3)_2$  über, der sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren (K<sub>p1</sub>. 198—200°) und so als dickes, fast farbloses Öl gewinnen lässt. Dieser Befund beweist, dass *Crocecin eine offen-kettige, aliphatische Dicarbonsäure mit 8 Doppelbindungen ist*, denn in der Formel  $C_{22}H_{42}O(COOH)_2$  des Hydrierungsproduktes bleibt kein Platz für einen Kohlenstoffring.

Die 8 Doppelbindungen befinden sich in der Crocecinmolekel ohne Zweifel in konjugierter Stellung. Dafür spricht einmal die ausserordentlich starke Absorption des Farbstoffes im Ultraviolett, welche zu den stärksten Absorptionen gehört, welche bisher überhaupt beobachtet worden sind. Herr Dr. *Svend Schou* hatte die Freundlichkeit, die Absorptionsspektren des  $\gamma$ -Crocecin und seines Hydrierungsproduktes, des Hexadecahydro- $\gamma$ -crocecin aufzunehmen. Sie ergaben folgendes Bild, Seite 516.

Wie man sieht, ist die typische und sehr starke Absorption, welche  $\gamma$ -Crocecin im Ultraviolett besitzt, im Hydrierungsprodukt bis auf einen kleinen Rest ausgelöscht.

Ferner ergibt sich Konjugation der Doppelbindungen aus dem Umstand, dass der Ozonabbau des Crocecin beträchtliche Mengen von Glyoxal liefert; weitere dabei auftretende Abbauprodukte sind noch in Bearbeitung.

Endlich spricht für Konjugation der Crocecindoppelbindungen auch die auffallende Ähnlichkeit, welche unser Farbstoff mit den kürzlich von *R. Kuhn* und *A. Winterstein*<sup>2)</sup> untersuchten Diphenyl-polyenen  $C_6H_5(CII=CH)_xC_6H_5$  besitzt. Diese Ähnlichkeit bezieht sich nicht allein auf die Farbe, die tiefblaue Reaktion beim Lösen in konz. Schwefelsäure, sondern besonders auch auf das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln. *R. Kuhn* und *A. Winterstein* haben am Diphenyl-hexatrien beobachtet, dass die katalytische Reduktion mit Platin und Wasserstoff derart verläuft, dass die partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe durch den katalytisch erregten Wasserstoff leichter als das Trien selbst abgesättigt werden; unterbricht man daher die Reduktion nach Aufnahme von 1 Mol  $H_2$ , so werden  $\frac{2}{3}$  unverändertes Trien neben  $\frac{1}{3}$  Di-

<sup>1)</sup> *A. Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie, II. Abteil., Seite 1461 (Leipzig 1917).

<sup>2)</sup> *Helv.* **11**, 87 ff. (1928).

phenylhexan erhalten. Anders gestaltet sich dagegen die Reduktion durch naszierenden Wasserstoff (z. B. mit Aluminiumamalgam), wobei die Wasserstoffaufnahme stufenweise erfolgt und schon nach der Addition des ersten Mol  $H_2$  Entfärbung eintritt.

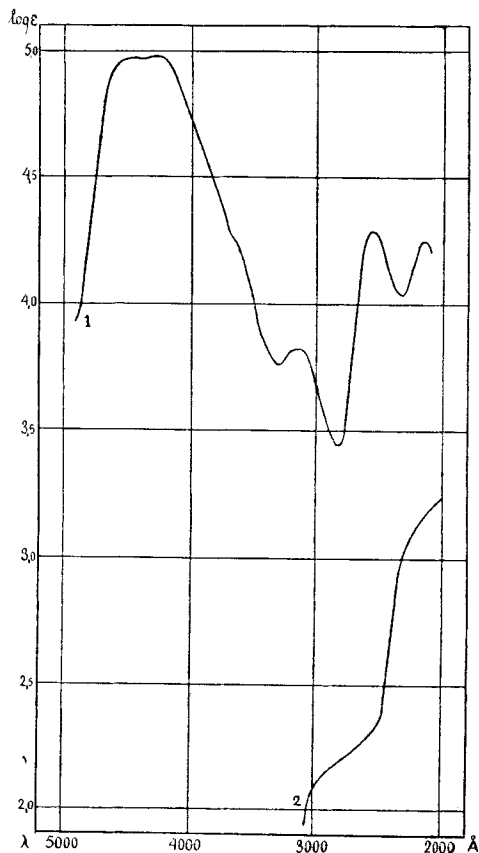
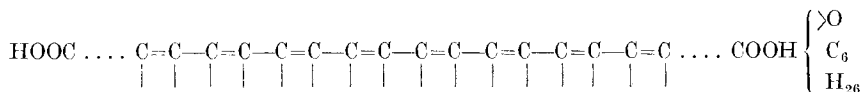


Fig. 1.

Absorptionskurven von  $\gamma$ -Crocetin (oben) und Hexadecahydro- $\gamma$ -Crocetin (unten).

Völlig analog verlaufen die Reduktionen des  $\gamma$ -Crocetins. Bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platin behält die Lösung ihre safrangelbe Farbe bis unmittelbar vor Beendigung der Reduktion, also der Aufnahme des letzten Mols  $H_2$ , bei, indem auch hier die Weiterreduktion der anreduzierten Molekel leichter von statten geht als diejenige der intakten. Verwendet man dagegen naszierenden Wasserstoff, so tritt auch beim  $\gamma$ -Crocetin schon zu Beginn der Reduktion völlige Entfärbung ein; das erste, primäre Hydrierungsprodukt ist noch in Bearbeitung.

Wir haben uns nach alledem vorzustellen, dass im  $\alpha$ -Crocetin eine aliphatische Dicarbonsäure mit 8 konjugierten Lückenbindungen vorliegt, in deren Molekel ausser einem eventuell vorhandenen oxydischen Ring kein anderer, also kein Kohlenstoffring enthalten sein kann. Ihre Formel können wir vorläufig bis zu folgendem Bild auflösen:



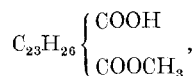
Wie die 6 restlichen Kohlenstoffatome auf die Haupt- und die Seitenketten (wohl als Methyl-Gruppen) verteilt sind, kann heute noch nicht gesagt werden. Immerhin sei auf einen Punkt bereits jetzt hingewiesen. Die Crocetine sind optisch inaktiv; es ist daher unwahrscheinlich, dass in ihrer Molekel Seitenketten von gesättigten Kohlenstoffatomen, die in der Hauptkette liegen, abzweigen, da in diesem Falle Asymmetriezentren in der Molekel zu erwarten wären. Aus demselben Grunde darf man es auch als ausgeschlossen betrachten, dass im Crocetin an Stelle einer Doppelbindung etwa ein durch Hydrierung leicht aufspaltbarer Cyclopropanring vorkommt, da hierdurch ebenfalls ein asymmetrischer Molekularbau entstehen würde. Bei der Ozonisierung der Crocetine wird kein Formaldehyd gebildet, was beweist, dass das ganze System konjugierter Doppelbindungen im Crocetin mindestens zwischen 2 C-Atomen (also beispielsweise direkt zwischen den beiden COOH-Gruppen) eingeschlossen ist.

Wenn an den C-Atomen, welche im Crocetin die Äthylenlücken bilden, Seitenketten angegliedert sind, können bei der Hydrierung des Crocetins Gemische von Stereoisomeren auftreten. Es ist daher recht wahrscheinlich, dass das  $\gamma$ -Hexadecahydro-crocetin, das Reduktionsprodukt des  $\gamma$ -Crocetins, ein solches Stereoisomerengemisch darstellt und seine mangelnde Krystallisationsfähigkeit darauf zurückgeführt werden muss.

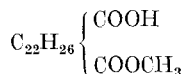
Die Crocetine gehören ihrem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft zur Gruppe der Lipochromfarbstoffe, deren bekannteste Vertreter im Carotin, Lycopin, Xanthophyll, Fucoxanthin und Bixin vorliegen; wie die letzteren ist auch der Safranfarbstoff wenigstens zum Teil ein Chromatophorenfarbstoff; er gibt die für die Carotine charakteristische Blaufärbung mit Schwefelsäure und zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum. Über die Konstitution der meisten Carotine ist bisher sehr wenig bekannt; aber es ist wahrscheinlich, dass diese Verbindungen im Aufbau Ähnlichkeiten mit dem Safranfarbstoff haben werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach Abschluss dieser Arbeit, die in ihren Grundzügen schon seit Monaten vollendet war, und über welche der eine von uns am 19. März d. J. in Amsterdam zum ersten Mal vortrug, erschien die Arbeit von *L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vraběly* (B. 61, 566 (1928) über die katalytische Hydrierung des Carotins, in welcher die Autoren bezüglich dieser Verbindung zum Schluss gelangen, dass sie „im wesentlichen aliphatische Struktur besitzt“. Dieses Ergebnis steht in Parallele zu unseren Befunden am Safranfarbstoff. Wenn die Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$  für Perhydrocarotin sich in der Folge bestätigen wird, wären allerdings im Carotin zwei Kohlenstoffringsysteme vorhanden.

Eine solche Ähnlichkeit ist namentlich auch zwischen dem Safranfarbstoff und dem schon recht gut untersuchten Bixin aus *Bixa orellana* unverkennbar. Nach *Herzig* und *Faltis*<sup>1)</sup> kommt diesem die Formel



nach *A. Heiduschka* und *A. Panzer*<sup>2)</sup>



zu. Bei der Hydrierung nimmt Bixin, wie *Herzig* und *Faltis* nachwiesen, 18 Atome Wasserstoff auf<sup>3)</sup>. Daraus folgt, wenn die Formel von *Heiduschka* und *Panzer* zutrifft<sup>3)</sup>, dass Bixin der Halbestere einer aliphatischen Dicarbonsäure ist, welche 9 Doppelbindungen enthält. Diese Doppelbindungen dürften wie in den Crocetinen konjugiert sein.

Der Safranfarbstoff hat bisher den tiefsten Einblick in die Konstitution derartiger Naturstoffe gewährt; namentlich sind wir bei ihm auch bezüglich der Molekulargrösse ausser Zweifel, da sich diese hier auf chemischem Wege bestimmen liess. Die heute geltenden Molekularformeln des Carotins und seiner näheren Verwandten fussen hauptsächlich auf ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen; es ist aber nicht ganz sicher, ob die letzteren völlig genaue Werte anzeigen, da Assoziationserscheinungen bei derartig ungesättigten Stoffen im Bereich der Möglichkeit liegen.

Wir wollen nicht unterlassen, auf den Umstand hinzuweisen, dass die Zahl der Kohlenstoffatome im Crocin (24) und Bixin (24 oder 25 als freie Säure) von derselben Grössenordnung ist wie diejenige im Digitoxigenin, Gitoxigenin und ähnlichen Stoffen. Wenn sich auch zurzeit nähere Beziehungen zwischen derartigen Verbindungen nicht nachweisen lassen, so erscheinen uns solche doch nicht ausgeschlossen, namentlich in der Hinsicht, dass diese Substanzen alle auf Isopren als Muttersubstanz zurückgehen.

Wir gedenken unsere Untersuchungen über Lipochrome fortzusetzen.

### Experimenteller Teil.

Über die Herstellung der Crocetine aus dem Safran wurde in unserer ersten Mitteilung<sup>4)</sup> ausführlich berichtet<sup>5)</sup>. Bei der Verarbeitung weiterer Mengen Safran haben wir ziemlich grosse Schwankungen in den Mengen-

<sup>1)</sup> A. **431**, 40 (1923); M. **35**, 997 (1914); B. **50**, 927 (1917).

<sup>2)</sup> B. **50**, 546, 1525 (1917).

<sup>3)</sup> Anm. bei der Korr. Nach mündlicher Mitteilung der Herren *R. Kuhn* und *A. Winterstein* (Zürich) konnten diese die Formel von *Heiduschka* und *Panzer* bestätigen.

<sup>4)</sup> Helv. **10**, 397 (1927).

<sup>5)</sup> Bei der Beschreibung der Extraktion (Helv. **10**, 400 (1927) muss es anstatt „ätherlöslicher Rückstand“ natürlich „ätherunlöslicher Rückstand“ heissen.

verhältnissen der drei Crocetine gefunden.  $\gamma$ -Crocetin ist immer in sehr geringer Quantität vorhanden; aber auch  $\beta$ -Crocetin tritt häufig gegen  $\alpha$ -Crocetin bedeutend zurück. Ausserdem schwanken die Totalausbeuten an krystallisierten Crocetinen in recht weiten Grenzen, und die in unserer ersten Mitteilung angegebenen Resultate sind wohl nahezu als Höchstausbeuten anzusehen. Zu unserer ersten Abhandlung wollen wir noch bemerken, dass wir bei der Isolierung des  $\alpha$ -Crocetins manchmal etwas abweichende Verhältnisse vorfanden. Wird, wie dort beschrieben, das alkalische Filtrat angesäuert und der so gewonnene Niederschlag in 500 cm<sup>3</sup> 1-proz. Natronlauge gelöst, so bleibt häufig eine grössere Menge ungelöst, bezw. scheidet sich wieder aus der Lösung als Natriumsalz ab, aber nicht ausschliesslich als  $\beta$ -Crocetin-Natrium, sondern schon vermengt mit  $\alpha$ -Crocetin-Natrium. Letzteres ist dadurch leicht erkenntlich, dass der Rückstand selbst in siedendem Eisessig nur wenig löslich ist. Zieht man ihn daher einige Male mit heissem Eisessig aus, so bleibt das  $\alpha$ -Crocetin zurück und kann dann durch Umkrystallisieren aus Pyridin leicht rein erhalten werden. Da wir jetzt in der Lage sind, durch Methylierung  $\beta$ -Crocetin in  $\gamma$ -Crocetin überzuführen, oder auch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin durch Verseifen in  $\alpha$ -Crocetin zu verwandeln, so kann man sich die mühevoll und verlustreiche Trennung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin ersparen. Das bei der alkalischen Hydrolyse des Safrans direkt ausfallende Rohgemisch von  $\gamma$ -Crocetin und  $\beta$ -Crocetin-Natrium kann direkt aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden, wobei man je nach der Beschaffenheit des Safrans manchmal schon nach einmaligem oder nach wiederholtem Umkrystallisieren ein ziemlich gut krystallisiertes Produkt erhält, das direkt in Chloroform gelöst und mit Diazomethan methyliert werden kann.

#### *$\alpha$ -Crocetin.*

260 g bei 90° getrockneter und zuerst mit Äther erschöpfter Safran wurden einmal mit 2 L 70-proz. Alkohol extrahiert. Zur Verarbeitung auf Crocin verwendeten wir nur diesen ersten Extrakt. Der Rückstand kann weiter extrahiert und der Auszug, wie früher beschrieben, auf Crocetin verarbeitet werden.

Der erste Auszug wird mit 2 L 95-proz. Alkohol versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganz klare Lösung wird dann von dem an den Gefässwandungen fest anhaftenden Öl abgegossen, hierauf mit 700 cm<sup>3</sup> Äther versetzt und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Es hat sich jetzt wiederum etwas Öl abgeschieden, von dem abgegossen werden kann. Diese beiden ersten Fällungen bestehen fast ausschliesslich aus harzigen Nebenprodukten und kommen für die weitere Verarbeitung nicht in Betracht.

Die alkoholisch-ätherische Lösung wird jetzt mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, wobei eine starke Trübung entsteht. Man überlässt diese Flüssigkeit während einer Woche sich selbst. Die Lösung

ist dann wieder völlig klar geworden; am Boden des Gefässes hat sich eine reichliche Menge schwarzbraunen Öls abgeschieden und auch an den Wandungen haftet etwas, schon mit festen Anteilen durchsetztes Öl. Die Lösung wird abgossen; aus ihr scheidet sich nach wochenlangem Stehen noch eine kleine Menge mikrokristallines, fest an den Wandungen haftendes  $\alpha$ -Crocin ab, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus 80-proz. siedendem Alkohol rein ist. Die Hauptmenge aber findet sich in der öligen Abscheidung. Um das  $\alpha$ -Crocin hieraus zu isolieren, wird das Öl mit 100 cm<sup>3</sup> siedendem 80-proz. Alkohol ausgekocht. Es geht hierbei grösstenteils in Lösung. Vom Ungelösten giesst man heiss ab. Die heisse Lösung scheidet beim Abkühlen wieder ein Öl ab, von welchem man die Mutterlauge abtrennt. Diese Öle sind zur Hauptsache harzige Nebenprodukte, aus denen keine krystallisierten Anteile gewonnen werden können. Die alkoholische Lösung gibt beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur manchmal zuerst noch eine geringe Menge Öl; aber gewöhnlich beobachtet man, dass sich bald etwas feste Substanz abzuschneiden beginnt. Die Flüssigkeit wird dann nochmals abgossen, eventuell mit  $\alpha$ -Crocin geimpft und eine Woche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Krystallisation des  $\alpha$ -Crocins, selbst reiner Präparate, verläuft immer sehr langsam. Nach Ablauf der ersten Woche trennt man die Mutterlauge erneut von den Krystalldrusen und bewahrt sie eine weitere Woche bei 0° auf, wodurch man eine zweite Krystallisation gewinnt. Die erste Krystallisation enthält ausser  $\alpha$ -Crocin noch eine schwerer lösliche Substanz, die keinen Farbstoffcharakter besitzt. Sie löst sich selbst in siedendem 80-proz. Alkohol nur unvollkommen und kann auf diese Weise vom  $\alpha$ -Crocin getrennt werden, doch scheint ihre völlige Entfernung vom  $\alpha$ -Crocin Schwierigkeiten zu machen, wenigstens liegt der Schmelzpunkt dieser Farbstoff-Fraktion auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren immer 5—6° tiefer als derjenige reinerer Präparate. Die zweite, bei 0° gewonnene Fraktion, wird noch zweimal aus siedendem 80-proz. Alkohol umkrystallisiert und ist dann rein. Smp. unter Aufschäumen 186°.

In kaltem Wasser löst sich  $\alpha$ -Crocin langsam mit rotgelber Farbe, leicht in heissem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol, Äther und den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° über Phosphor-pentoxyd scheint es noch 2 Mol Krystallwasser zu enthalten. Es kam in dieser Form zur Analyse.

0,01065 g Subst.	gaben 0,02077 g CO <sub>2</sub>	und 0,00633 g H <sub>2</sub> O
0,01047 g Subst.	gaben 0,02039 g CO <sub>2</sub>	und 0,00608 g H <sub>2</sub> O
C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> · 2 C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	Ber. C 53,30	H 6,71%
	Gef. „ 53,20; 53,13	„ 6,65; 6,50%

Zuckerbestimmung.

1) Direkt durch Kochen mit *Fehling'scher* Lösung und Bestimmung des abgeschiedenen Kupfers nach *Bertrand*.

0,04057 g Subst. gaben 28,61 mg Cu = 14,15 mg

Dürfte man diese Kupferzahl auf Glucose beziehen, so würde sie 34,88% dieses Zuckers anzeigen.

2. Nach 1½-stündigem Kochen mit 5-proz. Salzsäure und Abfiltrieren des wasserunlöslichen Crocetins

0,02423 g Subst. gaben 31,79 mg Cu = 15,8 mg Glucose = 65,21%

$C_{24}H_{28}O_5 \cdot 2 C_{12}H_{20}O_{10}, 2 H_2O + 2 H_2O$  Ber. Glucose 64,51%  
 Gef. „ 65,21%

Bei der sauren Hydrolyse entstehen reichliche Mengen Glucose, die leicht durch das Osazon nachzuweisen sind. Ein vorläufiger, mit kleiner Substanzmenge ausgeführter Versuch, ein Disaccharid zu fassen, war nur insoweit von Erfolg gekrönt, als es uns wenigstens gelang, ein Osazon zu isolieren, dessen Stickstoffgehalt ziemlich gut auf das Osazon eines Disaccharids stimmt. Das  $\alpha$ -Crocetin wurde in wässriger Lösung mit soviel Kalilauge versetzt, dass eine 1-proz. Lauge vorhanden war; während der Hydrolyse wurde Stickstoff durch die Lösung geleitet. Nach 20 Minuten wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und von dem ausgeschiedenen Crocetin abfiltriert. Die Lösung ist durch noch nicht verseiftes  $\alpha$ -Crocetin gelb gefärbt. Sie wurde auf dem Wasserbad eine Stunde mit Phenylhydrazin erhitzt. Dabei scheiden sich allmählich noch das restliche  $\alpha$ -Crocetin, etwas Öl und geringe Menge Glucosazon aus. Die Lösung wurde heiss filtriert. Beim Erkalten keine Abscheidung. Hierauf wurde sie auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen konzentriert, heiss von etwas Harz abfiltriert, worauf beim Abkühlen eine geringe Menge eines in gelben Nadeln krystallisierenden Körpers ausfiel. Er wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und schmolz dann bei 176—178° unter Zersetzung.

0,00233 g Subst. gaben 0,24 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 726 mm)

Gef. N 11,5%

Für Glucosazon berechnen sich 15,64% N, für das Osazon eines Disaccharids 10,77%.

#### *Methylierung von $\alpha$ - und $\beta$ -Crocetin mit Diazomethan.*

$\alpha$ -Crocetin wird, in Pyridinlösung oder in Chloroform suspendiert, durch eine ätherische Diazomethanlösung zu  $\gamma$ -Crocetin methyliert. Arbeitet man in Pyridinlösung, so beobachtet man anfangs bei Zugabe der ätherischen Diazomethanlösung sehr schwache Stickstoffentwicklung. Diazomethan wird so lange in kleinen Portionen, eventuell unter Kühlung, hinzugefügt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar und sicher ein Überschuss vorhanden ist. Der Äther wird dann abdestilliert, aus der Pyridinlösung das  $\gamma$ -Crocetin mit Wasser ausgefällt, abgenutscht, erst mit etwas salzsäurehaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser gewaschen und, nachdem es im Vakuum getrocknet, aus siedendem Eisessig oder aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Aus beiden Lösungsmitteln kommt es in prachtvollen, stark glänzenden, rotgelben Blättchen heraus. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher als der seinerzeit für das natürliche

$\gamma$ -Crocetin angegebene, nämlich 203—204°. Das natürliche  $\gamma$ -Crocetin lässt sich wahrscheinlich sehr schwer von den letzten Spuren  $\beta$ -Crocetin und geringen andern Verunreinigungen befreien und krystallisiert daher auch nicht so schön wie das synthetisch gewonnene. Behandelt man aber natürliches  $\gamma$ -Crocetin in Chloroformlösung mit Diazomethan und krystallisiert es einige Male um, so wird es dem synthetischen gleich.

Noch einfacher gestaltet sich die Methylierung des  $\alpha$ -Crocetins mit Diazomethan in Chloroformsuspension. Das bei 100° im Vakuum getrocknete und von Pyridin befreite, fein pulverisierte  $\alpha$ -Crocetin wird in Chloroform suspendiert, wobei man auf 1 g Crocetin ca. 100 cm<sup>3</sup> Chloroform verwendet; hernach gibt man ätherische Diazomethanlösung hinzu. Manchmal tritt sofort lebhaftere Reaktion ein, und man muss kühlen. In andern Fällen wiederum nimmt es geraume Zeit in Anspruch, ehe die Reaktion einsetzt. Einmal begonnen, verläuft sie dann recht lebhaft, so dass man das Diazomethan immer nur in kleinen Portionen hinzugeben muss. In dem Masse als die Methylierung fortschreitet, löst das  $\alpha$ -Crocetin sich allmählich auf.  $\gamma$ -Crocetin ist ja in Chloroform leicht löslich. Sollte aber eine kleine Menge trotzdem durch den zugesetzten Äther ausgefällt werden, so bringt man sie durch mehr Chloroform wieder in Lösung. Ist die Reaktion beendet, so wird zuerst der Äther abdestilliert, die Chloroformlösung durch ein Faltenfilter gegossen und dann das Chloroform soweit abdestilliert, dass auf ca. 1 g Crocetin noch ca. 15 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> kommen. Die Chloroformlösung wird dann langsam mit Alkohol versetzt, worauf alsbald das  $\gamma$ -Crocetin auskrystallisiert. Quantitativ verläuft die Methylierung aber nicht; es werden irgendwelche leicht lösliche Nebenprodukte gebildet, die nicht krystallisieren.

Die Methylierung des  $\beta$ -Crocetins in Chloroformsuspension verläuft ganz analog und führt zu demselben Reaktionsprodukt. Auch die Methylierung des bei der Crocetin Darstellung aus Safran ausfallenden Gemisches von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin wird in gleicher Weise vorgenommen.

Ehe wir über die Funktionen der Hydroxylgruppen im Crocetin Klarheit hatten, haben wir auch versucht,  $\beta$ -Crocetin-Natrium in wässriger Suspension mit Dimethylsulfat und Alkali zu methylieren. Da hierbei  $\beta$ -Crocetin wieder zurückgewonnen wurde, woran eventuell die Unlöslichkeit der Natriumverbindung schuld sein konnte, erhitzten wir das trockene Natriumsalz mit viel überschüssigem, reinem Dimethylsulfat und trockener Soda auf dem Wasserbad, bis sich mit Kongo-papier eben freie Schwefelsäure nachweisen liess. Nachdem das überschüssige Dimethylsulfat durch Wasser zersetzt war, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Farbstoff löste sich leicht in Chloroform und wurde durch Alkoholzusatz isoliert. Er erwies sich als reines  $\gamma$ -Crocetin; weitere Methoxylgruppen waren nicht eingetreten. Das spricht dafür,



dass keine alkoholischen Hydroxylgruppen im Farbstoff vorhanden sind.  $\gamma$ -Crocetin lässt sich auch nicht acetylieren. Auch eine Carbonylgruppe konnten wir nicht nachweisen.

#### *Verseifung von $\beta$ - und $\gamma$ -Crocetin.*

$\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin lassen sich leicht zu  $\alpha$ -Crocetin verseifen. Sie werden in 10-proz. alkoholischer Kalilauge suspendiert und eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Dann wird mit demselben Volumen Wasser verdünnt und noch eine halbe Stunde, aber ohne Rückfluss, erhitzt, bis die Hauptmenge des Alkohols vertrieben ist. Das teils gelöste, teils ausgefallene  $\alpha$ -Crocetin-Natrium wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Farbstoff abgenutscht, gewaschen, getrocknet und dann aus siedendem Pyridin umkrystallisiert. Er ist sofort rein.

#### *Oxydationsversuche.*

Nachdem jetzt die Konstitution der Crocetine in ihren hauptsächlichsten Grundzügen kargestellt ist, erscheint es leicht verständlich, dass durch Oxydation z. B. mit Kaliumpermanganat, selbst unter denkbar mildesten Bedingungen, keine irgendwie einheitlichen oder grösseren Bruchstücke gefasst werden konnten. In der Kälte nimmt die schwach alkalische Lösung des  $\alpha$ -Crocetins über 40 Atome Sauerstoff auf. Beim Ansäuern entwickelt sich reichlich Kohlendioxyd, und nur Spuren von flüssigen, Fettsäure-ähnlichen Produkten konnten isoliert werden. Oxydation des in Eisessig gelösten  $\gamma$ -Crocetins mit Chromsäure lieferte ein ähnliches Resultat, nur waren etwas mehr flüssige Säuren vorhanden. Doch gelang es auch hier bisher nicht, irgendwelche einheitlichen Produkte zu isolieren.

#### *Ozonabbau.*

Hierfür wurde das reine synthetische  $\gamma$ -Crocetin benutzt, und zwar zuerst in Chloroformlösung, dann, da bei der langen Einwirkung von Ozon auf Chloroform sich letzteres weitgehend zersetzt, in Tetrachlorkohlenstoff; aber selbst beim Arbeiten in Tetrachlorkohlenstoff war am Schluss der Reaktion freie Salzsäure vorhanden. 1 g  $\gamma$ -Crocetin, in 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel gelöst, wurde so lange ozonisiert, bis die Lösung vollkommen farblos geworden war. Hierzu sind 3—4 Stunden nötig. Bei einem zweiten Versuch wurde das Durchleiten von Ozon noch 1 Stunde nach dem Farbloswerden der Flüssigkeit fortgesetzt, aber ohne merkliche Änderung des Resultates. Es scheidet sich ein Teil des Ozonids als weisse Gallerte ab. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vertrieben und das Ozonid durch Erwärmen mit Wasser zersetzt. Der grösste Teil des Zersetzungsproduktes ist ein in Wasser unlösliches harziges Öl, das sich in organischen Lösungsmitteln teilweise leicht löst, ebenfalls in sehr verdünnter Essigsäure. Ein Versuch, die

Aldehyde durch gelinde Oxydation mit kalter Chromsäure in Säuren überzuführen und auf diese Weise eventuell einheitliche Körper zu fassen, führte nur wieder zu einem Gemisch flüssiger Säuren.

In einem andern Versuch arbeiteten wir auf die Isolierung der gebildeten Aldehyde hin. Die nach Zersetzung des Ozonids mit Wasser gewonnene wässrige Lösung wurde von den harzartigen unlöslichen Anteilen getrennt, zum Teil abdestilliert und im Destillat auf Formaldehyd geprüft, jedoch mit negativem Resultat. Der wasserschwerlösliche Anteil des Ozonisierungsproduktes löst sich zum grossen Teil in sehr verdünnter Essigsäure. Nach dem Abfiltrieren von ungelöstem Harz wurde dieser Teil mit p-Nitrophenyl-hydrazin und Natriumacetat behandelt, und zwar nach der von *Neuberg*<sup>1)</sup> für das Methylglyoxal beschriebenen Methode. Es scheidet sich alsbald in der Hitze ein rotviolettes Krystallpulver ab, von dem heiss abgenutscht wurde. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, lässt sich aber aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisieren und erwies sich als das Bis-p-Nitrophenyl-osazon des Glyoxals (Smp. 302—304°).

Methylglyoxal haben wir bisher nicht gefunden, doch müssen die Versuche mit mehr Material wiederholt werden. Aus der verdünnten alkoholisch-essigsäuren Mutterlauge des Glyoxal-osazons isolierten wir noch ein aus Alkohol schön krystallisierendes Produkt vom Smp. 210° bis 215°, über dessen Konstitution wir noch nichts Näheres aussagen können.

#### *Katalytische Hydrierung.*

2,05 g reines synthetisches  $\gamma$ -Crocin wurden in 400 cm<sup>3</sup> Eisessig heiss gelöst, beim Erkalten scheidet sich dann kein Farbstoff mehr aus. Nach Zusatz von 1 g Platin wurde in der Schüttelente hydriert. Die Aufnahme von Wasserstoff verläuft sehr gleichmässig (in unserm Fall ca. 200 cm<sup>3</sup> in der Stunde). Wird sie langsamer, so muss das Platin durch Luft reaktiviert werden. Die rotgelbe Farbe der Lösung ist auch nach Aufnahme von ca. 90% der theoretischen Menge Wasserstoff noch nicht merklich abgeblasst. Zum Schluss der Reaktion wird die Wasserstoffaufnahme etwas langsamer, gleichzeitig hellt sich die Lösung zusehends auf, und wenn sie so gut wie farblos geworden ist, ist auch die Absorption von Wasserstoff beendet. 2,05 g  $\gamma$ -Crocin absorbierten 925 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (auf 0° und 760 mm berechnet); 8 Mol H<sub>2</sub> würden 920 cm<sup>3</sup> entsprechen.

Nach beendigter Reaktion wird vom Platin abfiltriert, die Eisessiglösung in einen grossen Scheidetrichter gebracht und mit ca. 500 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Die entstehende milchige Trübung wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrere Male mit frischem Wasser zur Entfernung der Hauptmenge

<sup>1)</sup> B. 41, 962 (1908).

Essigsäure durchgeschüttelt und schliesslich noch mit Bicarbonatlösung, bis der Äther nicht mehr sauer reagiert. Die ätherische Lösung trockneten wir mit Calciumchlorid und destillierten den Äther ab. Es hinterbleibt ein schwach gelbliches, fast geruchloses Öl, das im Hochvakuum bei 198—200° übergeht. Es ist optisch inaktiv.

0,00930 g Subst. gaben 0,02414 g CO<sub>2</sub> und 0,008915 g H<sub>2</sub>O  
 0,009355 g Subst. gaben 0,02440 g CO<sub>2</sub> und 0,009245 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 70,86 H 10,97%  
 Gef. „ 70,80; 71,13 „ 10,65; 10,86%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## Über die Bindungsfähigkeit des Amin- und Pyridingarns für saure Stoffe

von P. Karrer und S. C. Kwong.

(30. III. 28.)

Im Amin- und Pyridingarn, welche der eine von uns zusammen mit *W. Wehrli* vor zwei Jahren<sup>1)</sup> beschrieben hat und deren bemerkenswerteste Eigenschaft die Anfärbbarkeit durch saure Farbstoffe ist, liegt ein für das Studium von Färbprozessen geeignetes Material vor. Kürzlich wurde auch nachgewiesen, dass diese amidierten Garne im Gegensatz zu allen natürlichen Textilfasern, in Wasser positive Aufladung zeigen<sup>2)</sup>.

Wir haben jetzt untersucht, in welchen relativen Mengen verschiedene Säuren und saure Farbstoffe durch amidierte und pyridinierte Baumwolle fixiert werden. Bei Eintritt von Salzbildung zwischen Amingarn und Säure stand zu erwarten, dass von den verschiedenen Säuren äquivalente Gewichtsmengen gebunden würden.

Diese Beziehung ist bei der Wechselwirkung zwischen Amingarn (nicht pyridiniertem Garn!) und einfachen anorganischen und organischen Säuren in hohem Mass erfüllt: die gleiche Menge amidierte Cellulose bindet von Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Phosphorsäure und p-Toluolsulfosäure ziemlich genau äquivalente Gewichte, wie dies folgende Zusammenstellung erkennen lässt:

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 591 (1926).

<sup>2)</sup> Helv. **11**, 221 (1928).

	100 g amidiertes Garn mit einem N-Gehalt von 0,71% binden:		Gebundene Säure ausgedrückt in Gramm-äquivalenten:	
	I. Versuch:	II. Versuch:	I. Versuch:	II. Versuch:
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,777 g	3,203 g	0,056	0,065
HCl	1,832 g	1,989 g	0,050	0,054
HClO <sub>4</sub>	4,763 g	5,221 g	0,047	0,051
HCOOH	2,150 g	2,108 g	0,046	0,045
CH <sub>3</sub> COOH	2,205 g	2,450 g	0,036	0,041
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	2,780 g	3,429 g	0,043 <sup>1)</sup>	0,051 <sup>1)</sup>
CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · SO <sub>3</sub> H	9,333 g	7,970 g	0,054	0,046

Von diesen beiden Versuchsreihen ist die erste durch Einlegen des Amingarns in 0,1-n. Säure, die zweite durch Einlegen des Garns in 0,5-n. Säurelösungen gewonnen worden.

Die praktische Ausführung gestaltet sich derart, dass man eine genau gewogene Menge Amingarn (ca. 1,5–2 g) in die betreffende Säurelösung bei Zimmertemperatur während 5 Stunden einlegt, hierauf einen aliquoten Teil der Flüssigkeit herauspipettiert und titriert. Die Differenz im Säuregehalt der Flüssigkeit vor und nach der Reaktion entspricht der gebundenen Säuremenge.

Zu den oben aufgeführten Versuchen diente ein Amingarn mit einem Stickstoffgehalt von 0,71%; dies entspricht ca. 0,050 Gramm-äquivalenten N. Wie die Tabelle I erkennen lässt, betragen auch die von diesem Amingarn gebundenen Säuremengen durchschnittlich ca. 0,050 Gramm-äquivalente, so dass hier zwischen Stickstoffgehalt der Faser und gebundenen Säuremengen das stöchiometrische Verhältnis besteht, welches bei einem Salzbildungsprozess zu erwarten ist.

Da man es in der Hand hat, Amingarne von verschiedenem Stickstoffgehalt herzustellen, so lässt sich an verschieden weit amidierten Fasern prüfen, ob einer Abnahme des Stickstoffgehaltes auch ein Sinken des Bindungsvermögens für Säuren parallel geht. Dies trifft, wie Tabelle II zu entnehmen ist, zu:

	100 g Amingarn mit 0,21% N. (= 0,015 Gramm-äquivalente N) binden:		Gebundene Säure ausgedrückt in Äquivalentgewichten:	
	I. Versuch <sup>2)</sup>	II. Versuch <sup>2)</sup>	I. Versuch	II. Versuch
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7962 g	0,7688 g	0,016	0,015
HCl	0,5825 g	0,5391 g	0,015	0,014
HClO <sub>4</sub>	1,557 g	1,905 g	0,015	0,018
HCOOH	0,968 g	0,863 g	0,021	0,018
CH <sub>3</sub> COOH	1,099 g	1,189 g	0,018	0,019
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3)</sup>	1,269 g	1,440 g	0,019 <sup>3)</sup>	0,022 <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Phosphorsäure als zweibasisch gegenüber Amingarn in Rechnung gestellt.

<sup>2)</sup> Erste Versuchsreihe in 0,1-n. Säurelösungen, zweite in 0,5-n. Säurelösungen ausgeführt.

<sup>3)</sup> Phosphorsäure als zweibasisch gegenüber Amingarn in Rechnung gestellt.

Die Gesamtheit dieser Versuche scheint uns zu beweisen, dass die Aufnahme einfacher Säuren durch Amingarn ein reiner Salzbildungsprozess ist.

Verwickelter werden die Verhältnisse, sobald man statt einfacher Säuren, komplizierter gebaute und höher molekulare saure Farbstoffe auf Amingarn einwirken lässt. Einmal deshalb, weil bei Farbstoffen mit zwei sauren Gruppen ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ) nicht zu übersehen ist, ob sie sich gegenüber dem Amingarn zwei- oder einbasisch verhalten; dann aber ferner deswegen, weil einzelne solcher Farbstoffe trotz ihres sauren Charakters nur spurenweise auf Amingarn aufziehen.

So wurden gebunden:

	Mol Gew.	Von 100 g Amingarn (N=0,71%)				Gebundener Farbstoff, ausgedrückt in Äquivalentgewichten	
		I. Versuch	Normali- tät der Farbstoff- lösung	II. Versuch	Normali- tät der Farbstoff- lösung	I. Versuch	II. Versuch
Metanilgelb	353	5,027 g	1/20			0,014	
Orange I	328	7,837 g	1/80	8,322	1/80	0,024	0,025
Lanafuchsin <sup>1)</sup>	465	8,844 g	1/20	9,487	1/20	0,038 <sup>1)</sup>	0,040 <sup>1)</sup>
Tartrazin <sup>1)</sup>	468	6,559 g	1/40			0,037 <sup>1)</sup>	
Xylenblau <sup>1)</sup>	562	20,172 g	1/20	20,340	1/20	0,071 <sup>1)</sup>	0,072 <sup>1)</sup>

Naphtolgelb S wird von Amingarn überhaupt nur in äusserst geringer Menge fixiert.

Zur Bestimmung der aufgenommenen Farbstoffmengen wurden die Farbstofflösungen vor und nach der Ausfärbung in Kohlendioxidatmosphäre bei Siedetemperatur mit überschüssiger Titan(III)chloridlösung reduziert und das unverbrauchte Titan(III)chlorid mit Alaunlösung unter Anwendung von Kaliumrhodanid zurücktitriert.

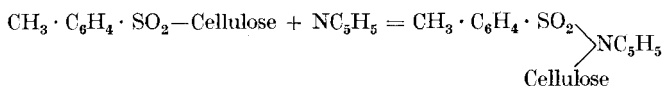
Aus diesen Messungen geht hervor, dass die Bindung solch kompliziert gebauter Molekel an amidierter Cellulose nicht nach streng stöchiometrischen Proportionen erfolgt; das mag seinen Grund einmal darin haben, dass einzelne der Amingarnfarbstoffsalze leicht dissoziieren und daher die Aufnahme des Farbstoffes eine unvollständige bleibt; in anderen Fällen können sich neben der Salzbildung noch Adsorptionsvorgänge abspielen, die zu einer über die stöchiometrische Proportion erhöhte Farbstoffaufnahme führen. Die Versuche geben einen Begriff von der Kompliziertheit der Phänomene, die bei Anfärbungen ganz allgemein zu erwarten sind.

Das Verhalten der pyridinierten Cellulose zu sauren Substanzen weicht nicht unwesentlich von demjenigen des mit Ammoniak amidierten Garns ab. Schon in der ersten Mitteilung über Amingarn<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Lanafuchsin, Tartrazin und Xylenblau V. S. als zweibasisch gegenüber Amingarn in Rechnung gestellt.

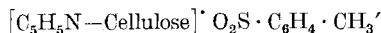
<sup>2)</sup> Helv. **9**, 591 (1926).

war die Ansicht ausgesprochen worden, die Pyridinierung der mit Toluolsulfosäure veresterten Baumwolle gehe so vor sich, dass sich der Cellulose-toluolsulfo-ester an Pyridin anlagere:

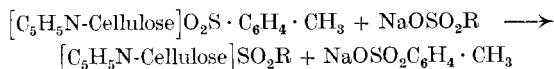


Unklarheit bestand damals noch bezüglich der Tatsache, dass sich während des Erhitzens des Immungarns mit Pyridin der Gehalt des Garns an Toluolsulfo-estergruppen verringert. Die Ursache dieser Erscheinung liegt, wie wir jetzt bemerkt haben, darin, dass stärker toluolsulfurierte Celluloseanteile durch das Pyridin herausgelöst werden. Man kann sie aus der Pyridinlösung durch Äther fällen; sie stellen getrocknet ein bräunliches Pulver dar, das auch in Eisessig löslich ist. Ein derartiges Präparat (aus Immungarn Sandoz mit Pyridin extrahiert) besass einen Gehalt von 6,9% Schwefel und 1,6% Stickstoff.

Während, wie wir oben gesehen haben, die amidierete Baumwolle pro Aminogruppe genau 1 Mol der einfachen Säuren bindet, vermindert das Pyridingarn in verdünnten, wässrigen Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Phosphorsäure die freie Säuremenge nicht. Dieser höchst charakteristische Unterschied ist leicht verständlich, wenn man der pyridinierten Cellulose die vorerwähnte Formulierung eines Pyridiniumsalzes erteilt:



Denn als schwer lösliches quartäres Salz wird die Verbindung mit verdünnten, einfachen Säuren im allgemeinen nur teilweise, bis zu einem Gleichgewichtszustand in Reaktion treten und die Acidität kann dabei, da es sich lediglich um Austausch der Säureionen handelt, keine Änderung erfahren. Bringt man aber auf Pyridingarn hochmolekulare Säuren oder deren Salze zur Einwirkung, so tritt weitgehender Austausch der negativen Säureionen ein, weil dann noch unlöslichere, höhermolekulare Salze gebildet werden:



Reaktionen der letzteren Art sind die zwischen Pyridingarn und Farbstoffen sich abspielenden. Wir werden nicht erwarten dürfen, dass sie stets in dem einfachen Verhältnis: 1 Mol Cellulose-pyridin-sulfoester zu 1 Mol Farbstoff vor sich gehen; denn es muss von der Natur des Farbstoffes abhängen, ob der Ionenaustausch ein völliger oder partieller ist. Ausserdem können natürlich auch hier Adsorptionserscheinungen u. dergl. als Sekundärprozesse hinzutreten.

Die folgende Tabelle lässt dementsprechend auch erkennen, dass von den untersuchten Farbstoffen im allgemeinen nicht genau äquivalente Gewichtsmengen vom Pyridingarn fixiert wurden:

	Mol.-Gew.	100 g Pyridingarn (N = 0,4%) binden:				Gebundener Farbstoff ausgedrückt in Äquivalentgewichten	
		I. Versuch	Normalität der Farbstoff-Lösungen	II. Versuch	Normalität der Farbstoff-Lösungen	I. Versuch	II. Versuch
Metanilgelb	353	8,681 g	1/20	6,526	1/20	0,024	0,018
Orange I	328	6,598 g	1/80	9,713 g	1/20	0,020	0,029
Lanafuchsin <sup>1)</sup>	465	8,040 g	1/20	7,569 g	1/20	0,034 <sup>1)</sup>	0,032 <sup>1)</sup>
Tartrazin <sup>1)</sup>	468	3,970 g	1/40			0,021 <sup>1)</sup>	
Xylenblau <sup>1)</sup>	562	14,412 g	1/20	13,224 g	1/20	0,051 <sup>1)</sup>	0,047 <sup>1)</sup>

Wenn wir aus den vorbeschriebenen Beobachtungen eine Schlussfolgerung betreffs der Färbevorgänge an Wolle und Seide ziehen wollen, so kann diese nur so lauten, dass grösste Vorsicht und Zurückhaltung in deren Deutung angebracht erscheint; Regeln, die man beim Aufziehen einfacher Stoffe auf die Textilfasern beobachtet, können ihre Gültigkeit verlieren, wenn man zu komplizierter gebauten Farbstoffen übergeht. Zeigen schon Amin- und Pyridingarn, die in bezug auf ihre salzbildenden Gruppen sehr einfach und durchsichtig gebaut sind, beim Aufziehen saurer Verbindungen so verschiedenartige Erscheinungen, wieviel schwerer muss es dann sein, für die Färbevorgänge an den konstitutionell völlig unbekanntem Wolle- und Seidefasern richtige Deutungen zu geben. Gewiss wird man hier nicht mit einer für alle Fälle passenden Erklärung auskommen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Zur Erkenntnis der Skleroproteine <sup>2)</sup>

von R. O. Herzog.

(2. III. 28.)

Bestimmt man die mittlere Grösse des kinetischen Teilchens einer wässrigen Eiweisslösung, so findet man meist „Molekulargewichts“-Werte ( $M$ )<sup>3)</sup> — d. i. das mittlere Gewicht des kinetischen Teilchens

<sup>1)</sup> Lanafuchsin, Tartrazin und Xylenblau V.S. als zweibasisch gegenüber Amingarn in Rechnung gestellt.

<sup>2)</sup> Vortrag, gehalten auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg am 25. Februar 1928, und veröffentlicht auf den Beschluss des Redaktions-Komitees.

<sup>3)</sup> Der Molekelbegriff ist hier in dem unscharf definierten Sinne verwendet, wie er im gewöhnlichen chemischen Sprachgebrauch zumeist benützt wird; hierauf sollen die oben gesetzten Anführungszeichen hindeuten. Seine allgemeine Diskussion, auch nach geometrischer Seite, findet man bei R. O. Herzog und K. Weissenberg, Koll. Z. **37**, 23 (1925).

bezogen auf  $0 = 16$  — von der Grössenordnung  $10^4$ — $10^5$ . Zur Zeit dürfte die genaueste Methode zur Ermittlung die von *The Svedberg* angegebene mittels Ultrazentrifuge sein; z. B. finden *The Svedberg* und *J. R. Nichols*<sup>1)</sup> für Eialbumin

$$M = 34,500 \pm 1000.$$

Dieser Wert stimmt vorzüglich mit dem von *S. P. L. Sørensen* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> ermittelten  $\sim 34000$ . *Edwin J. Cohn*<sup>3)</sup> hat aus der relativen Menge einiger Aminosäuren und des Schwefels, sowie aus dem maximalen Säurebindungsvermögen etwa den gleichen Wert erschlossen. Die allgemein angenommene Vorstellung geht dahin, dass jedes kinetische Teilchen eine Molekel darstellt, die aus peptidartig verketteten Aminosäuren besteht, dass das kinetische Teilchen also der chemischen Molekel entspricht.

Die Röntgenuntersuchung der natürlichen eiweissartigen Fasern, direkt oder nach Dehnung, hat zu dem Ergebnis geführt, dass sie aus submikroskopischen Kryställchen bestehen, die einen erheblichen Anteil der Substanz bilden. Wir bezeichnen diese krystallisierten Anteile in dieser Mitteilung als Skleroproteine.

Die Ausmessung des Röntgendiagramms zeigt, dass die krystallographische Elementarzelle der Skleroproteine relativ klein ist. Sie weist auf  $M$ -Werte von einigen Hunderten bis höchstens Tausendern, nicht aber auf so grosse Zahlen hin, wie oben erwähnt<sup>4)</sup>.

In Gemeinschaft von *W. Jancke* sind die Ergebnisse von *R. Brill*<sup>5)</sup> an Seidenfibroin durch neuere Aufnahmen überprüft worden, wobei neue Interferenzen gefunden wurden, die die *Brill*'schen Angaben wesentlich stützen.

Auch die Röntgenuntersuchung des Kollagens konnte gemeinschaftlich mit *W. Jancke* mit demselben Erfolg fortgesetzt werden.

Die nachstehende Tabelle gibt die Identitätsperioden solcher Skleroproteine in der Faserachse wieder, die sich allein direkt ermitteln lassen.

Tabelle

	Identitätsperiode in der Faserachse	Volumen der krystallogr. Zelle	n. M
Seidenfibroin . .	6,96 Å. E.	675 Å. E. <sup>-3</sup>	600 (s = 1,46)
Kollagen . . . .	20,08 Å. E.	11000 Å. E. <sup>-3</sup>	8700 (s = 1,3)
Muskelfasersub- stanz . . . . .	$\sim 21$ Å. E.	$\sim 9300$ Å. E. <sup>-3</sup>	$\sim 7300$ (s = 1,3)

<sup>1)</sup> Am. Soc. **48**, 3081 (1926).

<sup>2)</sup> C. r. trav. Lab. Carlsberg, **12**, 164 (1915—17).

<sup>3)</sup> Phys. Rev. **5**, 350 (1925) (s. S. 359).

<sup>4)</sup> In der Zelle muss der Komplex  $n$  mal enthalten sein, der das chem. Individuum umfasst, also die „Molekel“  $M$  ( $n$  kann gleich 1 oder einer ganzen Zahl sein, die in gewissen Grenzen durch das Krystallsystem bedingt ist).

<sup>5)</sup> A. **434**, 204 ff. (1923).



Aus dem Volumen der kristallographischen Zelle *V*, 2. Spalte — bei der Muskelfaser wurde sie in erster Annäherung würfelförmig angenommen — ergibt sich mit Hilfe der Formel

$$V = N \cdot n \cdot \frac{M}{s},$$

in der *s* die Dichte des Körpers, *N* die Zahl der Molekeln in der Grammolekel =  $6,1 \cdot 10^{23}$  und *n* eine ganze Zahl (s. oben) bedeutet, *n*. *M*, das in der 3. Spalte eingetragen ist. Nun ist es recht unwahrscheinlich, dass

$$n = 1$$

zu setzen ist; man darf eher annehmen, dass für *n* 2 oder 4 oder eine grössere Zahl einzusetzen ist. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass die Identitätsperioden ausser in der Faserachse grösser sind, als auf Grund der berechneten quadratischen Form angenommen wurde. Ebenso könnten bei der Muskelfaser die beiden anderen Identitätsperioden grösser sein als die in der Faserachse. Wenn man diese Momente gegeneinander abwägt, wird man wohl annehmen dürfen, dass die maximalen „Molekulargewichte“ von dem Produkt *n*. *M* nicht sehr weit entfernt sein dürften.

Diese bei den Skleroproteinen erhaltenen Ergebnisse sind also offenbar verschieden von den oben mitgeteilten Ermittlungen an Albuminen. Dies legt die Vermutung nahe, dass den Skleroproteinen ein anderer Aufbau als den eigentlichen Proteinen (Albuminen) zukommen könnte.

Hierzu kommt Folgendes. Die Hydrolyse des Seidenfibroins, wie sie *E. Fischer* und seine Mitarbeiter, sowie andere Forscher durchgeführt haben<sup>1)</sup>, hat eine recht verschiedene quantitative Beteiligung der einzelnen Aminosäuren bei den Seiden verschiedener Spinner ergeben. Dagegen erwiesen sich die Röntgendiagramme von 9 verschiedenen Seiden<sup>2)</sup> und des Spinnenfadens der Madagaskarspinne<sup>3)</sup> als miteinander identisch.

Dieselben Verhältnisse fanden sich bei Kollagen. Es wurden von 7 Kollagentypen verschiedensten Ursprungs dieselben Röntgenbilder erhalten und das gleiche Interferenzbild zeigt das Elastin<sup>4)</sup>, das aus histologischen, mikrochemischen (*van Gieson*'sches Reagenz) und chemischen Gründen von den Physiologen bisher als eine vom Kollagen verschiedene Substanz angesehen worden ist.

Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, dass die beiden Körper, Seidenfibroin und Kollagen, je ein Gemisch aus (vermutlich) einer kristallisierten und mehreren amorphen Verbindungen darstellen

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *R. A. H. Plimmer*, Chem. Konstitut. d. Eiweisskörper., S. 57 (1914).

<sup>2)</sup> *R. Brill*, A. **434**, 204 (1923).

<sup>3)</sup> *R. O. Herzog* und *W. Jancke*, Z. physiol. Ch. **164**, 306 (1927).

<sup>4)</sup> *R. O. Herzog* und *H. W. Gonell*, B. **58**, 2228 (1925).

(wobei natürlich nur die erstere im Röntgendiagramm in Erscheinung tritt); die Menge und wohl auch die Art der Beimengungen variiert nach Herkunft. Ähnlich scheinen die Verhältnisse beim Muskel zu liegen<sup>1)</sup>.

Wir haben zunächst versucht, die Verhältnisse beim Seidenfibroin auf chemischem Wege etwas aufzuhellen. Gemeinsam mit *M. Kobel*<sup>2)</sup> wurde Seidenfibroin auf verschiedene Weise vorgereinigt. Am besten geschah dies durch Auflösen in Resorcin (30 Min. auf 120° C erwärmt), Wiederausfällen mit Äther und wiederholtes Extrahieren dieses Produkts mit Kresol. Welcher Art die Verknüpfung ist, die durch die Behandlung mit Resorcin gelöst wird, bleibt zunächst ungeklärt<sup>3)</sup>. Der in Kresol unlösliche Anteil zeigte denselben Stickstoffgehalt wie das Seidenfibroin und ergab bei der Molekulargewichtsbestimmung in Resorcin Werte von ~ 320.

Um die naheliegenden Einwände gegen die Resultate dieser Gefrierpunktsbestimmungen zu prüfen, wurden neuerlich in Gemeinschaft mit *H. Cohn* Diffusionsbestimmungen mit den gleichen Präparaten angestellt.

Die Auflösungen in m-Kresol, die gegen das Lösungsmittel diffundierten, ergaben nun eine Verteilung der Art, dass der Gehalt der unteren Schichten im Diffusionsapparat gegenüber dem Gehalt in den oberen Schichten ein — nach der Diffusionsformel berechnet — höheres Molekulargewicht aufwies, und zwar insbesondere nach kurzer Diffusionszeit, während nach längerer Zeit die Werte sich allmählich ausgleichen. *Dieser Einfluss der Zeit auf den Dispersionsgrad (bezw. die Koagulation) ist offenbar bei Molekulargewichtsbestimmungen von Kolloiden sehr häufig übersehen worden.*

Fraktioniert man, indem man die unteren und oberen Schichten einer Versuchsreihe nach einiger Zeit trennt und jede für sich neuerlich der Diffusion gegen das Lösungsmittel aussetzt, so erhält man in den Versuchen mit unteren Schichten höhere, mit den oberen kleinere Molekulargewichte (358 und 201). Nimmt man unter Berücksichtigung der relativen Mengen die Mittel aus diesen Zahlen, so kommt man zu Molekulargewichtswerten, die denen mit *Kobel* erhaltenen recht gut entsprechen.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also, dass sich das durch Behandlung von Seidenfibroin mittels Resorcin erhaltene Präparat in m-Kresol zu einer polydispersen Lösung vom mittleren Molekulargewicht von etwa 320 löst.

<sup>1)</sup> Untersucht wurden der Schliessmuskel von *Anadonta*, der Wadenmuskel des Frosches, der Augenmuskel und der Herzmuskel des Rindes.

<sup>2)</sup> *Z. physiol. Ch.* **134**, 296 (1924).

<sup>3)</sup> Über die Einwirkung von Wärme auf Peptide s. *Z. physiol. Ch.* **134**, 290 (1924). Es scheinen manche Argumente für die kettenförmige Anordnung der Bausteine zu sprechen, wobei die Verknüpfung nicht durch Hauptvalenzen zu erfolgen brauchte.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit demselben Präparat in einem Gemisch Resorcin-Wasser (1:1) angestellt. Diese Lösung kann als homodispers angesehen werden. Das ermittelte Molekulargewicht ist in vorzüglicher Übereinstimmung mit den älteren und den oben angegebenen Versuchen im Mittel 324.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse:

M. G. in Resorcin Gefrierpunktsbest.	Diffus. in <i>m</i> -Kresol fraktioniert	Diffus. in Resorcin- Wasser 1:1
i. M. 328	i. M. 310	i. M. 324

Durch diese Versuche sind also unsere früheren Versuche durchaus bestätigt worden. Wir sind damit beschäftigt, die chemische Natur der untersuchten Substanz eingehender zu untersuchen.

*H. Cohn* hat auch Diffusionsversuche mit Kollagen angestellt, das mit Hilfe einer kleinen geeigneten Mühle in *m*-Kresol vollkommen dispergiert worden war. Die Lösung war stark polydispers, die unterste Schicht zeigte ein sehr viel geringeres Diffusionsvermögen als die höheren; mit der Zeit nahm das Diffusionsvermögen zu. Versucht man aus den Diffusionskoeffizienten dieser untersten Schichten das „Molekulargewicht“ zu berechnen, so erhält man Werte von 2600 bis 2000. (Ähnliche Verhältnisse fanden sich bei Gelatine — die freilich ein kompliziertes Gemisch von verschiedenen Verbindungen darstellt — in gleichen Lösungsmitteln; hier entsprach nach 37 Tagen das Diffusionsvermögen der untersten Schicht einem Molekulargewicht von etwa 2100, während nach einer Diffusionszeit von 3 Monaten nur ein Drittel dieses Wertes gefunden wurde.)<sup>1)</sup>

Wir sind damit beschäftigt, die Natur der mittels Resorcin erhaltenen Produkte auf chemischem Wege näher zu untersuchen.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

---

<sup>1)</sup> So hohe Werte, wie sie *E. J. Cohn* und *J. B. Conant* (*Z. physiol. Ch.* **159**, 93 [1926]) für M gefunden haben, erhielten wir nie. Mit unseren eigenen Gefrierpunktsversuchen an Gelatine (*Z. physiol. Ch.* **169**, 305 (1927)) steht das Ergebnis der Diffusionsversuche im Einklang.

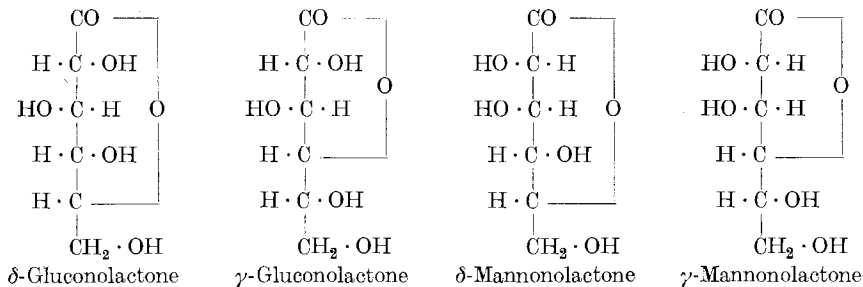
## The structure of carbohydrates <sup>1)</sup>

by Walter Norman Haworth.

(2. IV. 28.)

The selection by *Tollens* and *Fischer* of the five-atom ring structure for glucose and its glucosides was founded upon the analogy of the five-atom ring structure of lactones. Sugars easily pass by bromine oxidation into hexonic acids and there-after by ring closure into lactones, such as  $\gamma$ -gluconolactone and  $\gamma$ -mannonolactone. These lactones are well-defined crystalline products and are easily obtained from the corresponding sugars. *Hudson*<sup>2)</sup> reviewed the properties of no fewer than 24 such lactones, and reached the view that such lactones were constituted as five-atom ring compounds. In 1914 *J. U. Nef*<sup>3)</sup> isolated two new lactones related to glucose and mannose and formulated these as  $\beta$ -lactones having a four-atom ring structure.

It seemed unsatisfactory that the basis of the structural formulation of sugars should remain one of mere analogy, and the work of the Birmingham school of chemistry has in the past few years been directed to the study of lactone structure. It has been shown that the two new lactones isolated by *Nef* are not  $\beta$ -lactones, but should be formulated as  $\delta$ -gluconolactone and  $\delta$ -mannonolactone<sup>4)</sup>, having the structure of six-atom rings. We therefore have two pairs of lactones derived from glucose and mannose.



It was clearly necessary to decide which of these two alternatives represented the ring structure in the parent sugars. The difficulty arises, however, that if the study is confined to unsubstituted lactones, these can pass by isomeric change into each other. When the hydroxyl

<sup>1)</sup> A lecture delivered at the University of Neuchâtel on February 25th, 1928 on the occasion of the half-yearly meeting of the Swiss Chemical Society; published by decision of the Publication Committee.

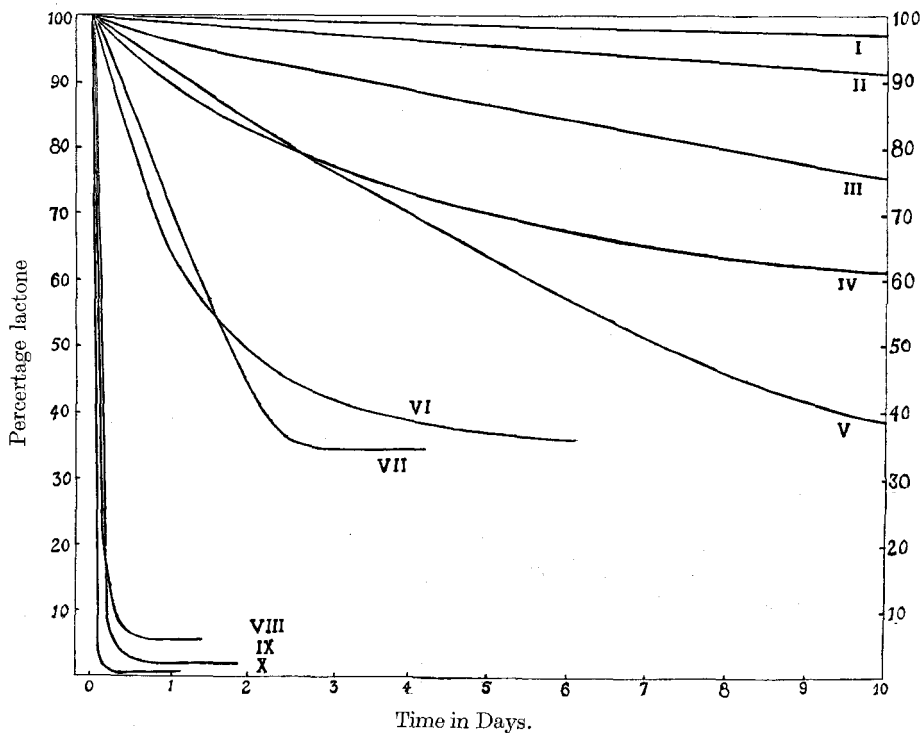
<sup>2)</sup> *Am. Soc.* **32**, 338 (1910).

<sup>3)</sup> *A.* **403**, 204 (1914).

<sup>4)</sup> *Haworth and Nicholson, Soc.* **1926**, 1899.

groups of a sugar are protected by methyl residues, a series of well defined methylated sugars is made available. Each of these methylated aldoses changes by oxidation with bromine water into the related monobasic acid, and then by desiccation into the lactone. Thus two series of methylated lactones become available, and these have been studied (a) by determining the comparative rates of hydrolysis in water to the related acid, and (b) by direct oxidation and degradation to simpler products.

The curve showing the rate of hydrolysis<sup>1)</sup> of lactones is given below for ten selected cases.

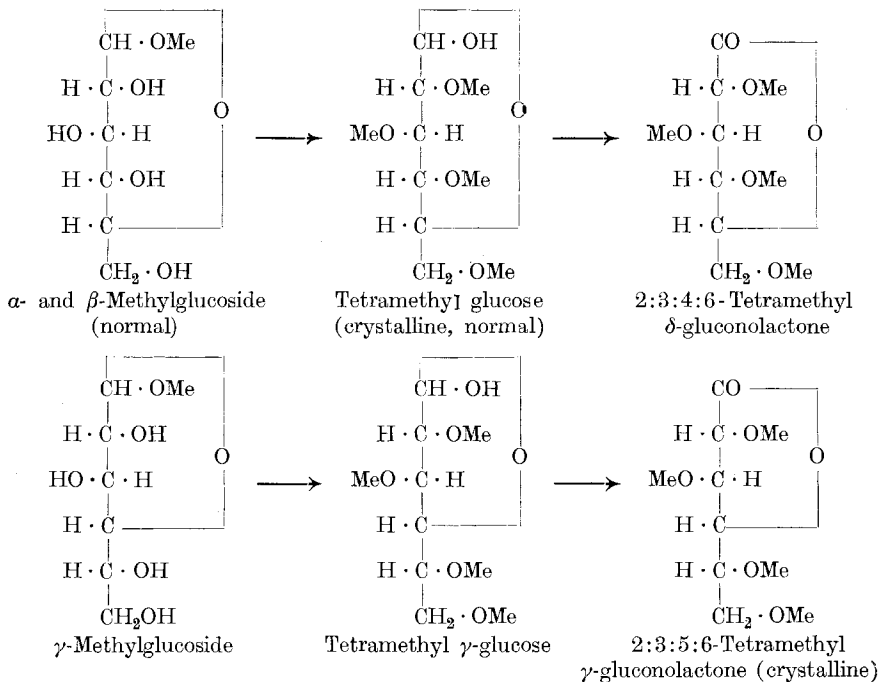


Curves (I) to (V) indicate a slow rate of change and the curves (VI) to (X) a much more rapid change. The former series illustrate the cases of  $\gamma$ -lactones (five-atom rings) and the latter series the  $\delta$ -lactones (six-atom rings). The individual curves (V) and (X) are the  $\gamma$ - and  $\delta$ -glucono-lactones and Nos. (I) and (VI) the tetramethyl-  $\gamma$ - and  $\delta$ -mannono-lactones respectively. Other curves represent the galactono-, xylono-, and arabono-lactones. It was possible to differentiate between the

<sup>1)</sup> *Drew, Goodyear and Haworth, Soc. 1927, 1237; Haworth and Porter, Soc. 1928, 611.*

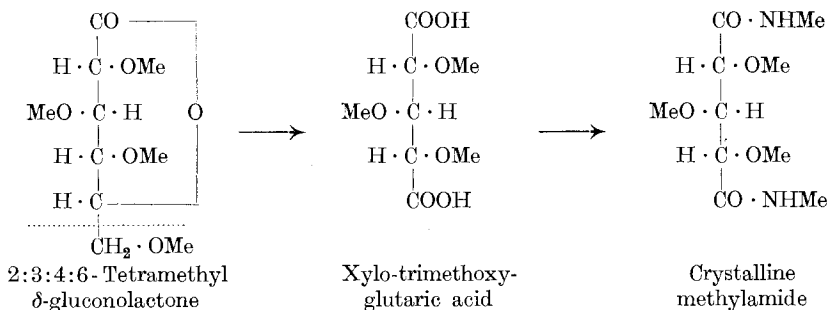
two types of rings in lactones and therefore to derive the ring structure<sup>1)</sup> of the methylated sugars which were obtainable from their glucosides.

The ascertained results are illustrated in the case of glucose by the following formulae:

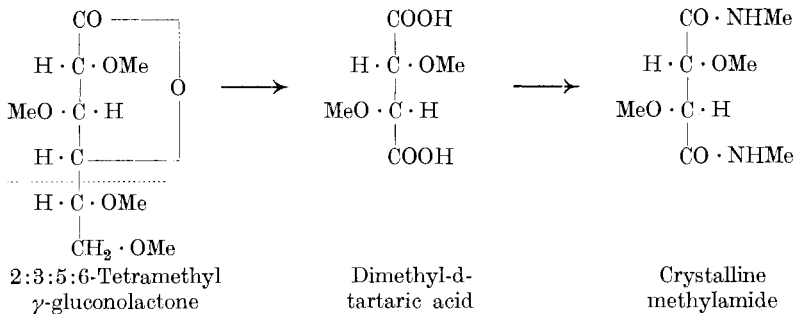


Whilst the  $\delta$ -lactone is not crystalline it gives a crystalline phenylhydrazide.

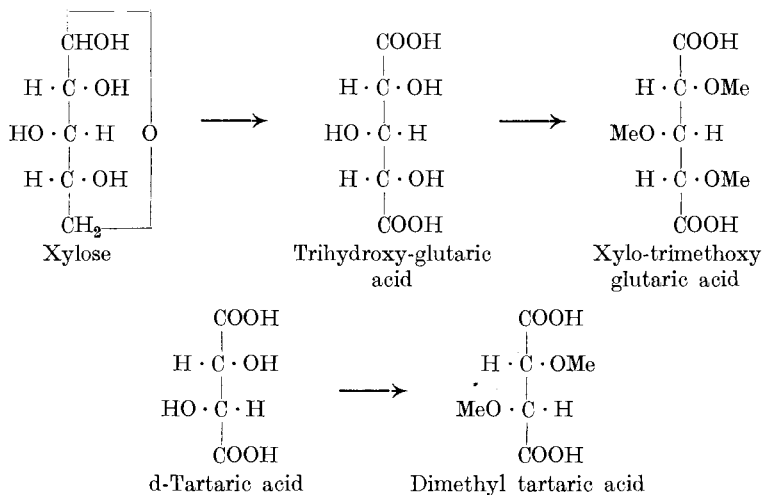
Adopting now the method (b), depending on oxidation with nitric acid, each of these lactones was degraded in the following way to simple dibasic acids.



<sup>1)</sup> Haworth, Hirst and Miller, Soc. **1927**, 2436; Goodyear and Haworth, Soc. **1927**, 3136; Haworth, Hirst and Jones, Soc. **1927**, 2428.



The crystalline methylamides of these acids were compared directly with specimens obtained, (1) by oxidising xylose to trihydroxy-glutaric acid, followed by methylation and conversion to the methylamide; and (2) by methylation of ordinary d-tartaric acid and conversion of this product to the methylamide.

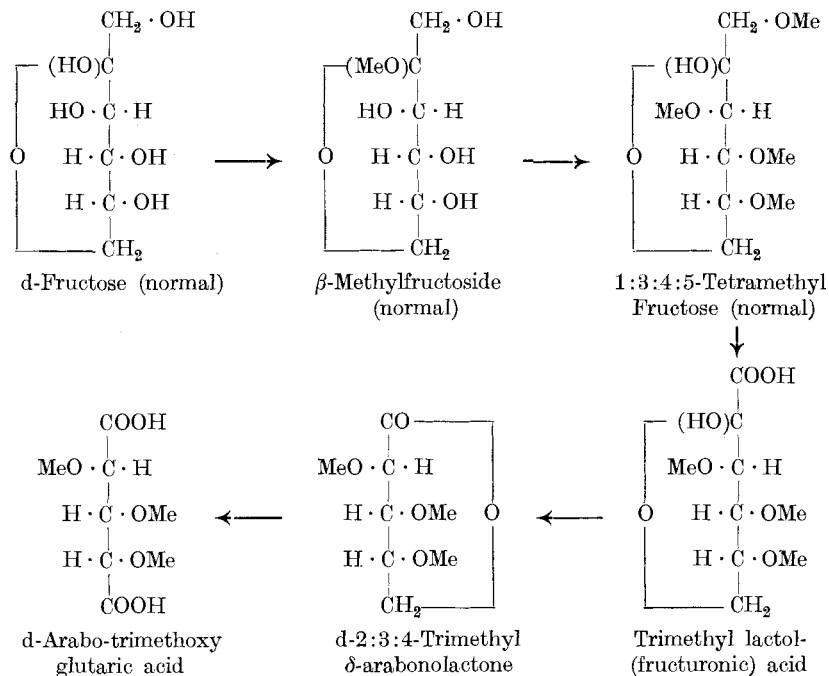


The results furnished by a combination of methods (a) and (b) seem to leave no room for doubt that the crystalline  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylglucosides (*Fischer*) must now be represented by six-atom ring formulae, and that the  $\gamma$ -methylglucoside discovered by *Fischer* in 1914 has a five-atom ring structure.

These experimental methods have been extended to include all the common aldoses namely, galactose, mannose, xylose, arabinose, and also, by a slight modification of method, identical conclusions have been reached in regard to the structure of the representative ketose, fructose. The crystalline  $\beta$ -methylfructoside which is normally related to crystalline fructose undergoes, on methylation<sup>1</sup>, conversion to a

<sup>1</sup>) *Hudson*, Am. Soc. **38**, 1216 (1916); *Miss E. S. Steele*, Soc. **1918**, 257.

tetramethyl methylfructoside, which gives a crystalline tetramethyl fructose. Oxidation of the latter in two stages<sup>1)</sup>, first with nitric acid and then oxidation of this product with acid permanganate, leads to a crystalline trimethyl  $\delta$ -arabonolactone which is converted to a trimethoxy glutaric acid by the agency of nitric acid according to the following scheme:



The five-atom ring structure of  $\gamma$ -fructose derivatives will be discussed later when we come to sucrose.

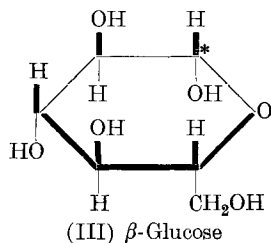
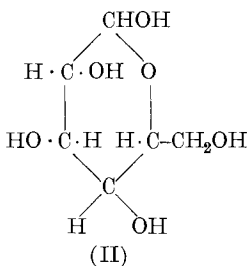
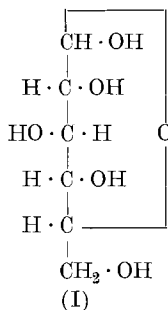
The experimental results point to the conclusion that the structural form of glucose which occurs combined, either in  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylglucosides or in those disaccharides containing glucose residues, is the six-atom ring type of glucose, the formula for which is represented by (I).

A model constructed on this basis shows that the formula is accurately represented by a hexagon ring, which may be written as formula (II). It will be shown that this hexagon formula introduces many simplifications into the study of sugars. The configuration of the groups is, however, more easily seen by writing this in perspective as in formula (III), where above and below the plane of the six-atom ring are distri-

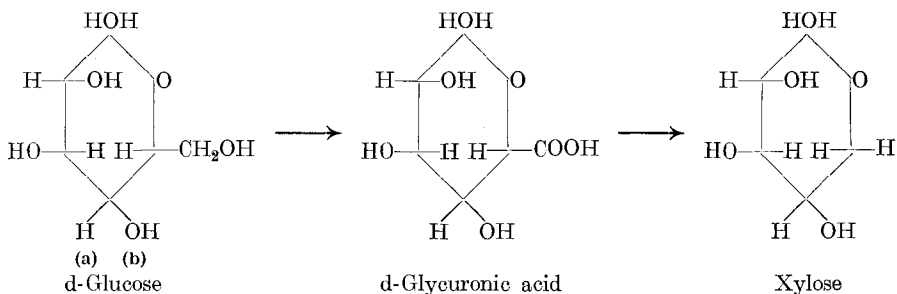
<sup>1)</sup> Haworth, Hirst and Learner, Soc. 1927, 1040.



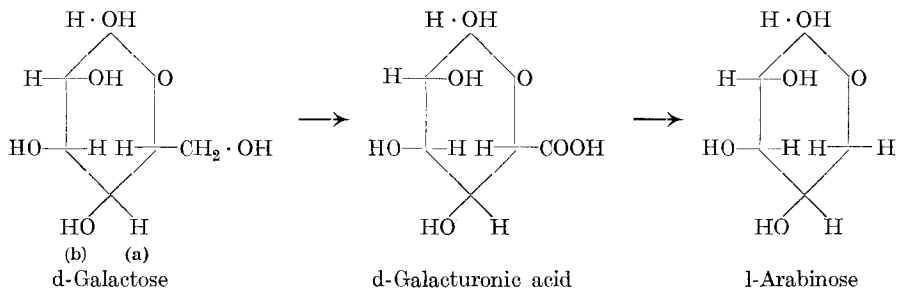
buted the hydrogens and hydroxyls. The reducing group is marked by the asterisk\*.



The relationship of hexoses to pentoses is clearly brought out by considering the reactions of the side chain in glucose or galactose corresponding to the group  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

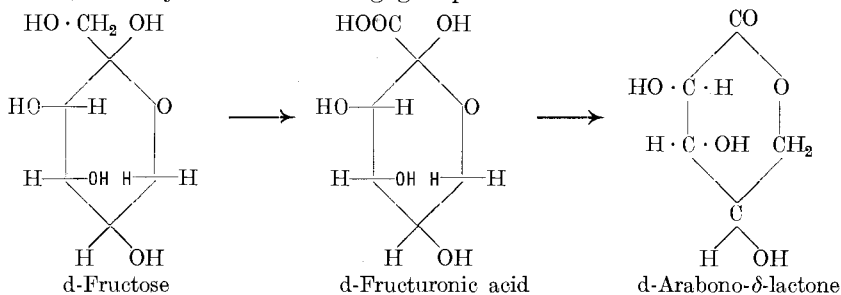


This side-chain appears, as is well-known, in glycuronic acid as a  $\text{COOH}$  group, illustrating the analogy of glucose and glycuronic acid with, for example, benzyl alcohol and benzoic acid. Just as the latter can pass easily into benzene, so glycuronic acid appears to undergo loss of carbon dioxide to give xylose. This will explain the occurrence of d-xylose in nature and particularly the existence of xylose chains in the xylan portion of esparto cellulose. Similarly the occurrence in fruit gums of both d-galactose and l-arabinose is illustrated by the following conversion.



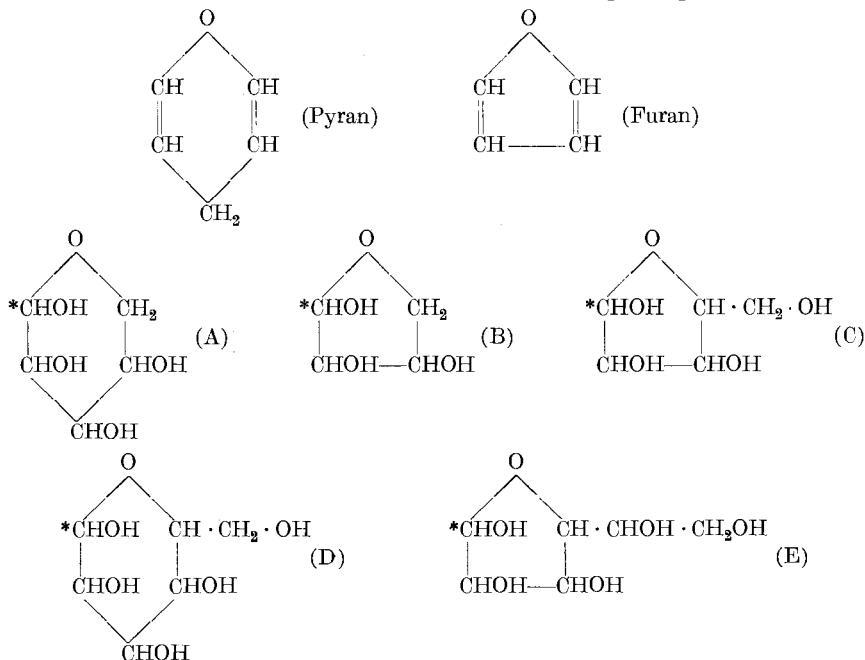
It may be observed that glucose is probably the first sugar produced by nature in the plant, and its conversion to galactose involves the inversion of the groups marked (a) and (b) above.

Similarly the ketose, fructose, is represented by a hexagon formula having, however, a side-chain  $-\text{CH}_2\text{OH}$  attached at a different position, namely at the reducing group in the molecule.



Here again, it is the side-chain which even in the methylated sugar is the first to suffer attack by conversion to a carboxyl group, and elimination of this acid residue leads to the formation of the related d-arabonolactone.

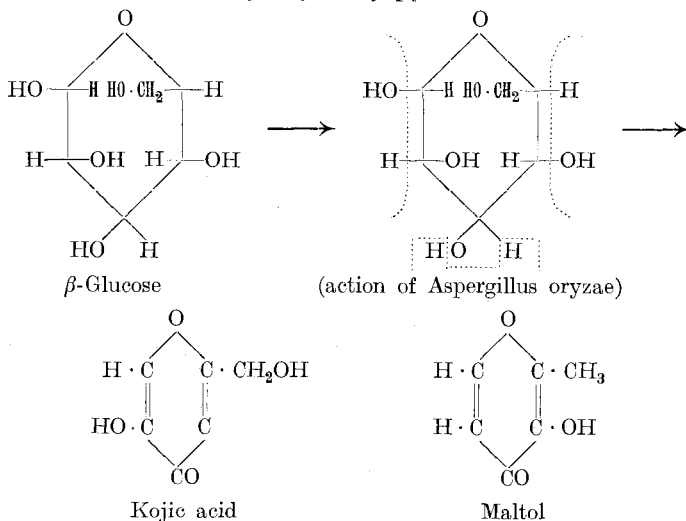
The generalisation is therefore reached that the five- and six-atom ring forms of sugars are related to the parent compounds pyran and furan, which in their reduced and hydroxylated forms appear in formulae (A) and (B) below, and which by a shortened nomenclature may be named Pyranose and Furanose, the latter being the simplest possible tetrose.



The pyranoses will then be ordinary sugar forms related to  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylglucoside,  $\beta$ -methylxyloside,  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylaraboside, and  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylgalactoside. The furanose forms, however, are the labile or so-called  $\gamma$ -sugars. The attachment of a side-chain to the pentose (A) illustrates the structure of a typical hexose (D) (glucose, galactose, etc.), whilst a side-chain introduced into (B) shows the  $\gamma$ -series of the pentoses (C) and a lengthened side-chain the corresponding labile or  $\gamma$ -hexoses (E). If this nomenclature be adopted it will be possible to dispense with much of the confusing terminology associated with the sugar group. Both the structure and stereochemistry will be clearly defined by the expressions gluco-pyranose, xylo-pyranose, etc. for the typical hexose and pentose, glucose and xylose, whilst the labile or  $\gamma$ -forms of these will be recognisable as gluco-furanose, xylo-furanose, etc.

The ease with which certain sugars pass into furfuraldehyde by the agency of mineral acids has sufficed to relate some of the sugars to furan. In this connection it may be added that tetramethyl  $\gamma$ -fructose changes on attempted acetylation or with dilute mineral acids to a derivative of furfuraldehyde. On the other hand, the close relationship of glucose as a six-atom ring structure to substances of the nature of pyran is seen in the ready transformation of glucose by the action of *Aspergillus oryzae* to a derivative of pyron, namely kojic acid, which appears when the latter organism is grown on koji or steamed rice. In contact with glucose this organism converts one-tenth of the sugar into kojic acid<sup>1</sup>).

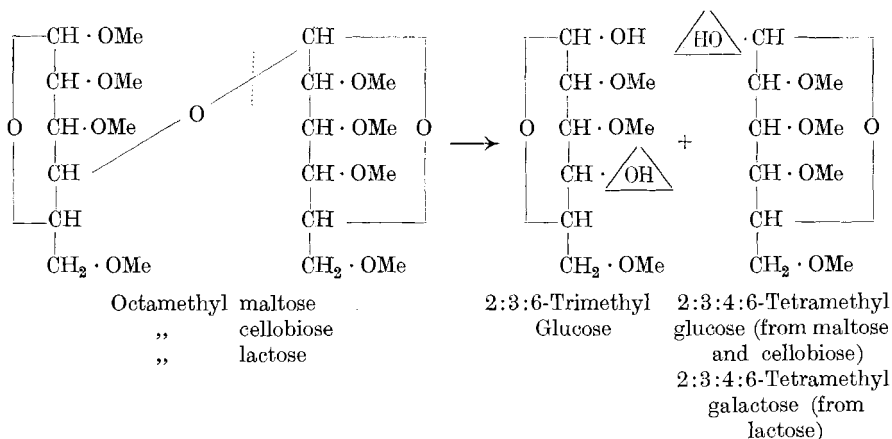
Again, by heating malt one of the products which can be isolated is maltol, which is a methyl hydroxy-pyron, indicated below:



<sup>1</sup>) *Yabuta*, J. Chem. Soc. Tokyo **37**, 1185, 1234 (1916).

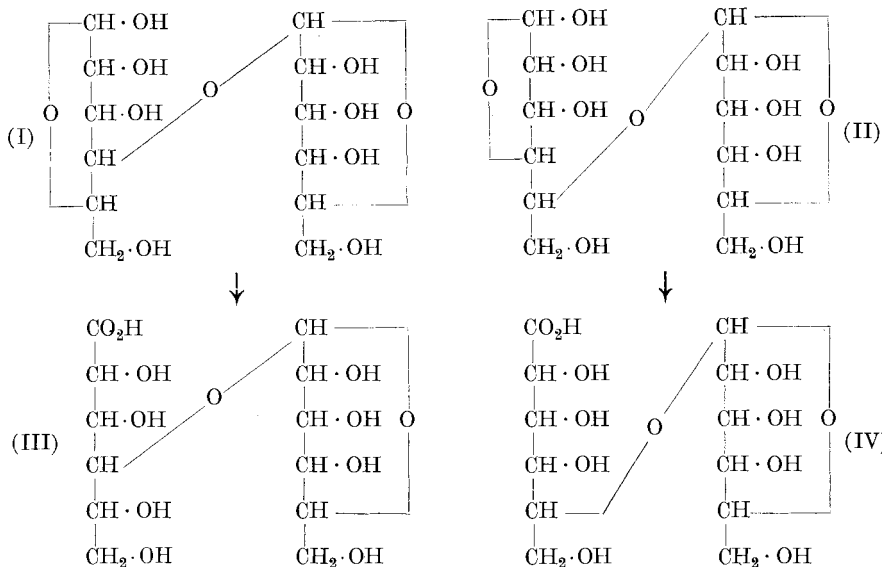
*Disaccharides.*

The determination of the structure of disaccharides has proceeded on the following plan. The eight available hydroxyl groups in the formula  $C_{12}H_{22}O_{11}$  may be protected by methylation methods, using methyl sulphate and alkali as reagents and completing the methylation by *Purdie's* reagents (methyl iodide and silver oxide). Hydrolytic cleavage of the fully substituted disaccharide then yields two components which can be separated. The determination of the structure of each of these components leads to a preliminary decision as to the structure of the biose. Thus, octamethyl maltose, octamethyl cellobiose and octamethyl lactose may be formulated as below, hydrolysis of each of these yielding the products shown.

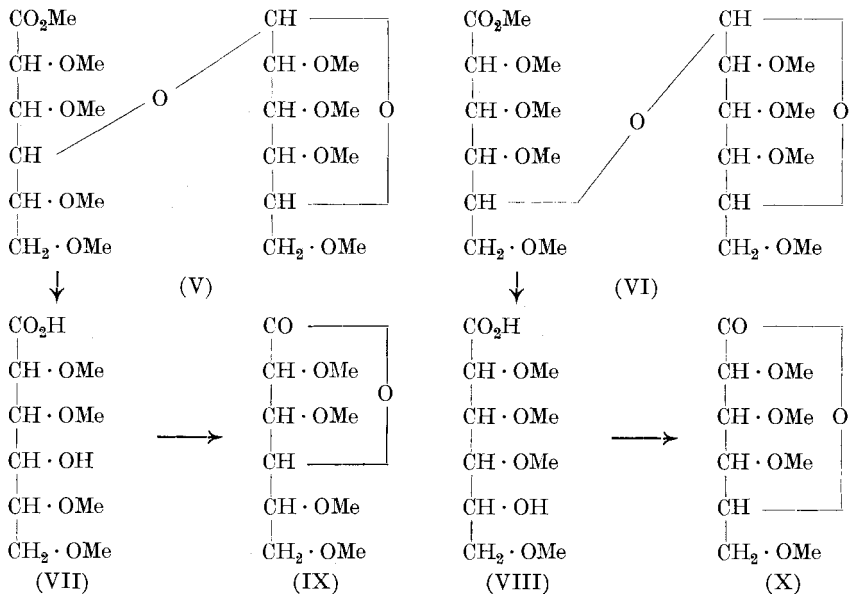


The exposed hydroxyl groups in the two cleavage fragments indicate the probable position of the biose linking. Whilst the tetramethyl sugars (glucose or galactose) can definitely be shown to have this structure by the work previously outlined, the constitution of the trimethyl glucose fragment leads to some dubiety since the groupings at carbon atoms 4 and 5 in the chain might be reversed, so that the free hydroxyl group is at position 5 and the oxide-ring linking at position 4. In such a case it would be conceivable that one of the hexose components in each of these disaccharides might be a furanose or five-atom ring sugar. That this is not the case, however, and that the components in each fragment are six-atom ring sugars may be seen from the succeeding experiments.

The alternative structures for these three disaccharides indicated by the above preliminary results may be represented by formulae (I) and (II).

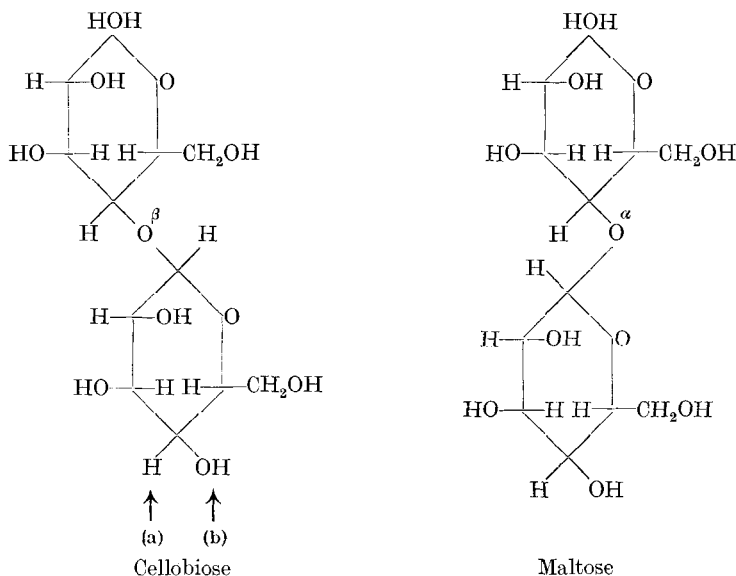


Now each of the disaccharides maltose, cellobiose and lactose has been oxidised to give the corresponding bionic acid (maltobionic, cellobionic, lactobionic), which again may be represented either by formula (III) or (IV). Methylation of these bionic acids would give products in each case which may be represented by the alternative formulae (V) and (VI).



Hydrolysis of either (V) or (VI) would lead to the acid (VII) or (VIII) and finally to the lactone (IX) or (X). Thus the choice between the disaccharide formulae (I) and (II) would be determined by the diagnosis of the lactone (IX) as a  $\gamma$ -lactone or the lactone (X) as a  $\delta$ -lactone.

The alternatives presented in this way have been fully tested by methylation of the three bionic acids<sup>1)</sup>, and in each case the lactone isolated was 2:3:5:6-tetramethyl  $\gamma$ -gluconolactone, a crystalline substance indicated by formula (IX). The constitution of this lactone has been discussed in the earlier paragraphs. It follows therefore that maltose, cellobiose and lactose are to be represented by formula (I) and not by formula (II). It is possible then to write the constitution of these sugars in the following way:

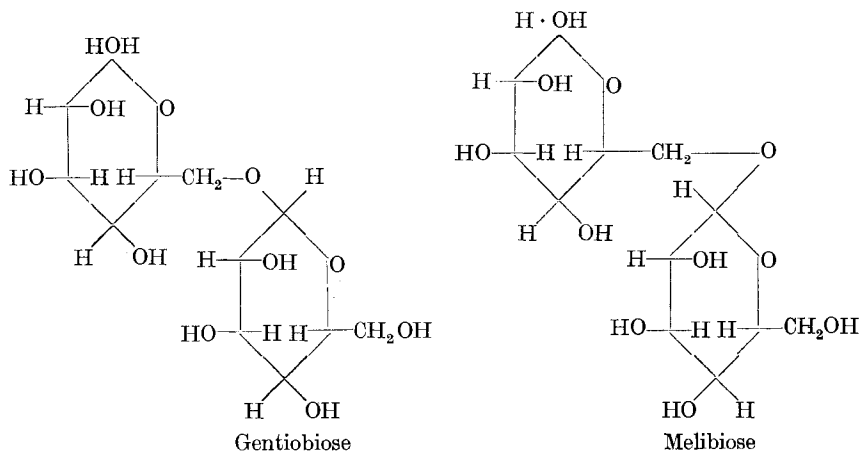


In Lactose, groups (a) and (b)  
of cellobiose are transposed

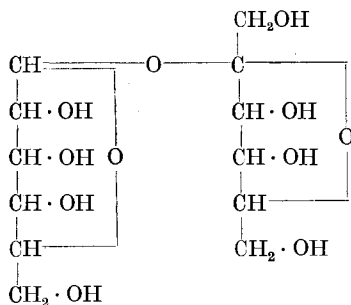
By methods which are analogous to those described already, the constitutional formulae of gentiobiose and melibiose have also been determined<sup>2)</sup>. These sugars are represented by formulae below, wherein it is seen that the non-reducing hexose residue is attached to a hydroxyl group in the side-chain of the first hexose residue.

<sup>1)</sup> Haworth and Peat, Soc. **1926**, 3094; Haworth and Long, Soc. **1927**, 544; Haworth, Long and Plant, Soc. **1927**, 2809.

<sup>2)</sup> Haworth and Wylam, Soc. **1923**, 3120; Haworth, Loach and Long, Soc. **1927**, 3146.



The problem of the constitution of sucrose has presented many difficulties, both theoretical and experimental, and the structural formula assigned to the most important of the disaccharides is indicated by:

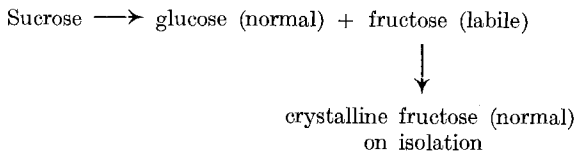


(Sucrose)

As is wellknown sucrose, having  $[\alpha]_D + 66.5^\circ$ , gives on hydrolysis invert sugar having  $[\alpha]_D - 20.5^\circ$ . On the other hand, it was noticed<sup>1)</sup> that octamethyl sucrose,  $[\alpha]_D + 66.5^\circ$ , gave a mixture of methylated glucose and fructose, having  $[\alpha]_D + 56.5^\circ$ , so that by hydrolysis no inversion of sign occurs. Working with heptamethyl sucrose one was able to isolate<sup>2)</sup> the fructose component as a tetramethyl fructose having  $[\alpha]_D + 31^\circ$ , whilst from octamethyl sucrose on hydrolysis the crystalline tetramethyl glucose having  $[\alpha]_D + 82^\circ$  was also isolated. This fructose component was shown to be a derivative of labile or  $\gamma$ -fructose, and thus we can represent the changes in structure which occur in the production of fructose from sucrose in the following way:

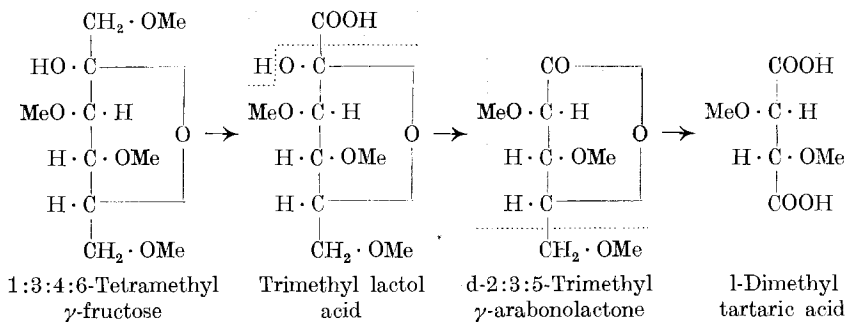
<sup>1)</sup> *Haworth and Law, Soc. 1916, 1314.*

<sup>2)</sup> *Haworth, Soc. 1920, 199.*



The difficulties involved in isolating a pure specimen of tetramethyl  $\gamma$ -fructose from methylated sucrose were successfully overcome, and this was submitted to careful examination with the view of determining its structure. The results obtained are set out below.

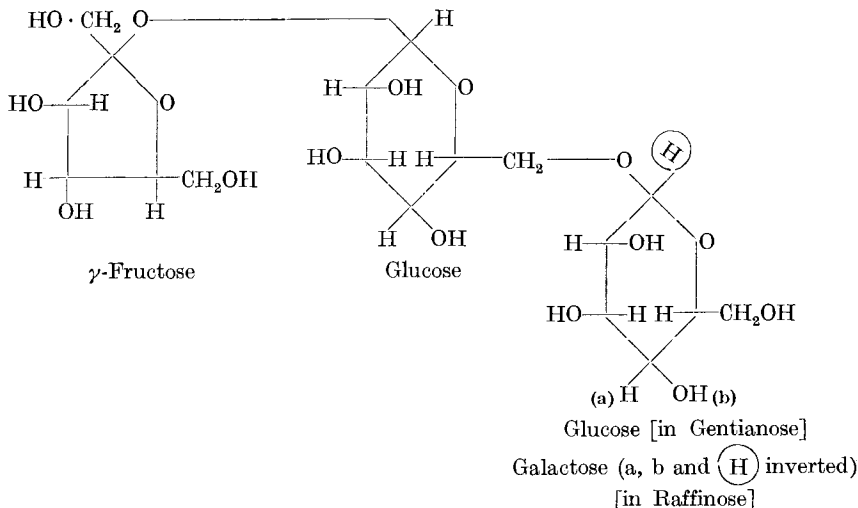
Oxidation of the tetramethyl  $\gamma$ -fructose gave a trimethyl lactol acid, showing that one of its methylated side-chains had undergone conversion to a carboxyl group<sup>1</sup>). Crystalline derivatives of this lactol acid were compared. It was then further oxidised by means of acid permanganate and gave in good yield the 2:3:5-trimethyl  $\gamma$ -arabonolactone which was crystalline. The structure of this lactone was ascertained by methods which have already been outlined, and it was shown that it was degraded by nitric acid oxidation to give l-dimethyl tartaric acid, which in the form of its crystalline methylamide was identical with a specimen prepared for this comparison from l-tartaric acid.



It is thus seen that sucrose contains a gluco-pyranose residue linked with a fructo-furanose residue through the reducing positions. This conclusion may now be combined with our previous ascertained knowledge of the structure of gentianose and raffinose, since these latter trisaccharides may be made to yield either sucrose on the one hand by enzyme hydrolysis, or gentiobiose respectively by a different enzyme. Since the structure of the three related bioses has now been determined, it is possible to represent the two trisaccharides by the formula indicated below.

<sup>1</sup>) Haworth and Hirst, Soc. **1926**, 1858; Haworth, Hirst and Nicholson, Soc. **1927**, 1513; Avery, Haworth and Hirst, Soc. **1927**, 2308; Haworth, Hirst and Learner, Soc. **1927**, 2432.

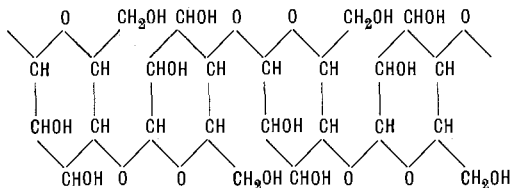




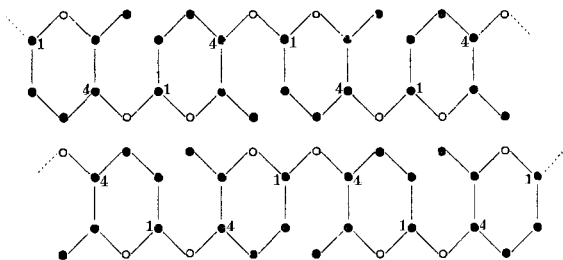
Future work is being directed to the problem of the structure of polysaccharides. In this field there are many speculations and numerous rival formulae; but it may be claimed that the determination of structure in the disaccharide series lends valuable aid to this problem. The more recent results show that cellulose cannot be considered to be a polymerised form of (1:4) (1:5) anhydro-glucose, since the trimethyl derivative of this anhydro-glucose has been prepared by Hess<sup>1)</sup> and it appears to have no relationship to trimethyl cellulose. The X-ray data furnished by the work of *O. L. Sponsler* are of considerable interest in that they tend to confirm the presence of a six-atom ring (glucopyranose) in cellulose. *Sponsler* and *Dore*<sup>2)</sup> have interpreted these data on the plan of continuous chains of glucose units alternately linked through the groupings 1:1 and 4:4. This would imply that the type of linking which occurs in the disaccharide cellobiose is not pre-formed in cellulose. It seems unnecessary, however, to disregard at this stage of our knowledge the relevant fact that over 50% of cellobiose can be formed from cellulose by acetolysis. Reconsideration of the X-ray data leads one to suggest that they accommodate the cellobiose type of structure at least equally as well as the linking which is preferred by the former authors. In this connection the *trans* *Sachse* model for a six-atom ring may be tentatively adopted for the  $\beta$ -glucose unit in the crystalline polymeride. It is then possible to build up models on the basis of the cellobiose structure (1:4, 1:4), and representing a regular pattern which may be indicated as follows:

<sup>1)</sup> B. 60, 1898 (1927); compare *Freudenberg*, A. 460, 295 (1928)).

<sup>2)</sup> Colloid Symposium Monograph (New York) 1926, No. 4, 174; Compare *Nature*, 120, 767 (1927).



It will be seen that the intervening spaces between each hexose unit also approximate to a hexagonal figure. These in the solid state would hardly be distinguishable from the outlines of the hexose units themselves. In alternate chains these imperfect hexagonal spaces may be regarded as being covered by the hexagon unit of glucose. The whole presents a uniform pattern which may be represented in outline as follows:



Birmingham, Department of Chemistry, The University.

### Zur Pufferung der Fäces. Pufferstudien X<sup>1)</sup>

von M. Kartagener.

(4. IV. 28.)

Die Wasserstoffionen-konzentration der menschlichen Fäces war schon mehrfach Gegenstand klinischer Untersuchungen, wenn auch nicht so häufig wie die von Blut, Urin und andern Körperflüssigkeiten. Die Befunde, die die verschiedenen Untersucher dabei erhoben haben, stimmen im grossen Ganzen überein, obschon ihre Deutung je nach der Fragestellung, von der die Untersuchung ausgeht, zu ganz verschiedenen Ergebnissen führte. Während von pädiatrischer Seite<sup>2)</sup> aus der H<sup>+</sup>-ionenkonzentration der Fäces Rückschlüsse auf die bakteriellen Vorgänge der Gärung und Fäulnis, die sich im Darmlumen abspielen, gezogen

<sup>1)</sup> Pufferstudien IX. K. Klinke und F. Leuthardt, *Klin. Wochenschr.* **6**, 2409 (1927).

<sup>2)</sup> Vgl. *Freudenberg und Heller, Jahrb. Kinderheilk.* **94**, 251 (1921); *Scheer und Müller, Jahrb. Kinderheilk.* **101**, 143 (1923) und **102**, 93 (1924).

werden, wird speziell von *Löffler* und seinen Schülern<sup>1)</sup> eine aktive Ausscheidung von H<sup>-</sup>- und OH'-ionen durch die Darmwand angenommen, die in den gesamten Regulationsvorgang des Säure-Basengleichgewichtes miteinbezogen wird. In Fortsetzung der Untersuchungen, die schon früher über die H<sup>-</sup>-ionen-konzentration der Fäces an der Medizinischen Poliklinik Zürich vom physiologischen und klinischen Standpunkt aus ausgeführt wurden, soll hier zunächst eine rein physikalisch-chemische Frage der H<sup>-</sup>-ionenmessung im Stuhl beleuchtet werden. Die physikalisch-chemische Besonderheit des Stuhles liegt darin, dass der Stuhl ebenso wie auch die Stuhlaufschwemmung, die zur Untersuchung gelangt, keine reine Lösung darstellt, sondern ein heterogenes System mit einer gelösten und einer festen Phase, die miteinander in Gleichgewicht stehen. Wenn also die Fäces, wie jedes andere biologische Milieu, nicht nur durch ihre Reaktion, sondern auch durch den Widerstand, den sie jeder Änderung des p<sub>H</sub> entgegenstellen, die Pufferung, charakterisiert werden sollen, so liegt das Besondere darin, dass hier eine Phasenpufferung vorliegt. Der Begriff „Phasenpufferung“ stammt von *Klinke*<sup>2)</sup>, der diese Art der Pufferung ausführlich behandelte und ihre allgemeinen, mathematisch formulierten Gesetzmässigkeiten festlegte. Er versteht darunter die Pufferung, die beim Zusatz eines Ions (also auch des H<sup>-</sup>- oder OH'-Ions) zu einer Aufschwemmung eines schwerlöslichen Elektrolyten dadurch eintritt, dass ein Teil des zugeführten Ions in die feste Phase, den Bodenkörper, übergeht und dadurch aus der Lösung verschwindet. Da gerade in den Fäces reichlich schwerlösliche Salze, speziell Tricalciumorthophosphat Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, als Bodenkörper enthalten sind, so lautet unsere Fragestellung: welchen Einfluss hat die Anwesenheit dieses Bodenkörpers auf die H<sup>-</sup>-ionen-konzentration der darüber stehenden gelösten Phase?

In Anbetracht der ungemein komplizierten Verhältnisse, die in den Fäces durch die gleichzeitige Anwesenheit verschiedener, z. T. unbekannter Substanzen als Bodenkörper und verschiedener H<sup>-</sup>- oder OH'-ionen liefernder Verbindungen in der gelösten Phase vorliegen, wurden zunächst im Interesse der Einfachheit und Übersichtlichkeit Modellversuche angestellt, über die im folgenden berichtet werden soll. Das Prinzip der Methodik bestand darin, dass zu genau definierten Pufferlösungen (Essigsäure-Acetatgemische), deren p<sub>H</sub> bei steigender Verdünnung sich nur unwesentlich ändert, und zu deren Verdünnungen sekundäres und tertiäres Calciumphosphat in einem bestimmten Mengenverhältnis (1 : 20) als Bodenkörper zugesetzt wurde. Die Aufschwemmung wurde im Schüttelapparat <sup>5</sup>/<sub>4</sub> Stunden lang geschüttelt, dann filtriert und im klaren Filtrat das p<sub>H</sub> bestimmt. Durch Reihenversuche

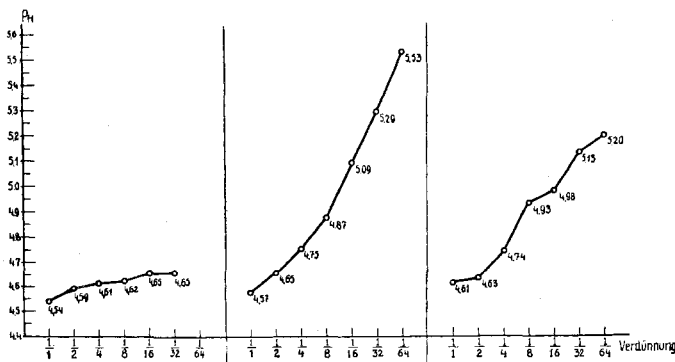
<sup>1)</sup> *Löffler*, Klin. Wo. **5**, 179 (1926); *Schaudt*, Bioch. Z. **166**, 136 (1925). *Helzer*, Bioch. Z. **166**, 1 (1925). Vgl. ferner *Grayzel* und *Miller*, J. Biol. Chem. **76**, 423 (1928).

<sup>2)</sup> *Klinke*, Helv. **10**, 627. (1927).

konnte ich mich überzeugen, dass nach  $\frac{5}{4}$ -stündigem Schütteln zwischen Bodenkörper und Lösung ein Gleichgewicht eingetreten war, das durch weiteres Schütteln nicht mehr geändert wurde. Sämtliche  $p_H$ -Bestimmungen wurden elektrometrisch ausgeführt, teils mit der Wasserstoff-, teils mit der Chinhydronelektrode. Als Bezugsselektrode diente die gesättigte Kaliumchlorid-Kalomelektrode. Die  $p_H$ -Werte der reinen und der mit Phosphat geschüttelten Pufferverdünnungen sind in Tabelle 1—5 zusammengestellt und in den dazu gehörenden Abbildungen 1—5 kurvenmässig aufgetragen.

Tabelle 1.

	Verd.	Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt		Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt
		$p_H$	$p_H$	$p_H$
1,9-n. Essigsäure + 1-n. NaOH zu gleichen Teilen . . . . .	1 : 1	4,54	4,57	4,61
	1 : 2	4,59	4,65	4,63
	1 : 4	4,61	4,75	4,74
	1 : 8	4,62	4,87	4,93
Chinhydronelektrode . . . .	1 : 16	4,62	5,09	4,98
	1 : 32	4,65	5,29	5,13
	1 : 64	4,65	5,53	5,20



1,9-n. Essigsäure + 1-n. NaOH zu gleichen Teilen.

20 cm<sup>3</sup> jeder Verdünnung mit 1 g sek. Calciumphosphat  $\frac{5}{4}$  Stunden geschüttelt.

20 cm<sup>3</sup> jeder Verdünnung mit 1 g tert. Calciumphosphat  $\frac{5}{4}$  Stunden geschüttelt.

Fig. 1. Acetatpuffer.

Tabelle 2.

	Verd.	P <sub>H</sub>	Mit sek. Calcium- phosphat geschüttelt	Mit tert. Calcium- phosphat geschüttelt
			P <sub>H</sub>	P <sub>H</sub>
100 cm <sup>3</sup> 0,975-n. Essigsäure + 78 cm <sup>3</sup> 1-n. NaOH . .	1 : 1	5,25	5,29	5,29
Essigsäure : Acetat = 1 : 4 . .	1 : 2	5,24	5,44	5,29
	1 : 4	5,30	5,55	5,36
	1 : 8	5,29	5,66	5,41
Chinhydronelektrode . . . .	1 : 16	5,32	5,84	5,42
	1 : 32	5,36	6,01	5,44
	1 : 64	5,37	6,14	5,44

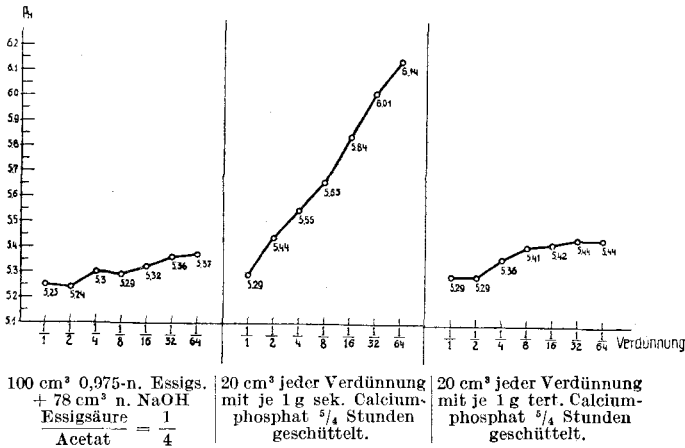


Fig. 2. Acetatpuffer.

Tabelle 3.

	Verd.	P <sub>H</sub>	Mit sek. Calcium- phosphat geschüttelt	Mit tert. Calcium- phosphat geschüttelt
			P <sub>H</sub>	P <sub>H</sub>
99 cm <sup>3</sup> 0,975-n. Essigsäure + 93,6 cm <sup>3</sup> 1-n. NaOH .	1 : 1	5,96	6,06	5,84
Essigs. : Acetat = 1 : 32 . .	1 : 2	5,95	6,13	5,80
	1 : 4	5,98	6,20	5,79
	1 : 8	6,02	6,25	5,66
Chinhydronelektrode . . . .	1 : 16	6,02	6,28	5,65
	1 : 32	6,03	6,28	5,56
	1 : 64	6,0	6,29	5,53

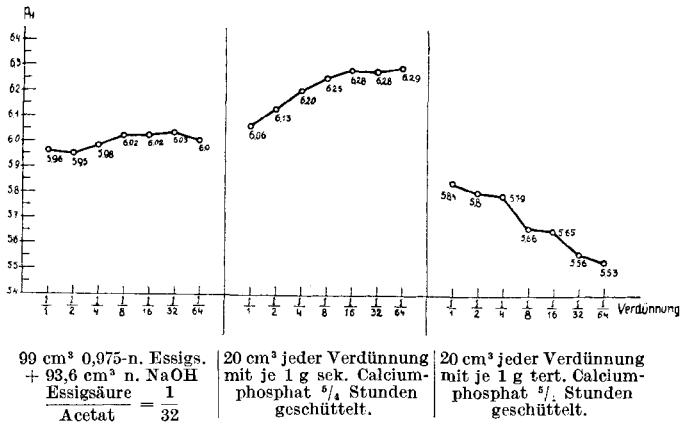


Fig. 3. Acetatpuffer.

Tabelle 4.

	Verd.	Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt		Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt	
		p <sub>H</sub>	p <sub>H</sub>	p <sub>H</sub>	p <sub>H</sub>
99 cm <sup>3</sup> 1-n. Essigsäure + 96 cm <sup>3</sup> 1-n. NaOH	1 : 1	6,13	6,26	6,10	
	1 : 2	6,14	6,31	6,07	
	1 : 4	6,17	6,32	6,0	
	1 : 8	6,23	6,34	5,97	
Chinhydronelektrode .	1 : 16	6,27	6,36	5,90	
	1 : 32	6,30	6,31	5,90	
	1 : 64	6,34	6,33	5,90	

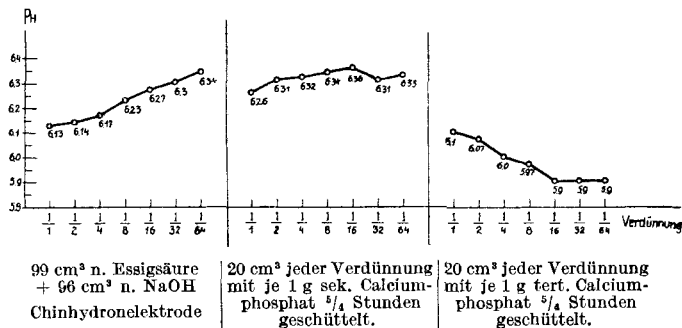


Fig. 4. Acetatpuffer.

Tabelle 5.

	Verd.	p <sub>H</sub>	Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt	Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt
			p <sub>H</sub>	p <sub>H</sub>
99 cm <sup>3</sup> 1-n. Essigsäure + 96 cm <sup>3</sup> 1-n. NaOH  Wasserstoffelektrode .	1 : 1	6,38	6,43	6,05
	1 : 2	6,37	6,40	5,91
	1 : 4	6,38	6,35	5,82
	1 : 8	6,38	6,29	5,71
	1 : 16	6,41	6,25	5,62
	1 : 32	6,43	6,22	5,56
	1 : 64	6,47	6,21	5,52
	1 : 128	6,49	6,23	5,49
	1 : 256		6,20	5,48

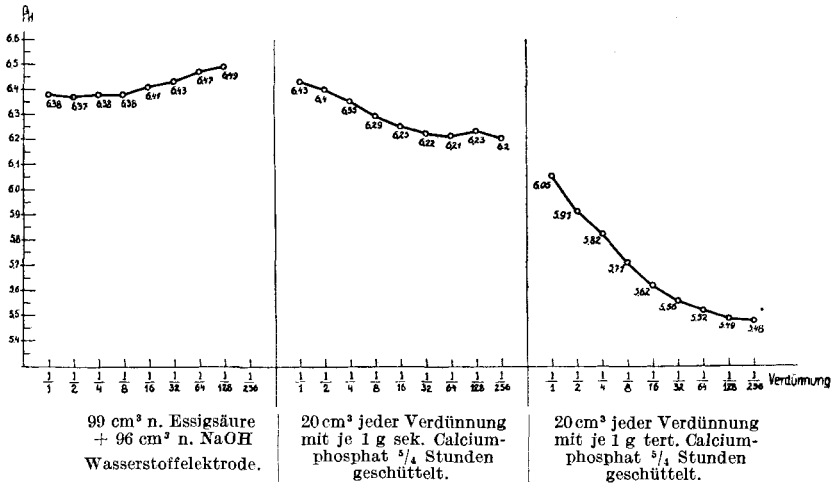
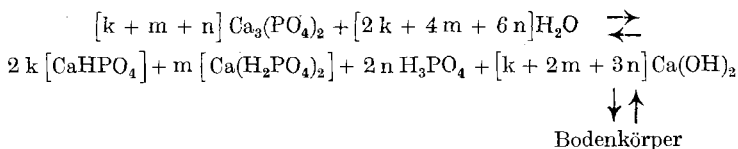


Fig. 5. Acetatpuffer.

Es ist aus dieser Zusammenstellung zu ersehen, dass bei einem Essigsäure-Acetatpuffer vom Ausgangs-p<sub>H</sub> 4,54 und 5,25 (Tab. 1 und 2) durch Schütteln mit sekundärem oder tertiärem Phosphat als Bodenkörper die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration gegen die alkalische Seite verschoben wird. Der Grad dieser Verschiebung ist beim sek. Phosphat stärker ausgesprochen, und für beide Phosphate um so weniger stark, je weniger sauer die ursprüngliche Pufferlösung ist. Bei einem Acetatpuffer vom Ausgangs-p<sub>H</sub> 5,96 (Tab. 3) ist die Alkalisierung nur noch beim sek. Phosphat zu sehen, während das tert. Phosphat umgekehrt eine Verschiebung des p<sub>H</sub> gegen die saure Seite bewirkt. Liegt das p<sub>H</sub> der ur-

sprünglichen Lösung noch höher, bei 6,38 (Tab. 5), so wirkt auch der Zusatz von sek. Phosphat säuernd.

Diese im ersten Augenblick überraschenden Ergebnisse sind aus den Löslichkeitsverhältnissen der Calciumphosphate abzuleiten. Bringt man nämlich eines der drei bekannten Calcium-orthophosphate in Lösung, so findet eine Hydrolyse statt, die zu einem Gleichgewicht aller drei Salze und deren Zerfallsprodukte mit Wasser führt (*Abegg.*)<sup>1)</sup> Nach den Untersuchungen von *Rindell* (zit. nach *Abegg*) und *Basset* (zit. nach *Klinke*)<sup>2)</sup> soll sich auch ein quaternäres Salz bilden können, indem Calciumhydroxyd vom Bodenkörper adsorbiert wird. Im reinen Wasser bildet sich über Tricalcium-orthophosphat als Bodenkörper ein Gleichgewicht von 0,07 Millimol Ca<sup>++</sup> und 1,85 Millimol Phosphat aus. Die Lösung ist also an Ca<sup>++</sup> ärmer und an Phosphat reicher als der reine Bodenkörper. Das p<sub>H</sub> der reinen wässrigen Lösung von Tricalcium-orthophosphat wird deshalb auf etwa 5,8 gehalten, nach meinen eigenen Untersuchungen auf 5,48 bis 5,6. Ein ähnliches, nur quantitativ anderes Gleichgewicht bildet sich auch über sek. Calciumphosphat als Bodenkörper aus. Das p<sub>H</sub> der reinen wässrigen Lösung von Dicalcium-orthophosphat CaHPO<sub>4</sub> schwankt nach meinen Untersuchungen zwischen 6,07 und 6,19. In Elektrolytlösungen wird das Gleichgewicht der hydrolytischen Spaltungsprodukte und das Ausfallen von Calciumhydroxyd zum Bodenkörper vom p<sub>H</sub> der Lösung mitbedingt. Je saurer die Lösung, um so mehr Calciumhydroxyd bleibt in Lösung, je weniger sauer — um so mehr geht Calciumhydroxyd zum Bodenkörper. Wenn man also die gesamte Hydrolyse des tert. Calciumphosphates auf die Formel bringt:



so wird das p<sub>H</sub> der ursprünglichen Elektrolytlösung sowohl auf das quantitative Verhältnis der einzelnen Spaltungsprodukte zueinander als auch auf die Menge des zum Bodenkörper gehenden oder in Lösung bleibenden Calciumhydroxyds einen Einfluss haben. Je weiter nach beiden Richtungen hin das p<sub>H</sub> der Elektrolytlösung von der p<sub>H</sub>-Lage der reinen wässrigen Phosphatlösung abrückt, um so mehr wird das in wässriger Lösung bestehende Gleichgewicht verschoben, um so mehr wird auch das ursprüngliche p<sub>H</sub> der Lösung nach der sauren oder der alkalischen Seite hin verändert. Auf den Abbildungen ist dieses Verhalten aus dem mehr oder weniger steilen Kurvenverlauf abzulesen.

<sup>1)</sup> Handb. d. anorg. Chemie, 2. Bd., II. Abtg., 145, Leipzig 1905.

<sup>2)</sup> Ergebn. d. Physiol. 26, 235 (1928).

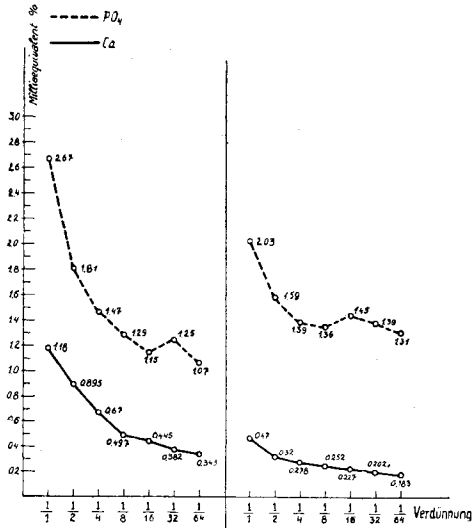


Es lag nahe, diese theoretischen Überlegungen durch die quantitative Analyse des  $\text{Ca}^{++}$  und des  $\text{PO}_4'''$  in den mit Phosphat geschüttelten Lösungen zu erhärten. Zur Untersuchung gelangten die Acetatpuffer der Tabellen 4 und 5. Im Filtrat dieser Lösungen wurde  $\text{Ca}^{++}$  nach der Methode von *Kramer* und *Tisdal* (Fällung als Oxalat und Titration mit Permanganat), Phosphation nach *Taylor* und *Miller* (Umwandlung in Molybdat und Reduktion zu Molybdänblau) kolorimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 6 und 6a verzeichnet und für Tabelle 6 in Milliäquivalent-% in der Abbildung 6 eingetragen. Auf den Abbildungen ist der Verlauf der  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{PO}_4'''$ -Kurven in der Lösung des sekundären und des tertiären Phosphates zu vergleichen (Vergleich zwischen der rechten und der linken Hälfte der Abbildung). Es liegen die  $\text{PO}_4'''$ -Werte durchweg höher als die  $\text{Ca}^{++}$ -Werte, der Quotient  $\text{Ca}^{++}:\text{PO}_4'''$  ist also immer kleiner als 1, und zwar ist er für das tertiäre Phosphat kleiner als für das sekundäre, ein Verhalten, das dem Verhältnis von  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{PO}_4'''$  im Bodenkörper als solchem gerade entgegengesetzt ist. Im Bodenkörper ist der Quotient  $\text{Ca}^{++}:\text{PO}_4'''$  (in Äquivalenten) für das tertiäre Phosphat mit 1:1, für das sekundäre Phosphat mit 2:3 leicht zu errechnen. Die von mir durchgeführten Analysen des Bodenkörpers ergaben die damit gut übereinstimmenden Werte: 0,94 bzw. 0,62.

Tabelle 6.

*Ca<sup>++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> im Acetatpuffer von Tabelle 4.*

Verd.	Ca <sup>++</sup>		P mg-%	PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup> Milli- äquiv.-%	Ca <sup>++</sup> : PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>
	mg %	Milli- äquiv.-%			
<i>Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt.</i>					
1 : 1	23,6	1,18	28,2	2,67	0,45
1 : 2	17,9	0,895	20,1	1,91	0,478
1 : 4	13,4	0,67	15,5	1,47	0,455
1 : 8	9,94	0,497	13,6	1,29	0,384
1 : 16	8,87	0,443	12,1	1,15	0,386
1 : 32	7,65	0,382	13,2	1,25	0,298
1 : 64	6,86	0,343	11,3	1,07	0,318
<i>Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt.</i>					
1 : 1	9,4	0,47	21,4	2,03	0,232
1 : 2	6,53	0,326	16,8	1,59	0,206
1 : 4	5,07	0,278	14,6	1,39	0,198
1 : 8	5,05	0,252	14,3	1,36	0,183
1 : 16	4,54	0,227	15,3	1,45	0,154
1 : 32	4,05	0,202	14,7	1,39	0,143
1 : 64	3,66	0,18	13,8	1,31	0,138



Sek. Calciumphosphat. | Tert. Calciumphosphat.  
Acetatpuffer mit Calciumphosphat geschüttelt.

Fig. 6. Ca<sup>++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> im Acetatpuffer von Tabelle 4.

**Tabelle 6a.**

Ca<sup>++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> im Acetatpuffer von Tabelle 5.

Verd.	Ca <sup>++</sup>		P mg-%	PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>		Ca <sup>++</sup> : PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>	
	mg-%	Milli-äquiv.-%		Milli-äquiv.-%	mg-%		
<i>Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt.</i>							
1 : 1	20,6	1,02	26,6	2,52	0,407		
1 : 2	15,0	0,75	22,0	2,08	0,356		
1 : 4	7,85	0,39	18,8	1,78	0,22		
1 : 8	4,87	0,24	21,3	2,02	0,12		
1 : 16	4,87	0,138	17,5	1,66	0,0835		
1 : 32	4,18	0,209	17,5	1,66	0,125		trübes Filtr.
1 : 64	3,14	0,157	18,9	1,79	0,087		„ „
1 : 128	4,0	0,198	13,4	1,27	0,154		„ „
1 : 256	6,09	0,302	13,1	1,24	0,246		„ „
<i>Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt.</i>							
1 : 1	13,1	0,655	29,2	2,77	0,238		
1 : 2	11,5	0,575	28,05	2,52	0,228		
1 : 4	9,05	0,45	25,2	2,38	0,191		
1 : 8	6,1	0,302	25,2	2,38	0,128		
1 : 16	3,65	0,183	25,4	2,41	0,076		trübes Filtr.
1 : 32	3,13	0,156	26,2	2,48	0,063		„ „
1 : 64	4,7	0,234	26,8	2,54	0,09		„ „
1 : 128	7,5	0,37	23,4	2,19	0,17		„ „
1 : 256	11,0	0,54	22,2	2,07	0,264		„ „

Der für die Lösung des tert. Phosphates kleinere Wert des Quotienten  $\text{Ca}^{++}:\text{PO}_4'''$  kommt dadurch zustande, dass das  $\text{Ca}^{++}$  weniger, das  $\text{PO}_4'''$  mehr in Lösung geht als beim sek. Phosphat. Es stimmt dies gut mit der früher entwickelten Anschauung vom Ausfallen des Calciumhydroxyds überein. Es ist klar, dass die dem ausfallenden Calciumhydroxyd äquivalente Menge  $\text{PO}_4'''$  in Lösung bleibt. Daher auch die geringere alkalische bzw. stärker säuernde Wirkung des Zusatzes von tert. Phosphat.

Der Vergleich der  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{PO}_4'''$ -Werte bei verschiedenem  $p_{\text{H}}$  der Elektrolytlösung ergibt bei höheren  $p_{\text{H}}$ -Werten der ursprünglichen Lösung für beide Phosphate absolut niedrigere  $\text{Ca}^{++}$ - und relativ höhere  $\text{PO}_4'''$ -Werte, so dass mit steigender Alkaleszenz der Pufferlösung, gleichgültig, ob sie durch eine Änderung des Mischungsverhältnisses Essigsäure:Acetat in der Ausgangslösung (Vergleich beider Tabellen) oder durch steigende Verdünnung des Puffergemisches (Vergleich der Werte innerhalb einer und derselben Kurve) bedingt ist, der Quotient  $\text{Ca}^{++}:\text{PO}_4'''$  immer kleiner wird.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich nun dahin zusammenfassen, dass die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration einer definierten Pufferlösung, die mit einem Bodenkörper im Gleichgewicht steht, durch diesen Bodenkörper weitgehend beeinflusst wird. Der Grad und die Richtung der Veränderung, die das ursprüngliche  $p_{\text{H}}$  erleidet, hängt einerseits von der Lage desselben und der Konzentration der Lösung, andererseits von der chemischen Natur des Bodenkörpers ab. Der Bodenkörper wirkt also selbst als Puffer, der bestrebt ist, in jeder über ihm stehenden Lösung die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration herzustellen, die in seiner reinen wässrigen Lösung herrscht. Es ist ganz besonders zu beachten, dass die Kapazität dieses Puffers kaum wesentlich verändert wird, solange Bodenkörper überhaupt vorhanden ist (*Klinke*).

Tabelle 7.

	Verd.	$p_{\text{H}}$	Mit sek. Calcium- phosphat geschüttelt	Mit tert. Calcium- phosphat geschüttelt
			$p_{\text{H}}$	$p_{\text{H}}$
99 cm <sup>3</sup> 0,85-n. Milchsäure + 81,6 cm <sup>3</sup> 1-n. NaOH	1 : 1	5,26	6,05	5,75
Milchs. : Lactat = 1 : 32	1 : 2	5,24	6,17	5,77
	1 : 4	5,26	6,28	5,79
	1 : 8	5,31	6,31	5,81
Chinhydronelektrode . .	1 : 16	5,27	6,33	4,7
	1 : 32	5,35	6,30	5,86
	1 : 64	5,46	6,38	5,81

Die nächste Frage war die, ob neben diesen Faktoren auch die Qualität des gelösten Säureanions eine Rolle spielt. Um diese Frage zu beantworten, wurde die Untersuchung auf Milchsäure-Lactat-Puffergemische ausgedehnt, deren  $p_H$  vom  $p_H$  der Acetat-Puffergemische nicht weit entfernt lag und die nach derselben Methodik behandelt wurden. Tab. 7 und 8 samt den dazu gehörigen Kurven enthalten die dabei gefundenen Werte.

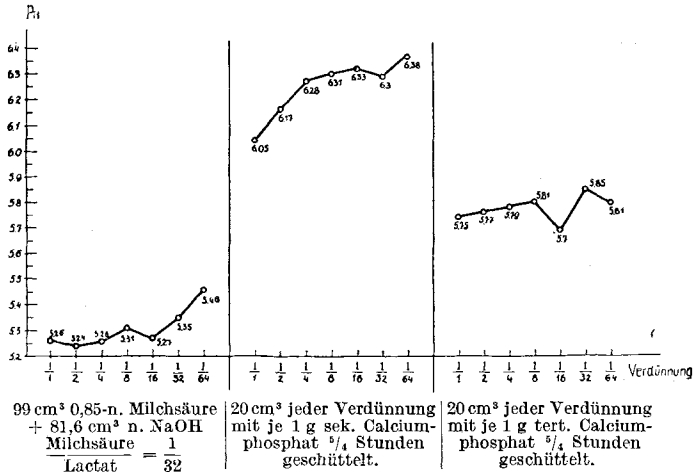


Fig. 7. Lactatpuffer.

Tabelle 8.

	Verd.	Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt		Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt	
		$p_H$	$p_H$	$p_H$	$p_H$
99 cm <sup>3</sup> 0,87-n. Milchsäure + 83,5 cm <sup>3</sup> 1-n. NaOH .	1 : 1	5,62	6,43	5,88	
	1 : 2	5,71	6,50	5,81	
	1 : 4	5,74	6,94	5,72	
	1 : 8	5,76	6,47	5,66	
Chinhydronelektrode . .	1 : 16	5,77	6,41	5,60	
	1 : 32	5,85	6,41	5,59	
	1 : 64	5,84	6,38	5,62	

Besonders lehrreich ist der Vergleich der Lactatkurve 7 mit der Acetatkurve 2, weil das  $p_H$  beider Ausgangslösungen fast identisch ist (5,26 bzw. 5,25). Es ist nun aus diesen Kurven zu entnehmen, dass der Lactatpuffer durch das sek. wie durch das tert. Calciumphosphat viel stärker alkalisiert wird als der entsprechende Acetatpuffer. Aber auch in der Kurve 8, in der mit steigender Verdünnung das  $p_H$  der geschüttelten Gemische abfällt, ist die hohe Lage der  $p_H$ -Kurve zu

beachten. Besonders bemerkenswert ist der Umstand, dass die Alkalisierung durch beide Phosphate über die Werte hinausgeht, die die Phosphate in reiner wässriger Lösung zeigen, während bei den Acetatgemischen die Kurven immer gegen dieses  $p_H$  abflachen, gleichgültig, ob sie gegen dasselbe in auf- oder in absteigender Richtung zustreben.

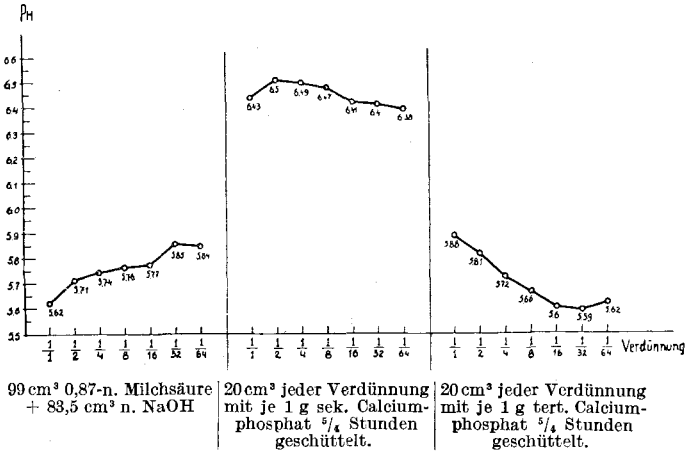


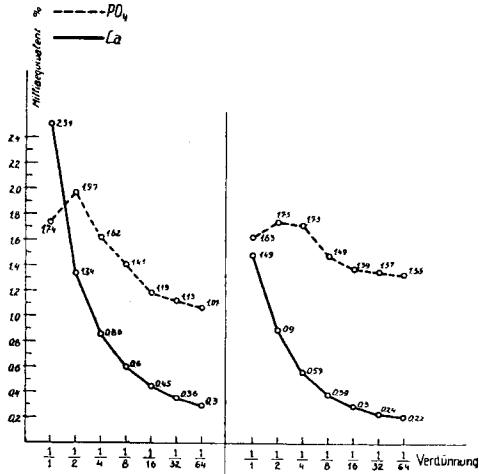
Fig. 8. Lactatpuffer.

Dieses Verhalten kann theoretisch damit erklärt werden, dass das Milchsäureanion  $Ca^{..}$  vermehrt in Lösung hält bzw. das Ausfallen desselben verhindert. Die Analysen der  $Ca^{..}$ - und  $PO_4'''$ -Werte in den Filtraten, die hier in ganz analoger Weise wie bei den Acetatpuffern gewonnen wurden, bestätigen diese Überlegung (Tab. 9 und 10).

Tabelle 9.

$Ca^{..}$  und  $PO_4'''$  im Lactatpuffer von Tabelle 7.

Verd.	$Ca^{..}$		P mg-%	$PO_4'''$ Milli- äquiv.-%	$Ca^{..} : PO_4'''$
	mg-%	Milli- äquiv.-%			
<i>Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt.</i>					
1 : 1	50,2	2,51	18,4	1,74	1,44
1 : 2	26,8	1,34	20,8	1,97	0,68
1 : 4	17,2	0,86	17,1	1,62	0,53
1 : 8	12,0	0,6	14,9	1,41	0,43
1 : 16	9,0	0,45	12,6	1,19	0,38
1 : 32	7,2	0,36	11,9	1,13	0,32
1 : 64	6,0	0,3	11,3	1,07	0,28
<i>Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt.</i>					
1 : 1	29,8	1,49	17,2	1,63	0,91
1 : 2	18,0	0,9	18,5	1,75	0,51
1 : 4	11,4	0,57	18,2	1,73	0,33
1 : 8	7,8	0,39	16,5	1,49	0,26
1 : 16	6,0	0,3	14,7	1,39	0,22
1 : 32	4,8	0,24	14,4	1,37	0,18
1 : 64	4,4	0,22	14,3	1,35	0,16



Sek. Calciumphosphat. | Tert. Calciumphosphat  
Lactatpuffer mit Calciumphosphat geschüttelt.

Fig. 9. Ca<sup>++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> im Lactatpuffer von Tabelle 8.

**Tabelle 10.**

*Ca<sup>++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> im Lactatpuffer von Tabelle 8.*

Verd.	Ca <sup>++</sup>		P mg-%	PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>		Ca <sup>++</sup> : PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>
	mg-%	Milli- äquiv.-%		Milli- äquiv.-%	mg-%	
<i>Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt.</i>						
1 : 1	43,5	2,17	31,4	2,98	0,73	
1 : 2	23,5	1,17	21,4	2,03	0,58	
1 : 4	14,1	0,705	16,9	1,6	0,54	
1 : 8	8,18	0,41	15,5	1,47	0,28	
1 : 16	4,79	0,243	15,0	1,42	0,17	
1 : 32	4,3	0,214	15,1	1,43	0,15	
1 : 64	4,18	0,209	13,8	1,31	0,16	
<i>Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt.</i>						
1 : 1	44,2	2,21	32,5	3,08	0,72	
1 : 2	23,7	1,36	33,0	3,13	0,44	
1 : 4	22,0	1,1	30,0	2,84	0,39	
1 : 8	12,9	0,64	26,0	2,47	0,26	
1 : 16	9,4	0,47	23,8	2,26	0,21	
1 : 32	7,3	0,365	22,8	2,16	0,17	
1 : 64	5,3	0,263	22,2	2,1	0,13	

Das Verhältnis der Ca<sup>++</sup>- und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>-Werte, sowie die Änderung dieser Werte mit steigendem p<sub>H</sub> der ursprünglichen Pufferlösung wiederholen im grossen und ganzen das, was wir bei den Acetatpuffern bereits

gesehen haben. Der Vergleich zwischen dem Kurvenverlauf im Lactat- und Acetatpuffer ergibt aber sehr wesentliche Unterschiede, die — entsprechend den theoretischen Überlegungen — besonders in der  $\text{Ca}^{++}$ -Kurve zum Ausdruck kommen. Abgesehen davon, dass in Kurve 10 die  $\text{Ca}^{++}$ -Werte in der Lösung des tert. Phosphates höher liegen als in der des sekundären, liegen sämtliche  $\text{Ca}^{++}$ -Werte im Lactatpuffer hoch, ihr Abfall mit steigender Verdünnung erfolgt wesentlich steiler als im Acetatpuffer. Der lösende Einfluss des Säureanions ist nämlich von der absoluten Konzentration desselben abhängig, während das  $p_{\text{H}}$  als Funktion des Verhältnisses Säure:Salz sich mit steigender Verdünnung nur wenig verändert. Währenddem aber die Abnahme der absoluten Konzentration des Säureanions und die geringe  $p_{\text{H}}$ -Steigerung bei der Verdünnung in bezug auf das  $\text{Ca}^{++}$  gleichsinnig in der Richtung der verminderten Löslichkeit wirken, hebt sich ihre Wirkung in bezug auf das  $\text{PO}_4'''$  teilweise auf. Die Folge ist ein viel flacherer Verlauf der  $\text{PO}_4'''$ -Kurve, wodurch das Verhältnis  $\text{Ca}^{++} : \text{PO}_4'''$  wieder zugunsten des letzteren verschoben wird.

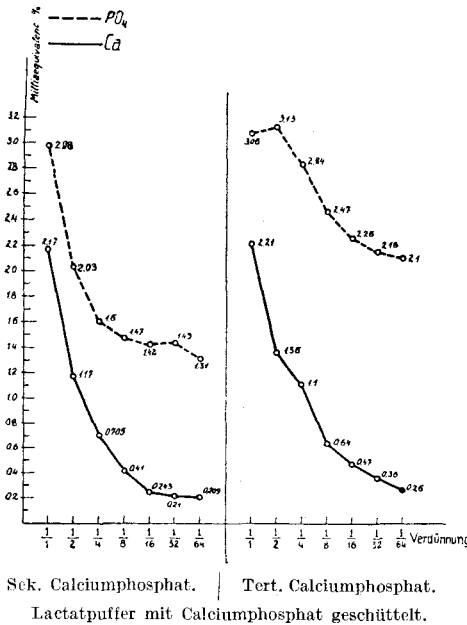


Fig. 10.  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{PO}_4'''$  im Lactatpuffer von Tabelle 9.

Es ergibt sich demnach, dass die Änderung des  $p_{\text{H}}$ -einer mit einem Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden Lösung auch von der chemischen Natur des gelösten Säureanions abhängig ist.

Aus diesen hier mitgeteilten Modellversuchen ist zu entnehmen, wie verwickelt aus den oben angeführten Gründen die Verhältnisse

in einem so komplizierten Gemisch wie die Fäces liegen müssen. Weitere Untersuchungen, die auch auf das alkalische Gebiet ausgedehnt werden sollen, sind im Gange; u. a. sollen sie zeigen, wie weit die von *Klinke* und *Leuthardt*<sup>1)</sup> vorgeschlagene Messung der Pufferungskapazität biologischer Flüssigkeiten, die auch die Phasenpufferung erfassen soll, ebenso auf den Stuhl anwendbar ist.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

## Über Stanni-dichlorid-diacetat und verwandte Salze

von **Fr. Fichter** und **Samuel Herzbein**<sup>2)</sup>.

(1. IV. 28.)

In einer Abhandlung über Seidenerschwerung wurde von *Fr. Fichter* und *Fr. Reichart*<sup>3)</sup> anhangsweise eine Verbindung erwähnt, die aus Stannichlorid, Eisessig und Essigsäure-anhydrid entsteht, und die als gemischtes Salz  $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  formuliert wurde. Wir haben die Untersuchung dieses Stoffes nochmals aufgenommen, namentlich im Hinblick auf die interessanten Veröffentlichungen von *M. Gina* und *E. Monath*<sup>4)</sup> über analoge, aus Titan(IV)chlorid erhaltene Verbindungen, deren einfachsten Vertreter wir ebenfalls bei jener Gelegenheit erhalten hatten. Die Titanverbindungen werden von den genannten Autoren als Komplexsalze aufgefasst.

### 1. Darstellung von Stanni-dichlorid-diacetat.

Gibt man 40 g Stannichlorid tropfenweise zu einem Gemisch von 40 g Eisessig und 5 g Essigsäure-anhydrid<sup>5)</sup>, so tritt starke Erwärmung ein, und nach dem Abdestillieren eines Teiles der Mischung scheidet sich in der Kälte das entstandene Salz in weissen stängligen Kryställchen ab. Erhitzt man so lange, als noch etwas übergeht, so hinterbleibt nur ein zäher Syrup, der nicht mehr krystallisiert; vielleicht ist der Ersatz von Chlorion durch Acetation dabei zu weit gegangen.

Man muss bei der Darstellung, beim Abdestillieren und beim Abfiltrieren der Krystalle die Feuchtigkeit sorgfältig fern halten, um eine Hydrolyse des empfindlichen Produkts zu verhüten; der Zusatz von Essigsäure-anhydrid verfolgt hauptsächlich die Absicht, der schädlichen Wirkung des Wassers entgegenzuarbeiten. Wählt man ihn zu hoch, so verursacht er Kondensationsreaktionen unter Braunfärbung, und die Ausbeute sinkt.

<sup>1)</sup> Klin. Wochenschr. **6**, 2409 (1927).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diss. *Samuel Herzbein*, Basel 1928.

<sup>3)</sup> Helv. **7**, 1082 (1924).

<sup>4)</sup> Z. anorg. Ch. **143**, 383 (1925); **166**, 306 (1927).

<sup>5)</sup> Früher wurden 10 g angewandt.



Die Ausbeute beträgt bei obigen Mengenverhältnissen, bei denen fast vier Mol. Essigsäure auf ein Mol. Stannichlorid kommen, 10 g oder 21,17% der berechneten Menge, auf das angewandte Stannichlorid bezogen. Nimmt man weniger Eisessig, so destilliert reichlich unverändertes Stannichlorid ab; nimmt man mehr Eisessig, so muss auch mehr Flüssigkeit verjagt werden. An der Zusammensetzung des auskrystallisierten Produktes wird dadurch nichts geändert, doch ist die Ausbeute niedriger, vielleicht weil die Reaktion zu weit schreitet. Wird statt Eisessig Essigsäure-anhydrid allein angewandt, so verläuft die Einwirkung heftiger, es tritt Braunfärbung ein und man riecht Acetylchlorid, aber ein krystallisiertes Salz ist nicht mehr zu erhalten.

Zur Analyse wurde die mit Eisessig und mit absolutem Äther ausgewaschene Substanz im Vakuumexsiccator getrocknet, im Wägefläschchen gewogen, in Wasser gelöst, wobei bereits Trübung auftritt, mit Ammoniak alkalisiert, und nach Zugabe von Ammoniumnitrat so lange gekocht, bis die Zinnsäure sich gut zusammengeballt hat. Die Zinnsäure wurde abfiltriert, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Im Filtrat vom Zinnsäureniederschlag wurde das Chlorion mit Silbernitrat gefällt. Zur Bestimmung der Essigsäure-anionen wurde eine andere Substanzportion nach dem Zusatz überschüssiger konz. Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure unter Vorlage eines gemessenen Volumens 0,1-n. Natronlauge zur Hälfte abdestilliert, das Wasser im Kolben ergänzt, nochmals abdestilliert, und schliesslich die Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert. Unsere Analysen bestätigen die früher angegebene Zusammensetzung.

Die Beständigkeit des Stanni-dichlorid-diacetats in trockener Atmosphäre wird beleuchtet durch die Analyse 3, die mit einem bei 50° im elektrisch geheizten Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz erwärmten Präparat ausgeführt wurde; sie ergab dieselbe Zusammensetzung wie die anderen Präparate.

1,0544 g Subst. gaben 0,5169 g SnO<sub>2</sub> und 0,9923 g AgCl  
 1,0202 g Subst. gaben 0,4866 g SnO<sub>2</sub> und 0,9545 g AgCl  
 0,7334 g Subst. gaben 0,3610 g SnO<sub>2</sub> und 0,7047 g AgCl  
 0,6818 g Subst. verbrauchten 45,48 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,6389 g Subst. verbrauchten 43,78 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,2218 g Subst. gaben in 20,95 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,135°.

SnCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Ber. Sn 38,57	Cl 23,05%
	Gef. „ 38,61; 37,57; 38,77	„ 23,28; 23,15; 23,77%
	Ber. CH <sub>3</sub> COO' 38,38%	Mol.-Gew. 307,66
	Gef. „ 39,38; 40,44%	„ 305,8

Um das Molekulargewicht bestimmen zu können, suchten wir vor allem nach einem nicht zersetzend wirkenden Lösungsmittel. Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol lösen den Körper auf, aber nach dem Abdestillieren hinterbleibt nur ein zäher Syrup. Ebenso wenig eignet sich Essigsäure-anhydrid. Wohl krystallisiert ein grosser Teil des Salzes wieder unverändert aus, aber die auftretende Braunfärbung beweist, dass daneben doch Zersetzung stattfindet. So griffen wir schliesslich zur kryoskopischen Methode mit sorgfältig ausgefrorenem Eisessig; Erwärmen damit führt bereits eine Veränderung herbei, vermutlich im Sinne einer weitergetriebenen Entfernung der Chlorionen, obschon das Salz ursprünglich aus Eisessiglösung dargestellt wird. Der Rührer wurde mit Hilfe eines Quecksilberverschlusses eingeführt, um ein Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden.

## 2. Hydrolyse des Stanni-dichlorid-diacetats.

Das frische Präparat bildet an der Zimmerluft Nebel und zerfließt, wobei der Geruch der Essigsäure auftritt, und das Gewicht auf etwa 110% des ursprünglichen zunimmt. Nach einigen Tagen tritt Gewichtskonstanz ein.

0,8163 g Subst. gaben 0,3530 g SnO <sub>2</sub> und 0,7139 g AgCl
1,0152 g Subst. verbrauchten 30,01 cm <sup>3</sup> 0,1-n. NaOH
SnCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)OH + 4 H <sub>2</sub> O Ber. Sn 35,15 Cl 21,00 CH <sub>3</sub> COO' 17,47%
Gef. „ 34,06 „ 21,62 „ 17,45%

Die völlig hypothetische Formel SnCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)OH + 4H<sub>2</sub>O — es liegt ja nur ein Syrup, kein krystallisierter Stoff vor — soll lediglich zeigen, dass die Hydrolyse in erster Linie die Acetatreste angreift, während die zwei Chlorionen noch vorhanden sind.

## 3. Stanni-dichlorid-diacetat und Chlorwasserstoffgas.

Leitet man bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoffgas über trockenes Stanni-dichlorid-diacetat, das sich in einem Destillierkölbchen befindet, so zerfließen die Krystalle unverzüglich, und bei 65° unter 50 mm Druck verflüchtigt sich alles in Form eines Gemenges von Stannichlorid und Eisessig, dessen Zusammensetzung aus den Verhältniszahlen einer mehrere Tage im Vakuumexsiccator aufbewahrten, an der Luft keine Salzsäuredämpfe mehr ausstossenden Probe des Destillates hervorgeht:

0,4663 g Subst. gaben 0,1656 g SnO <sub>2</sub> und 0,6542 g AgCl
0,5920 g Subst. verbrauchten 28,80 cm <sup>3</sup> 0,1-n. NaOH
Gef. Sn 28,18 Cl 34,71 CH <sub>3</sub> COO' 28,71%
Verhältnisse Sn : Cl : CH <sub>3</sub> COO' = 1 : 4,14 : 2,05

## 4. Stanni-dichlorid-diacetat und Pyridin.

Mit Pyridin reagiert das Stanni-dichlorid-diacetat rasch unter Selbsterwärmung; es löst sich vorübergehend auf, um unmittelbar darauf einen unlöslichen Niederschlag zu bilden, dessen Abscheidung durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Das Stanni-dichlorid-diacetat verhält sich dabei, wie wenn es ein äquimolekulares Gemenge von Stannichlorid und Stanniacetat wäre, und liefert das von *A. Werner* und *P. Pfeiffer*<sup>1)</sup> entdeckte Stannichlorid-pyridin (Tetrachloro-dipyridin-zinn) [SnCl<sub>4</sub> · 2Py], ein luftbeständiges, amorphes weisses Pulver. Die Ausbeute beträgt 60% vom Gewicht des angewandten Salzes (theoretisch 68,0%). Zur Analyse wird durch Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak das Pyridin ausgetrieben, hierauf die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, aufgeköcht, die Zinnsäure abfiltriert, und im Filtrat das Chlorion wie üblich gefällt.

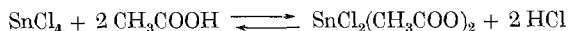
0,8530 g Subst. gaben 0,3202 g SnO <sub>2</sub> und 1,0641 g AgCl
0,5053 g Subst. gaben 0,1898 g SnO <sub>2</sub> und 0,6449 g AgCl
SnCl <sub>4</sub> · 2 Py Ber. Sn 28,35 Cl 33,88%
Gef. „ 29,57; 29,58 „ 30,86; 31,57%

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **17**, 103 (1898); **71**, 97 (1911).

Die Abweichungen in den Analysenzahlen kommen davon her, dass unvermeidlich bei der Behandlung mit Pyridin Zinnsäure mit dem Additionsprodukt ausfällt.

### 5. Theoretisches über Stanni-dichlorid-diacetat.

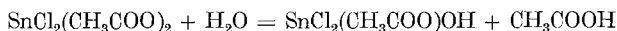
Aus den bisher mitgeteilten Versuchen kommt man zum Schluss, dass die Reaktion zwischen Stannichlorid und Eisessig sich im Sinne einer Verdrängung von zwei Chlorionen durch Acetationen abspielt:



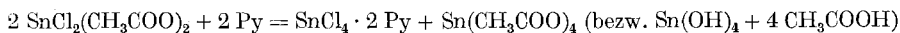
Ein Überschuss von Chlorwasserstoffgas bringt die Reaktion zur Umkehr. Die Veränderung, die das Doppelsalz beim Erwärmen mit Eisessig erleidet, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass noch mehr Chlorionen durch Acetationen ersetzt werden; doch kristallisieren jene Verbindungen nicht mehr.

Das Stanni-dichlorid-diacetat ist monomolekular; irgendwelche Anhaltspunkte für die Auffassung als Komplexverbindung fehlen. Versuche, durch Zugabe von Natriumacetat zum verwendeten Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid Komplexsalzmolekeln durch Reaktion mit Stannichlorid aufzubauen, blieben erfolglos.

Mit Wasserdampf reagiert das Stanni-dichlorid-diacetat ungefähr nach der Gleichung



mit Pyridin nach



Man kann sich fragen, weshalb bei der Bildung des Stanni-dichlorids-diacetat Essigsäure Chlorwasserstoff zu verdrängen vermag. Dabei ist zu bedenken, dass die Reaktion unter Wasserausschluss vor sich geht, so dass die aus Leitfähigkeitsmessungen in wässriger Lösung abgeleiteten Stärkeverhältnisse nicht mehr gelten; dagegen wird der Verlauf der Reaktion begünstigt durch den Überschuss an Eisessig, durch die grössere Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffgases und durch die grosse Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Eisessig, die wohl auf Verbindungsbildung beruht<sup>1)</sup>. Eine Reihe analoger Reaktionen ist übrigens längst beschrieben; so entsteht aus Calciumchlorid mit Eisessig ein Salz von der Formel  $\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>, aus Aluminiumchlorid mit warmem Eisessig ein Salz von der Formel  $2 \text{AlCl}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{COO}) + 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> und mit warmem Essigsäure-anhydrid das wasserfreie  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ <sup>4)</sup>. Eine Analogie in derselben Elementenfamilie bietet das Verhalten des Zirkontetrachlorids, das, mit Eisessig erwärmt, das normale Acetat

<sup>1)</sup> Die Verbindung  $2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3 \text{HCl}$  ist allerdings nur bei niedriger Temperatur beständig, *Mc. Intosh*, *Am. Soc.* **28**, 589 (1906)

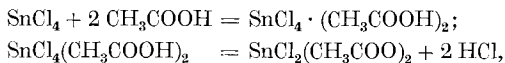
<sup>2)</sup> *Benrath*, *J. pr.* [2] **72**, 235 (1905).

<sup>3)</sup> *Benrath*, *J. pr.* [2] **72**, 233 (1905).

<sup>4)</sup> *Adrianowsky*, *Z.* **11**, 116 (1879).

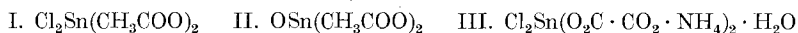
Zr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub><sup>1)</sup> bildet, während beim Erwärmen mit Benzoesäure ein unserem Stanni-dichlorid-diacetat völlig entsprechendes Zirkon-dichlorid-dibenzoat ZrCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub><sup>2)</sup> entsteht.

Nimmt man an, die erste Stufe der Reaktion zwischen Stannichlorid und Eisessig beruhe auf der Bildung einer Additionsverbindung, die erst nachträglich Chlorwasserstoff verliert



so wird es verständlich, dass die Reaktion besonders glatt mit Stannichlorid verläuft, das bekanntlich eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen aufweist, während Stannibromid und Stannijodid mit Eisessig nicht reagieren wollen; Stannijodid lässt sich aus heissem Eisessig unverändert auskrystallisieren.

Unser Stanni-dichlorid-diacetat schliesst sich ungezwungen dem von *E. Elöd* und *F. Kolbach*<sup>3)</sup> vor kurzem beschriebenen basischen Stanniacetat (Stannylacetat, analog dem länger bekannten Zirkonylacetat, ZrO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub><sup>4)</sup> an; jenes Salz II erscheint gewissermassen als die unserem Chlorid I entsprechende Base:



Ebenso ist das Ammonium-dichloro-dioxalato-stanneat III von *E. Elöd* und *F. Kolbach*<sup>5)</sup> unserem Chlorid-acetat vergleichbar.

#### 6. Verhalten von Stannichlorid gegen die Homologen der Essigsäure; Stanni-dichlorid-dipropionat und Stanni-dichlorid-dibutyrat.

a) Ameisensäure: Stannichlorid reagiert bei lebhaftem Schütteln mit wasserfreier Ameisensäure unter Erwärnung; durch Abdestillieren im Vakuum erhält man unter reichlicher Gasentwicklung schliesslich einen steifen, hygroskopischen Schaum, in welchem etwa <sup>3</sup>/<sub>8</sub> der Chlorionen durch Formationen verdrängt sind. Die Zersetzlichkeit der Ameisensäure verhindert eine glattere Reaktion mit Bildung eines krystallisierten wohldefinierten Salzes.

b) Propionsäure: Mit Monochloressigsäure gibt Stannichlorid keine krystallisierte Verbindung; dagegen liefert Propionsäure ganz analog der Essigsäure beim Erwärmen mit Stannichlorid und Abdestillieren eines Teils der Mischung ein krystallisiertes, hygroskopisches Stannichlorid -dipropionat, in etwas geringerer Ausbeute (5 g aus 40 g SnCl<sub>4</sub>).

<sup>1)</sup> *A. Rosenheim* und *J. Hertzmann*, B. **40**, 813 (1907).

<sup>2)</sup> *A. Rosenheim* und *J. Hertzmann*, B. **40**, 812 (1907).

<sup>3)</sup> *Z. anorg. Ch.* **164**, 303 (1927).

<sup>4)</sup> B. **40**, 813 (1907).

<sup>5)</sup> *Z. anorg. Ch.* **164**, 307 (1927).

0,5708 g Subst. gaben 0,2565 g SnO<sub>2</sub> und 0,4822 g AgCl  
 0,7638 g Subst. gaben 0,3438 g SnO<sub>2</sub> und 0,6431 g AgCl  
 0,5483 g Subst. gaben 0,2439 g SnO<sub>2</sub> und 0,4672 g AgCl  
 0,6031 g Subst. verbrauchten 38,74 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,8171 g Subst. verbrauchten 50,96 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,7822 g Subst. verbrauchten 48,10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

SnCl<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Ber. Sn	35,36	Cl	21,13	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	43,51%
Gef. „	35,39; 35,46; 35,04	„	20,90; 20,83; 21,08	„	46,91; 45,55; 44,91%

Die zu den Analysen 3 und 6 verwendete Substanz hatte 3 Wochen im Vakuumexsiccator gestanden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Das Stanni-dichlorid-dipropionat wird durch Chlorwasserstoffgas glatt wieder in die Ausgangsmaterialien zerlegt.

c) Buttersäure: Zu 60 g wasserfreier, frisch destillierter Buttersäure wurden 40 g Stannichlorid zugetropft, durch Schütteln gemischt, wobei Erwärmung und geringe Braunfärbung eintrat, ein grosser Teil der Mischung abdestilliert und die dickflüssige Mutterlauge der Krystallisation überlassen. Erst nach einigen Tagen erscheinen feine weisse Krystalle, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt nur 3 g. Zur Analyse blieb die Substanz eine Woche im Vakuumexsiccator stehen.

0,6940 g Subst. gaben 0,2836 g SnO<sub>2</sub> und 0,5417 g AgCl  
 0,6364 g Subst. gaben 0,2614 g SnO<sub>2</sub> und 0,5015 g AgCl  
 0,6240 g Subst. verbrauchten 34,52 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,4956 g Subst. verbrauchten 28,33 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

SnCl <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. Sn	32,63	Cl	19,50	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	47,87%
	Gef. „	32,19; 32,35	„	19,31; 19,50	„	48,16; 49,76%

d) Isovaleriansäure bildete beim Erhitzen mit Stannichlorid kein krystallisiertes Salz; ebensowenig gelangen uns Versuche mit aromatischen Säuren. *A. Rosenheim* und *R. Schnabel*<sup>1)</sup> haben durch Kochen von Stannichlorid mit der reaktionsfähigen Salicylsäure in Chloroformlösung eine Verbindung SnCl<sub>2</sub>(O · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · COOH)<sub>2</sub> · HCl isoliert; uns ist dieser Versuch einstweilen nicht geglückt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

<sup>1)</sup> B. **38**, 2779 (1905).

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1927.**

---

**Décembre.**

260. *Abbondio (Félix)*. Contribution à l'étude des acides cumidiniques et pyromellitiques substitués. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
261. *Bach (R.)*. La conductibilité électrique des cristaux d'oxyde de zinc. Zurich. Lab. de physique de l'Ecole polytechn. — Arch. Gen. **1927**, 426.
262. *Baur (Emil)* und *Neuweiler (C.)*. Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 901.
263. *Béguin-Golovine (C.)*. Quelques recherches biochimiques sur les extraits stabilisés de MM. H. Golaz et K. Siegfried. Bâle. — J. pharm. ch., **6**, 545.
264. *Berlin (Max)*. Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
265. *Bleyer (L.)*. Das verschiedene Verhalten der Toxine und der Eiweissantigene zu den Na-Salzen der Alkylresorcincarbonsäuren; die hydrotropischen Eigenschaften dieser Salze. Basel. Hygien. Inst. — Ztschr. Hyg. Infekt.-Krank. **107**, 702.
266. *Bloch (Alfred)*. Beitrag zur Anthocyanforschung. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
267. *Diesbach (Henri de)* et *Weid (Edmond von der)*. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **10**, 886.
268. *Disler (Albert)*. Über Anthrachinon-isatogen und weitere Kondensationsprodukte mit Anthrachinon-2-aldehyd. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
269. *Egg (Carla)* und *Klinke (K.)*. Über die Anwendung der Stolte'schen Veraschungsmethode in der Mikroanalyse. Basel. Univ. — Bioch. Z. **191**, 439.
270. *Erlenmeyer (Hans)*. Über das Klettern von Krystallen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 896.
271. *Fellenberg (Th. von)*. Die Bestimmung des Rest-Stickstoffs zur Bewertung von Gelatine und gelatinehaltigen Produkten. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 335 und Z. Unters. Lebensm. **54**, 481.
272. *Fellenberg (Th. von)*. Obsttresterbranntweine mit unnormalen Geruch und Geschmack. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **18**, 337 und Z. Unters. Lebensm. **54**, 483.
273. *Fichter (Fr.)* und *Zumbrunn (Robert)*. Über Di-capronyl-peroxyd und Capronpersäure und über den Nachweis von Peroxyden bei der Elektrolyse des Kaliumcapronates. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **10**, 869.
274. *Fierz-David (Hans Eduard)*. The Formation of 1,2-Dichloro-anthraquinone and 2,3-Dichloro-anthraquinone from o-Dichlorobenzene. Zurich. Org.-Techn. Lab. — Am. Soc. **49**, 2334.
275. *Freuler (Rudolf)*. Zur Kenntnis der Cellobiase, Gentiobiase und Glycerophosphatase. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
276. *Gehrckens (Carl August)*. Über substituierte Vulpinsäuren und Oxalesterkondensationen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

277. *Gerber (Viktor)*. Über die Bedeutung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Milch und ein neues, praktisches Verfahren zu deren Bestimmung. Zürich. Z. Unters. Lebensm. **54**, 257.
278. *Gränacher (Ch.)* und *Gulbas (G.)*. Über Glyoxalone und Glyoxalidone. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 819.
279. *Gränacher (Ch.)* und *Landolt (H.)*. Über 3,5-Hydantoinderivate als Anhydridformen von Aminosäure-diureiden. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 799.
280. *Gränacher (Ch.)* und *Wolf (G.)*. Zur Kenntnis der Hypobromittitration von Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 815.
281. *Graf (Ernst)*. Zur Kenntnis der Methämoglobinbildung. Diss. Basel (Prof. Spiro).
282. *Guggenbühl (Gustav A.)*. Über Kondensation der Isatin-7-carbonsäure mit Phenylhydroxylamin. Einwirkung von Thionylchlorid auf Isatinphenylhydroxylamin. Diss. Basel (Prof. Rupe).
283. *Hafner (E. A.)*. Zur Energetik der Aussalzung. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **188**, 259.
284. *Hanhart (Walther)*. Über aromatische Polysulfide. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
285. *Haverkamp-Begemann (Pauline)*. Über Kondensationen mit o-Aminobenzaldehyd. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
286. *Heuss (Wolfgang)*. Zur Kenntnis der Vulpinsäure. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
287. *Honegger (Max)*. Zur Kenntnis des Fluors. Diss. Basel (Prof. Spiro).
288. *Imiya (Tomokichi)*. Beiträge zur Kenntnis des Tolubalsams. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
289. *Jakl (Joseph)*. Über organische Polysulfide. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
290. *Jakober (Fridolin)*. Über Bildung und Verhalten dünner elektrolytischer Metallschichten. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
291. *Jezler (Adolf)*. Versuche über Jodbindung an aromatische Körper. Diss. Basel (Prof. Spiro).
292. *Jonas (Raphaël)*. Recherches sur la constitution des cyanoquinolanes. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
293. *Kalberer (O. E.)*. Vereinfachung der  $p_H$ -Bestimmung durch Einführung einer direkt anzeigenden Skala auf der Messbrücke. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz, **41**, 711.
294. *Kalberer (O. E.)*. Die Bestimmung des  $p_H$  in Bodenproben nach Gillespie. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz, **41**, 715.
295. *Karrer (P.)* und *Helfenstein (A.)*. Die Konstitution der Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 789.
296. *Karrer (P.)* und *Link (Karl Paul)*. Zur Kenntnis der Acylderivate der Chinasäure. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 794.
297. *Kellenberger (Karl)*. Zur Chemie der bakteriellen Toxine. Diss. Basel (Prof. Doerr).
298. *Koch (Hugo)*. Contribution à l'étude de l'hydrolyse de la cellulose en vue de l'obtention du glucose et de l'alcool. Thèse. Genève (Prof. Briner).
299. *Koestler (G.)*. Kritische Betrachtungen über die Methodik der Trockensubstanzbestimmung in Milch. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. Anst. — Landw. Jahrbuch der Schweiz, **41**, 822.
300. *Kreis (Hans)* und *Studinger (Josef)*. Die Neusal-Methode. Nachweis und Bestimmung von Vanillin in Brantwein. Basel. Lab. des Kantons-Chemikers. — Mitt. **18**, 333.
301. *Kuhn (Werner)*. L'équilibre chimique thermique au point de vue cinétique et photochimique. Thèse. Univ. Zurich (Prof. Henri).
302. *Lempert (Constantin)*. Oxydation catalytique de l'ammoniaque par l'oxygène. Thèse. Genève (Prof. Duparc).

303. *Leuthardt (Franz)*. Zur Theorie der Wasserstoffelektrode. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **10**, 888.
304. *Lienhard (Hans)*. Untersuchungen über die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der normalen und pathologischen Kuhmilch. Diss. Univ. Zürich (Prof. Frei).
305. *Muhlemann (George Washington)*. Sur une nouvelle méthode de séparation des acides  $\alpha$ -aminés résultant de l'hydrolyse des protides. Thèse. Genève (Prof. Cherbulliez).
306. *Oestreicher (Alfred)*. Über den Nachweis des Harnstoffes in den Geweben mittels Xanthhydrol. Diss. Bern (Prof. Wegelin).
307. *Oppenheim (Marc)*. Beiträge zu den Fragen der Gallenfarbstoffbildung. Diss. Univ. Zürich (Prof. Naegeli).
308. *Ott (E)*. Über den Einfluss der Kühlung auf den Naphthalingehalt des Gases. Zürich-Schlieren. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **7**, 280.
309. *Partos (Ladislav)*. La distillation du strychnol sous pression réduite. Quelques dérivés de la  $\beta$ -phényléthylamine. Thèse. Genève (Pictet et Helfer).
310. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über Mandel-, Aprikosenkern- und Pfirsichkernöl. Basel. — Z. Unters. Lebensm. **54**, 233.
311. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (R.)*. Über Entstehung und Nachweis der Verdorbenheit von Fetten und Ölen. Basel. — Z. Unters. Lebensm. **54**, 242.
312. *Reber (K.)*. Über eine neue Identitätsreaktion auf  $\beta$ -Naphthol. Basel. — Schw. Ap. Z. **65**, 589.
313. *Ritter (E.)*. Vegetationsversuche zur Bestimmung des Wertes des Dicalciumphosphates als Phosphorsäuredünger. Liebefeld-Bern. Schw. Agrik.-chem. Anstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz. **41**, 787.
314. *Romang (Armin)*. Über disperses Zinndioxyd. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
315. *Rosenthaler (L.)*. Chemische Charakterisierung von Drogen. Bern. Univ. — Pharmazeut. Ztg. **72**, 1613.
316. *Rüst (Ernst)*. Chemie für Alle. (Stuttgart).
317. *Ruggli (Paul)* und *Disler (Albert)*. Über Anthrachinonyl-isatogen und weitere Kondensationsprodukte aus Anthrachinon-2-aldehyd. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **10**, 938.
318. *Rupe (H.)* und *Guggenbühl (Gustav A.)*. Das Phenylhydroxylamin-derivat der Isatin- $\gamma$ -carbonsäure. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **10**, 926.
319. *Rupe (H.)*, *Héritier (Alwin)* und *Schäfer (Karl)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Optisch-aktive Myrthenyllderivate. Basel — A. **459**, 171.
320. *Rupe (H.)* und *Huber (Adolf)*. Oxymethylen-Aldehyde. Kondensationen mit Oxymethylen-phenylacetaldehyd. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **10**, 846.
321. *Rupe (H.)* und *Kumbli (Eduard)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Der Einfluss der dreifachen Bindung. Basel. — A. **459**, 195.
322. *Rupe (H.)* und *Stern (Léon)*. Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Reduktion der Nitrile. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **10**, 859.
323. *Ruzicka (L.)* und *Rudolph (E. A.)*. Beiträge zur Kenntnis der Dehydrierung mit Schwefel und des dehydrierenden Abbaus mit Braunstein und Schwefelsäure. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 915.
324. *Ruzicka (L.)* und *Rudolph (E. A.)*. Zur Kenntnis der Gallensäuren. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **10**, 920.
325. *Sarwat (Aziz)*. Sur un procédé permettant de reconnaître et de doser quelques diastases protéolytiques. Thèse. Lausanne (Prof. Arthus).
326. *Schlumpf (Edwin Ernst)*. Beiträge zur Wertbestimmung einiger Arznei-Drogen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).



327. *Schou (Svend Aage)*. Über die Lichtabsorption einiger Anthocyanidine. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 907.
328. *Schubert (Paul)*. Über den enzymatischen Abbau von nativer Zellulose und von Kunstseide. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
329. *Schwarz (Fritz)*. Der Alkoholnachweis in der forensischen Praxis unter Berücksichtigung der Technik. Zürich. Univ. — Dtsch. Ztschr. gerichtl. Medizin, **10**, 377.
330. *Sihvonen (V.)*. Über die Natur der Desensibilierung. Zürich. — Z. wiss. Phot., **25**, 1.
331. *Stäger (H.)* und *Zschokke (H.)*. Potentialmessungen an nichtrostenden Stählen. Baden. Metallogr. Lab. der A.G. Brown, Boveri & Co. — Z. angew. Ch. **40**, 1265.
332. *Staub (H.)*. Über die Brechwurzel-Alkaloide. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **10**, 826.
333. *Staub (Hans)*. Ein Jahrhundert chemischer Forschung über Ipecacuanha-Alkaloide. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
334. *Stern (Léon)*. Beiträge zur katalytischen Reduktion ungesättigter Verbindungen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
335. *Tschopp (Ernst)*. Eine Mikromethode zur Bestimmung des Magnesiumions in biologischen Flüssigkeiten und Organen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **10**, 843.
336. *Voellmy (Hans)*. Über die Dispersion ultravioletter Strahlen durch flüssige organische Substanzen. Diss. Univ. Zürich und Z. physikal. Ch. **127**, 305.
337. *Wijk (Antoine J.A. van der)*. Etude de l'action chimique de l'effluve sur le système hydrogène-azote-mercure. Thèse. Genève (Prof. Briner).

1928.

Janvier.

1. *Baur (Emil)*. Versuche zur Reduktion der Kohlensäure. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **131**, 143.
2. *Berthoud (A.)*. Photochimie. (Paris) Neuchâtel.
3. *Berthoud (A.)* et *Béraneck (J.)*. Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes. Action du brome sur l'alcool éthylique. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. — J. chim. phys. **25**, 28.
4. *Berthoud (A.)* et *Nicolet (G.)*. Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes. Action du brome sur le nitrile de l'acide  $\alpha$ -phénylglutamique. Neuchâtel. Laboratoires de ch. inorg. et de ch. phys. — J. chim. phys. **25**, 40.
5. *Dhéré (Ch.)*. Hémochromogène, hématine réduite et carboxyhématine. Fribourg. — C. r. Soc. biol. **97**, 1660.
6. *Ephraïm (Fritz)*. Über das Reflexionsspektrum des Praseodyms in kovalenten Verbindungen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **61**, 80.
7. *Ephraïm (Fritz)* und *Bloch (Rudolf)*. Über Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung (beobachtet an Praseodymverbindungen). Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **61**, 65.
8. *Ephraïm (Fritz)* und *Bloch (Rudolf)*. Das Spektrum von Praseodymsalzen sauerstoffhaltiger Säuren. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **61**, 72.
9. *Kuhn (Richard)* und *Furter (Max)*. Über die aktiven Wasserstoffatome des Hämins. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — B. **61**, 127.
10. *Kuhn (Richard)* und *Machemer (Hans)*. Die Konstitution der Metallkomplexe des Indigos. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — B. **61**, 118.
11. *Posternak (Swiegel)* et *Posternak (Théodore)*. Sur un éther inositotétraphosphorique naturel optiquement actif. Genève. — C. r. **186**, 261.

12. *Rosenthaler (L.)*. Chemische Charakterisierung von Drogen. Das Verhalten von Agar gegen Jod. Bern. Univ. — Pharmaz. Ztg. **73**, 77.
13. *Schneider (W.)*. Kritische und experimentelle Prüfung der Wertbestimmung des Perubalsams. Zürich. — Pharm. Acta Helv. **2**, 211, 240; **3**, 11.
14. *Truvinger (Ernst)*. Beobachtungen über den Einfluss einer Düngung mit kohlensaurem Kalk auf saurem Boden auf das Wachstum einiger Kulturpflanzen. Liebefeld-Bern. Schw. Agrik.-chem. Anstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz, **41**, 765.
15. *Truvinger (Ernst)*. Phosphorsäuredüngungsversuche auf Wiesenland. Vergleichende Phosphorsäure-Ersatzdüngungsversuche mit Superphosphat, Thomasmehl und entleimten Knochenmehl. Liebefeld-Bern. Agrik.-chem. Anstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz, **41**, 861.
16. *Tschopp (Ernst)*. Zur Kenntnis des Cholesterins. Diss. Basel (Prof. Spiro).
17. *Tschopp (Ernst)*. Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen. Basel. Univ. — Mikrochemie **5**, 161.
18. *Tuorila (Pauli)*. Eine ultramikroskopische Methode zur Bestimmung der Ladungsgrösse kolloider Teilchen. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Koll. Z. **44**, 11.
19. *Verda (A.)*. Sur un nouveau composé du molybdène, le phosphoconjugué céruléomolybdique de Dénigès. Lugano. — Pharm. Acta Helv. **3**, 4.

### Février.

20. *Balavoine (P.)*. Détermination approximative et rapide de l'acidité volatile du vin. Genève. Laboratoire cantonal. — Mitt. **19**, 66.
21. *Barbier (Henri)*. Sur l'éther méthylique de l'isobutyl-acétyl-méta-crésol et ses produits de nitration. Genève. Lab. scient. des Usines L. Givaudan et Cie. — Helv. **11**, 152.
22. *Barbier (Henri)*. Elimination de chaînes latérales dans la nitration des composés aromatiques. Genève. Lab. scient. des Usines L. Givaudan et Cie. — Helv. **11**, 157.
23. *Baur (Emil) und Müller (Emil)*. Über die Elektrolyse der Benzoesäure. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **34**, 98.
24. *Bistrzycki (A.) und Niederberger (W.)*. Über das 3,3'-Difuchsonyl und verwandte Verbindungen. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 261.
25. *Capeller (Richard de)*. Recherches dans le groupe des muscs artificiels. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 166, 170.
26. *Elger (F.)*. Über das Vorkommen von Harmin in einer südamerikanischen Liane (Yagé). Basel. Chem. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — Helv. **11**, 162.
27. *Faust (O.), Karrer (P.) und Schubert (P.)*. Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens von Viscoseseiden zu Schnecken-cellulase. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 231.
28. *Fellenberg (Th. von)*. Zur Geochemie des Jods. Der atmophile Charakter des Jods. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 43.
29. *Fellenberg (Th. von)*. Zum Nachweis von Stärkedextrin in Honig. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 49.
30. *Fellenberg (Th. von)*. Stärkebestimmung in Kindermehl. Vevey. Zentrallab. der Nestlé Condensed Milk Co. — Mitt. **19**, 51.
31. *Fellenberg (Th. von)*. Drahtnetze mit zentralem Asbestbelag. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 57.
32. *Fellenberg (Th. von) und Honegger (Paula)*. Die Wasserbestimmung in Sauermilchpulver. Vevey. Zentrallab. der Nestlé Condensed Milk Co. — Mitt. **19**, 53.

33. *Fierz-David (Hans Eduard)*. Berichtigung betreffend die Sulfuration des Anthrachinons. Zürich. Org.-techn. Lab. der T.H. — Helv. **11**, 197.
34. *Goldstein (Henri) et Vaymatchar (Jean)*. Quelques dérivés de l'acide phénylanthranilique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 239.
35. *Goldstein (Henri) et Vaymatchar (Jean)*. Synthèses dans la classe des carbazines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 245.
36. *Goldstein (Henri) et Warnéry (Alfred)*. Recherches sur les azoxines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 250.
37. *Gränacher (Ch.) und Wolf (G.)*. Zur Stereochemie der Carbonyl-bis-aminosäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 172.
38. *Hauser (Hermann)*. Zur Kenntnis der 2-(Aminophenyl)-benzthiazole. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 197.
39. *Karrer (P.) und Schubert (P.)*. Über das Grenzflächenpotential von Textilfasern in Wasser. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 221.
40. *Karrer (P.) und Schubert (P.)*. Über das Verhalten verschiedener Cellulosen gegen Schnecken-cellulase. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 221.
41. *Karrer (P.), Wehrli (W.), Biedermann (E.) und Vedova (M. dalla)*. Über den Umsatz organischer Halogenverbindungen mit Kupfer bei Anwesenheit von Pyridin. — Helv. **11**, 233.
42. *Kreis (Hans) und Studinger (Josef)*. Nachweis und Bestimmung von Vanillin in Brantwein. Basel. — Mitt. **19**, 59.
43. *Kuhn (Richard) und Seyffert (Carl)*. Verwandlung des Hämins und Meso-hämins in Isomere. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — B. **61**, 307.
44. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 3.
45. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Die Dissoziationskonstanten der Halogenbenzoesäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 31.
46. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Über die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 44.
47. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren. Die Dissoziationskonstanten der Cyclohexandicarbonensäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 50.
48. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren. Das Adsorptionsverhalten der Hexahydrophthalsäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 70.
49. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Die Konjugationsverhältnisse im Naphthalin. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 79.
50. *Kuhn (Richard) und Winterstein (Alfred)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Synthese von Diphenyl-poly-enen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 87.
51. *Kuhn (Richard) und Winterstein (Alfred)*. Synthese von Biphenyl-poly-enen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 116.
52. *Kuhn (Richard) und Winterstein (Alfred)*. Wasserstoff- und Brom-anlagerung an Poly-ene. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 123.
53. *Kuhn (Richard) und Winterstein (Alfred)*. Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Poly-ene. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — Helv. **11**, 144.
54. *Pictet (Amé) und Vogel (Hans)*. Synthèse du lactose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 209.
55. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäure-Frage. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 31.
56. *Ruggli (Paul) und Marszak (Israel)*. Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **11**, 180.

57. *Ruzicka (L.), Capato (E.) und Huyser (H.W.)*. Über die Sesquiterpenverbindungen des Vetiveröls, des westindischen Sandelholzöls und des Galgantöls. Zürich. Chem. Inst. der T.H. — R. **47**, 370.
58. *Ruzicka (L.) und Rudolph (E. A.)*. Über die Sesquiterpenverbindungen des Kamillenöls und des Schafgarbenöls. Zürich. Chem. Inst. der T.H. — Helv. **11**, 253.
59. *Schweizer (Ch.)*. Orientierende Versuche über die antiseptische Wirkung von wasserlöslichen organischen Lebensmittelfarbstoffen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 1.
60. *Vogel (Hans) et Pictet (Amé)*. Sur la dépolymérisation de l'inuline. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 215.
61. *Werder (J.) und Zäch (C.)*. Zur Unterscheidung von Trockenbeerwein und Naturwein mit Hilfe der Analysenquarzlampe. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mittl. **19**, 60.
62. *Zäch (Clemens)*. Über die Methoden zum chemischen Nachweis der Vitamine. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 61.
63. *Zetzsche (Fritz), Cholatnikow (Chana) und Scherz (Kurth)*. Untersuchungen über den Kork. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **11**, 272. A. P.

---

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Handbuch der Anorganischen Chemie, herausgegeben von Prof. Dr. *R. Abegg* †, Dr. *Fr. Auerbach* † und Prof. Dr. *I. Koppel*. Vierter Band, dritte Abteilung, erster Teil: Die Edelgase, von Dr. *Eugen Rabinowitsch*, mit 50 Fig. und 232 Tabellen im Text. Leipzig, Verlag von S. Hirzel 1928. Geh. M. 45.—, geb. M. 48.—.

*Smith-Haber's* Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie, unter Mitarbeit von Dr. *W. Feitknecht* und Dr. *H. W. Kohlschütter* neu herausgegeben von Prof. Dr. *V. Kohlschütter*. Verlag G. Braun in Karlsruhe 1928.

Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse, von *F. Fichter*, 4. ergänzte Auflage. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke 1928.

---

## Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1927.

### Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1927 beträgt **Fr. 79,761.72** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1927 . . . . .	Fr. 9,865.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 118.90
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 13,102.86
Guthaben auf Postcheck-Konto per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 7,596.56
Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 47,093.60
Ausstehende Rechnungen für Inserate H.C.A. per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 1,332.40
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 652.40
	<u>Fr. 79,761.72</u>

Der Wertschriftenbestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1927 bewertet, ergab einen Kursgewinn von **Fr. 82.50**, welche zu Gunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1927 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1928 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von **Fr. 79,761.72** der unter den Passiven eingesetzte Betrag von . . . . . **„ 7,564.—** in Abzug zu bringen, sodass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1927 **Fr. 72,197.72** beträgt.

Das Vermögen betrug am 31. Dezember 1926 . . . . .	Fr. 63,130.25
„ „ „ „ 31. „ 1927 . . . . .	„ 72,197.72
Das Vermögen hat zugenommen um . . . . .	<u>Fr. 9,067.47</u>

### Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds sowie den per 31. Dezember 1927 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1928 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds . . . . .	Fr. 55,930.50
Allgemeiner Fonds . . . . .	„ 7,656.77
Spezial-Fonds . . . . .	„ 6,526.30
Werner-Fonds . . . . .	„ 2,084.15
Beiträge für das Jahr 1928 . . . . .	„ 7,564.—
	<u>Fr. 79,761.72</u>

### Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1927 hat mit einem Saldo von . . . . . **Fr. 47,008.75** begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno-Beiträge per 1927 . . . . .	Fr. 6,584.40
Beiträge und Abonnements . . . . .	„ 33,993.50
Diverse Zuwendungen laut folgender Aufstellung . . . . .	„ 6,500.—
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank per 1927 . . . . .	„ 2,093.60
Inserate in der H. C. A. per 1927 . . . . .	„ 7,106.55
Ausstehende Rechnungen für Inserate in der H.C.A. per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 1,332.40
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1927 . . . . .	„ 590.40
	<u>„ 58,200.85</u>

Übertrag Fr. 105,209.60

	Übertrag	Fr. 105,209.60
Die Ausgaben erforderten . . . . .	Fr. 39,130.55	
Storno ausstehende Beiträge per 1926 . . . . .	,, 1,184.80	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 1926 . . . . .	,, 1,399.75	
Per 31. Dezember 1927 eingegangene Beiträge für das Jahr 1928. . . . .	,, 7,564.—	,, 49,279.10
sodass per 31. Dezember 1927 ein Saldo von . . . . .		<u>Fr. 55,930.50</u>

Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:

Bundessubvention durch Schweiz. Naturforschende Gesellschaft, Aarau . . . . .	Fr. 2,500.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel . . . . .	,, 2,500.—
Geschenk von Fr. Dr. Marie Gnehm, Zürich, zur Erinnerung an ihren Vater, Herrn Prof. Dr. Gnehm . . . . .	,, 1,000.—
Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, Zofingen . . . . .	,, 500.—
	<u>Fr. 6,500.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um **Fr. 8,921.75** zugenommen. — Zu diesem Ergebnisse haben beigetragen: die Zuwendungen von Fr. 6,500.—, sowie Konto-Korrent-Zinsen mit Fr. 2,100.—

Die Kosten der Zeitschrift erforderten Fr. 1,200.— weniger als im Vorjahre, dagegen kam der Neudruck von Band I und II in je 200 Exemplaren auf **Fr. 8,500.—**, und der Ankauf von Band VII in 75 Exemplaren auf **Fr. 1,500.—** zu stehen. — Diese Auslagen konnten durch den Eingang an Inseraten mit Fr. 7,000.— sowie durch Nachlieferungen früherer Jahrgänge, die Fr. 3,500.— einbrachten, gedeckt werden.

#### Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1927 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . . . . .	Fr. 7,801.40
Die Einnahmen betragen . . . . .	Fr. 2,797.17
Kursgewinn auf Wertschriften-Bestand . . . . .	,, 82.50
	<u>Fr. 10,681.07</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf . . . . .	,, 3,024.30
Saldo per 31. Dezember 1927	<u>Fr. 7,656.77</u>

Im Berichtsjahre ist die Gesellschaft zur Eidg. Kriegssteuer herangezogen worden und musste für die Jahre 1925/28 **Fr. 82.50** als Vermögenssteuer bezahlen. — Ein eingereicherter Rekurs wurde abgewiesen. — Die übrigen Ausgaben für Drucksachen, Porti und Honorar sind im gleichen Verhältnis wie in den Vorjahren.

Dieser Fonds hat um **Fr. 144.63** abgenommen.

#### Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1927 ergab sich ein Saldo von . . . . .	Fr. 6,144.70
Die Einnahmen per 1927 aus Anteil an Beiträgen betragen . . . . .	,, 381.60
sodass per 31. Dezember 1927 ein Saldo von . . . . .	<u>Fr. 6,526.30</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme **Fr. 381.60.**

#### Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1927 betrug . . . . .	Fr. 2,175.40
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. von . . . . .	,, 108.75
	<u>Fr. 2,284.15</u>
abzüglich Werner-Preis an Dr. Henri Goldstein, Lausanne . . . . .	,, 200.—
Saldo per 31. Dezember 1927	<u>Fr. 2,084.15</u>

Abnahme **Fr. 91.25.**

17. Januar 1928.

Der Schatzmeister:  
(sign.) Dr. G. Engi.

## Interprétation des réactions d'oxydation et de réduction de la chimie analytique par la théorie électronique

par L. Duparc, E. Rogovine et P. Wenger.

(30. IV. 28.)

D'après la théorie électronique et en se basant sur le modèle de *Bohr*, la constitution des atomes peut être représentée de la façon suivante:

La presque totalité de la masse atomique est concentrée dans le noyau, très petit, dont le diamètre est de l'ordre de  $3 \times 10^{-13}$  cm. à  $3 \times 10^{-12}$  cm. et qui occupe le centre de l'atome. Ce noyau est composé de protons et d'électrons. Les protons sont porteurs des charges électriques élémentaires positives en nombre „N“. Les électrons sont les particules d'électricité négative dont le nombre est voisin de „ $\frac{N}{2}$ “, dans un système atomique stable. Autour de ce noyau, à des distances relativement très grandes, gravitent, sur des orbites déterminées, les électrons. La somme de leurs charges doit neutraliser la charge positive du noyau. Ces orbites sont en nombre variable, suivant les éléments. La couche électronique externe, connue sous le nom de couche périphérique, est caractérisée par des électrons particulièrement mobiles, susceptibles de quitter l'atome. C'est dans cette couche périphérique que semblent localisées les propriétés chimiques de l'élément, c'est d'elle que dépendent les phénomènes chimiques dont certains nous intéressent particulièrement. Tout d'abord, les électrons périphériques déterminent la valence des éléments et plus exactement leur valence positive maxima, le départ de ces électrons faisant apparaître la charge positive de l'atome qui, normalement, est électriquement neutre. Selon la classification périodique des éléments, le nombre des électrons périphériques, ou valence positive de l'élément, est déterminé par le numéro d'ordre; comme l'orbite extérieur de l'atome ne peut avoir plus de 8 électrons, la valence négative de l'élément (c'est-à-dire le nombre d'électrons que l'atome peut encore fixer pour arriver à 8) est égale à 8 moins le numéro d'ordre.

Si le nombre d'électrons augmente encore, il se crée une nouvelle orbite qui devient périphérique et l'orbite précédente à 8 électrons devient interne. Ainsi on passe, par exemple, de l'atome de néon à 8 électrons externes à l'atome suivant, celui du sodium, possédant un électron externe, mais une orbite de plus.

Les éléments qui perdent facilement leurs électrons sont électropositifs et ceci d'autant plus que leur tendance à perdre les électrons est plus grande. Ceux, par contre, qui fixent les électrons ont une nature électronégative. L'atome d'un élément quelconque étant électriquement neutre, c'est la nature plus ou moins électropositive ou électronégative de l'élément avec lequel il se combine qui déterminera sa valence. Avec un élément fortement électronégatif, comme le chlore ou l'oxygène, ce sont les valences électropositives de l'élément considéré qui sont en jeu. Avec un élément fortement électropositif, comme l'hydrogène ou les métaux alcalins, ce sont les valences électronégatives par contre qui entrent en ligne de compte. Prenons le carbone qui est un élément essentiellement passif appartenant au groupe IV du système périodique et tétravalent: Les 4 valences sont, soit électropositives, soit électronégatives suivant le corps qu'il accroche. Dans le méthane, par exemple, les 4 valences du carbone sont négatives par suite de la fixation de 4 électrons, provenant des atomes d'hydrogène, tandis que dans l'anhydride carbonique, elles sont électropositives par suite du départ de 4 électrons de l'atome du carbone, allant se fixer sur les atomes d'oxygène électronégatifs. Ce que nous représentons graphiquement comme suit, d'après *Falk* et *Nelson* :



Cette variabilité de la valence des éléments permet de donner un sens plus général aux phénomènes d'oxydation et de réduction qui se produisent dans les réactions chimiques. Le phénomène d'oxydation peut être considéré comme une augmentation de la valence positive (+), ou comme une diminution de la valence négative (—) du corps qui s'oxyde, tandis qu'inversement ce sera la diminution ou l'augmentation correspondante de la valence positive ou de la valence négative du corps oxydant. Il est bien entendu que nous comprenons par augmentation de valence positive, le départ d'électrons et inversement, par diminution de valence positive, la fixation d'électrons.

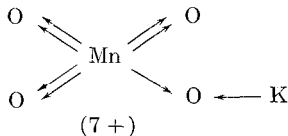
Lorsqu'il s'agit d'un corps composé, c'est-à-dire d'une réaction moléculaire, c'est la variabilité de la valence de l'atome central qui est en jeu.

Dans le domaine de la chimie analytique, un grand nombre de réactions repose sur les phénomènes d'oxydation et de réduction. En interprétant ceux-ci comme il vient d'être dit, cela permet de fixer plus aisément les équivalents chimiques des divers corps qui réagissent et par conséquent de déterminer les valeurs numériques en présence. Il nous paraît utile de montrer, par des exemples, l'interprétation que nous donnons à ces phénomènes.

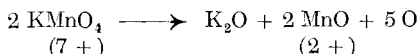


1) *Oxydation par du permanganate de potassium* —  $\text{KMnO}_4$ .

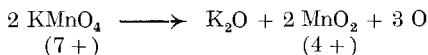
Le permanganate de potassium est un oxydant dans lequel l'atome central est le manganèse auquel il faut attribuer 7 valences positives et qui fixe l'élément oxygène, bivalent électronégatif



En effet, dans cette molécule, des 8 valences négatives des atomes d'oxygène, une est fixée par l'alcalin potassium fortement électro-positif, et les 7 autres par le manganèse. Lorsque ce manganèse agit comme oxydant, en solution fortement acide, il se transforme en un corps dans lequel le manganèse devient bivalent positif, l'oxyde de manganèse,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{O}$ , par conséquent dans chaque molécule de permanganate, le manganèse diminue de 5 valences positives.

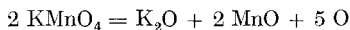


En solution très faiblement acide ou neutre, le manganèse du permanganate de potassium passe de la valence 7 positive, à la valence 4 positive. Ce qui signifie que dans chaque molécule le manganèse diminue de 3 valences positives, donc le pouvoir oxydant du permanganate devient plus faible.

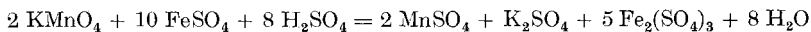


Ces équations permettent, avec notre interprétation, de calculer immédiatement l'équivalent de réducteur nécessaire à la réaction, puisque c'est lui qui fait passer la valence du manganèse de 7 positive à 2 positive ou 4 positive. Si le réducteur est le fer ferreux,  $\text{Fe}^{2+}$ , qui passe par oxydation à l'état ferrique,  $\text{Fe}^{3+}$ , par perte d'un électron, nous voyons immédiatement qu'il faut 5  $\text{Fe}^{2+}$  pour une molécule de permanganate, donc 10  $\text{Fe}^{2+}$  pour deux molécules.

Quant à la quantité d'ions  $\text{H}^+$  nécessaire à la réaction, elle sera donnée par le nombre total d'atomes d'oxygène à fixer, en appliquant l'équation.

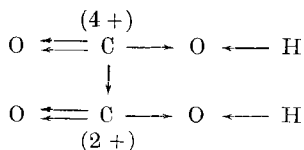


Si le réducteur employé est le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) qui ne fixe pas d'oxygène, il faudra 16 atomes-grammes d'ions  $\text{H}^+$ , donc 8 molécules-grammes d'acide sulfurique.

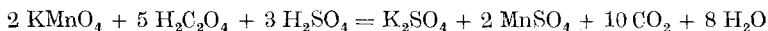


Prenons maintenant comme réducteur l'acide oxalique,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ . Son équivalent sera déterminé après examen de la constitution intime de ce corps. L'un des carbones est tétravalent positif, donc il n'est plus

susceptible de s'oxyder, tandis que le second est bivalent positif. Il peut encore augmenter de deux valences positives pour donner l'anhydride carbonique,  $\text{CO}_2$ , par perte de deux électrons.



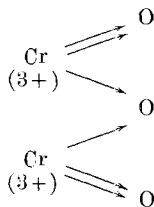
Le pouvoir réducteur de l'acide oxalique correspond à l'augmentation de deux valences positives (2 +), par molécule. Il faudra donc prendre 5 molécules d'acide oxalique pour deux molécules de permanganate. Quant à la quantité d'acide, elle correspond à 3 molécules d'acide sulfurique seulement, puisque le réducteur  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  fixe lui-même 5 atomes d'oxygène du permanganate.



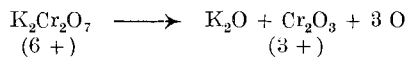
### 2. Oxydation par le bichromate de potassium — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Dans la molécule de bichromate de potassium deux atomes de chrome fixent 7 atomes d'oxygène. Deux valences négatives de ces atomes d'oxygène sont saturées par les deux valences positives du potassium et les douze autres négatives par les deux atomes de chrome, ce qui fait attribuer à chaque atome de chrome, 6 valences positives (par le départ de 6 électrons sur les atomes d'oxygène).

Lorsque le chrome du bichromate agit comme oxydant, à la fin de la réaction il se transforme en oxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



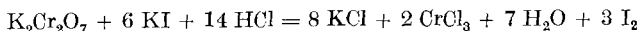
où le chrome est trivalent positif, donc il y a une diminution de 3 valences positives pour chaque atome de chrome ou 6 valences positives pour une molécule de bichromate de potassium, ce qu'exprime son pouvoir oxydant et ce que nous présentons d'après l'équation :



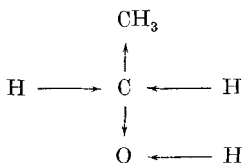
Nous allons examiner également pour cet oxydant, deux réducteurs : le premier, l'iodure de potassium, KI, le second l'alcool éthylique,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Dans l'iodure de potassium, l'ion iode,  $\text{I}^-$ , est un réducteur parce que, par perte d'un électron, il passe à l'état élémentaire, électriquement neutre. Son oxydation s'exprime par la diminution d'une charge négative

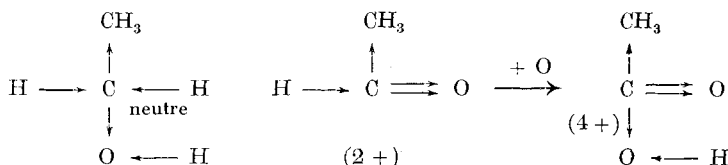
tive et comme les chromes du bichromate diminuent de 6 valences positives, il faut pour une molécule de bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) 6 molécules d'iodeure de potassium. La quantité des ions  $H^+$  est donnée par la totalité des oxygènes à fixer, c'est-à-dire 14  $H^+$  ou 14 mol.-grammes d'acide chlorhydrique.



Dans l'alcool éthylique, le pouvoir réducteur est déterminé par la structure de la molécule et la valence du carbone.

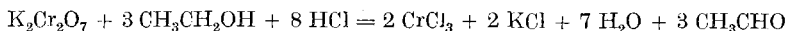


Dans le groupement d'alcool primaire  $R - CH_2OH$ , le carbone est électriquement neutre, il peut augmenter sa valence de deux unités positives pour passer à l'état d'aldéhyde, ou de quatre unités positives pour donner l'acide.



Le bichromate de potassium oxyde l'alcool éthylique en aldéhyde acétique, donc la valence du carbone passe de 0 à 2 positive ce qui correspond au départ de deux électrons.

Pour réduire le bichromate, il faut transformer le chrome hexavalent positif en chrome trivalent positif. Pour une molécule de bichromate de potassium, il faudra prendre 3 molécules d'alcool éthylique. La quantité d'acide qui intervient dans la réaction sera plus faible que dans la réaction précédente, parce que trois oxygènes sont fixés par le réducteur.

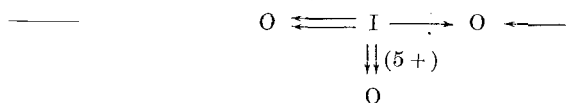


### 3. Oxydation par l'iodate de potassium — $KIO_3$ .

Dans la réaction de l'iodate et de l'iodeure de potassium nous trouvons, de la même façon, le rapport numérique.

L'ion iodure ( $I'$ ), par oxydation, donnera l'iode libre ( $I$ ), par départ d'un électron.

L'iode de l'iodate  $IO_3'$ ,



se réduit et passe à l'état d'iodure I'. Dans la molécule d'iodate, l'iode a 5 valences positives et en passant à l'état d'iodure, il acquiert une valence négative, donc il doit fixer 6 électrons ou diminuer de 6 valences positives, d'où le rapport d'une molécule d'iodate pour 6 molécules d'iodure.

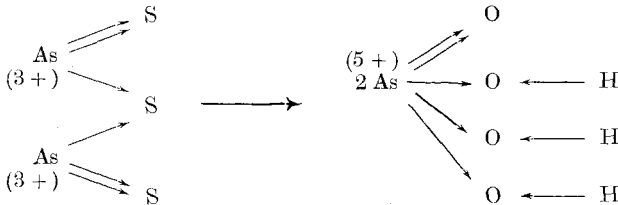


Comme dernier exemple, nous prendrons une réaction assez compliquée au point de vue de la grandeur du rapport numérique entre l'oxydant et le réducteur.

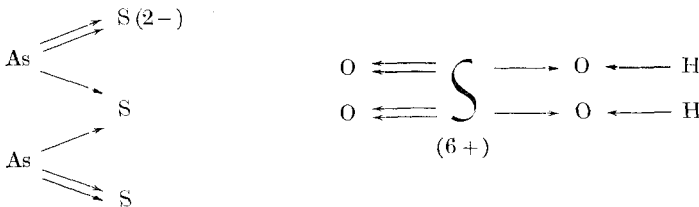
C'est l'oxydation du sulfure arsénieux par l'acide nitrique concentré et nous verrons à quel point la tâche est facilitée par application de notre manière de raisonner.

Dans la molécule de trisulfure d'arsenic,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , les deux éléments constitutifs subissent une oxydation. L'arsenic donne l'acide arsénique, et le soufre, l'acide sulfurique.

L'arsenic du trisulfure est trivalent positif et par oxydation il devient pentavalent positif. Donc, pour une molécule de sulfure arsénieux qui contient 2 atomes d'arsenic, l'oxydation s'exprimera par l'augmentation de 4 valences positives, c'est-à-dire par le départ de 4 électrons.

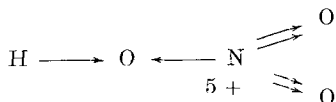


Le soufre dans cette molécule de trisulfure, est bivalent négatif et en passant à l'état d'acide sulfurique il devient hexavalent positif, il doit augmenter ainsi de 8 valences positives.

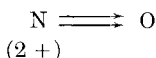


Comme dans chaque molécule de trisulfure il y a trois atomes de soufre, pour leur oxydation, il faut fournir 24 valences positives, d'autre part pour les 2 arsenics il faut 4 valences positives, ce qui fait 28 valences positives pour une molécule de trisulfure d'arsenic.

L'acide nitrique,

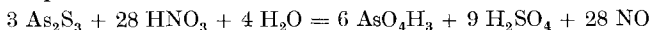


par contre, se réduit et l'azote de pentavalent positif, devient bivalent positif, NO,

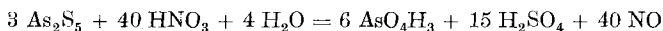


donc il diminue de 3 valences positives.

Pour 3 molécules de trisulfure d'arsenic, il faudra 28 molécules d'acide nitrique.



Si maintenant nous remplaçons le trisulfure d'arsenic par le pentasulfure, nous constatons immédiatement que la quantité d'oxydant, acide nitrique, ne dépendra que du nombre des atomes de soufre de la molécule du sulfure d'arsenic. En effet, dans ce composé l'arsenic pentavalent positif n'est plus oxydable, se trouvant à son maximum d'oxydation. Pour les 5 atomes de soufre de la molécule il faudra fournir 40 valences positives, chacun d'eux augmentant, par oxydation, de 8 valences positives (+). L'acide nitrique ne diminue que de trois valences par molécule, par conséquent pour 3 molécules de pentasulfure d'arsenic il faut 40 molécules d'acide nitrique.



Nous estimons que ces quelques exemples suffisent à démontrer l'intérêt de l'application de l'interprétation électronique des réactions d'oxydation et de réduction si fréquentes en chimie analytique, par la grande simplification qu'elle introduit dans la recherche des équivalents.

Jusqu'à présent nous n'avons pas rencontré d'exemples infirmant cette interprétation.

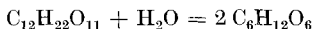
Laboratoire de Chimie analytique de l'Université  
Genève, avril 1928.

### L'inversion du sucre interprétée par la théorie dualiste de la catalyse et par l'activité des ions H<sup>+</sup>

par M. Duboux et R. Mermoud.

(10. V. 28.)

L'inversion du sucre en milieu acide, suivant la réaction:



a, pendant longtemps, été attribuée aux ions H<sup>+</sup> en solution. On admettait que la constante de vitesse de réaction *k* était rigoureusement

proportionnelle à la concentration ordinaire des ions  $H^+$ , mesurée par la méthode des conductibilités électriques, ce qu'exprime la relation :

$$k = k_H [H^+] \quad (1)$$

Cette hypothèse s'étant montrée insuffisante, on a depuis quelques années, cherché l'explication du phénomène en s'aidant soit de la théorie dualiste de la catalyse, soit de la théorie thermodynamique de l'activité.

On sait que la théorie dualiste attribue l'action catalytique à la fois aux ions  $H^+$  et aux molécules non dissociées de l'acide. La relation (1) prend alors la forme :

$$k = k_H [H^+] + k_M (C - [H^+]) \quad (2)$$

où  $C$  est la concentration totale de l'acide, en mol.-gr. par litre,  $k_H$  et  $k_M$  les facteurs de proportionnalité des ions  $H^+$  et des molécules non dissociées. Chaque acide est caractérisé par un rapport constant  $k_M/k_H$ , à peu près indépendant de la réaction catalysée et de la nature du milieu.

Dans la théorie de l'activité, on cherche à relier l'action catalytique de l'acide à la concentration thermodynamique ou activité des ions  $H^+$ , déterminée par des mesures de forces électromotrices. La relation entre l'activité  $a_H$  et la vitesse de réaction peut, en première approximation, être exprimée comme suit :

$$k = k'_H a_H \quad (3)$$

Les recherches récentes, dont nous parlerons plus loin, semblent bien montrer en effet que la vitesse de réaction est commandée avant tout par l'activité des ions  $H^+$  et que les autres facteurs qui peuvent l'influencer n'interviennent qu'à titre de correction.

Etant donné la nature complexe du phénomène d'inversion, il est très difficile de faire un choix entre ces diverses théories lorsqu'il s'agit d'interpréter les résultats d'observation. Les recherches systématiques permettant de faire des comparaisons utiles à cet égard sont, aujourd'hui encore, assez peu nombreuses, c'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de cette question, en soumettant une fois de plus les équations (1), (2) et (3) au contrôle de l'expérience. Nous avons choisi comme catalyseurs les acides chlorhydrique et azotique en solutions suffisamment concentrées pour faire ressortir nettement les avantages et défauts des théories précédentes.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nos mesures d'inversion ont été effectuées directement dans un tube polarimétrique de 2 dm., à la température de 0°. La concentration initiale du sucre était, dans toutes les expériences, de 11,42 gr. par 100 cm<sup>3</sup>. de solution. Nous avons fait varier la concentration de l'acide

chlorhydrique de 3,60-n. à 0,091-n. et celle de l'acide azotique de 3,69-n. à 0,74-n., en sorte que la durée des observations était très variable: quelques heures à plusieurs jours suivant les cas.

Les constantes de vitesse ont été calculées par la formule bien connue:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (4)$$

où  $\alpha_0$  est l'angle de rotation initial,  $\alpha_t$  l'angle observé au temps  $t$  et  $\alpha_\infty$  l'angle final. Ce dernier a été calculé de la manière habituelle<sup>1)</sup>.

Les tableaux I, II et III indiquent les résultats obtenus. C = concentration de l'acide, en mol.-gr. par litre de solution;  $t$  = temps en minutes.

**Tableau I.**

Catalyseur: HCl.

1<sup>ère</sup> série.

C = 0,281			C = 0,702			C = 1,405		
$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$	$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$	$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$
0	22° 41	—	0	21° 23	—	0	20° 67	—
1270	21° 01	22,0	1094,5	17° 86	68,7	326	17° 70	207
1936	20° 23	22,9	1764,5	16° 13	67,7	1270	11° 26	207
		22,4			68,2	1939	8° 11	210
								208
C = 2,11			C = 2,81					
$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$	$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$			
0	15° 65	—	0	16° 60	—			
177	12° 89	476	191	11° 13	905			
1097	4° 84	465	291,5	9° 21	875			
		470	385	7° 62	876			
			1333	1° 29	885			
					885			
C = 3,51			C = 3,60					
$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$	$t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k \cdot 10^6$			
0	13° 81	—	0	10° 52	—			
132	8° 22	1700	230	4° 00	1820			
229	5° 51	1740	293	2° 91	1900			
296	4° 21	1740	515	1° 09	1910			
334,5	3° 50	1780			1880			
		1740						

<sup>1)</sup> Pour plus de détails, voir *Mermoud*, Thèse, Lausanne, 1928.

**Tableau II.**

Catalyseur: HCl.

2<sup>e</sup> série.

C = 0,091			C = 0,152			C = 0,303		
<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>
0	22° 30	—	0	22° 37	—	0	22° 23	—
4656	20° 95	5,8	2711	20° 95	10,5	2701	19° 14	24,1
6103	20° 52	5,9	4647	20° 03	10,3	4635	17° 30	23,5
6998	20° 31	5,8	6095	19° 26	10,7	6087	15° 95	23,7
		5,8	6999	18° 89	10,5	7003	15° 17	23,7
					10,5			23,7
C = 0,454			C = 0,605			C = 0,757		
<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>
0	21° 66	—	0	21° 15	—	0	15° 39	—
2693	17° 39	35,4	2677	15° 15	54,1	884	13° 26	73,2
4618	14° 80	35,8	4597	11° 95	54,0	1439	12° 04	74,5
6079	12° 86	37,2	6065	9° 96	54,0	2325	10° 40	73,8
7006	12° 03	36,5	7028	8° 95	53,1	2869	9° 60	72,5
		36,2			53,8	5186	6° 52	72,2
								73,2

**Tableau III.**

Catalyseur: HNO<sub>3</sub>

C = 0,74			C = 1,48			C = 2,21		
<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>
0	21° 29	—	0	19° 54	—	0	17° 02	—
499	19° 69	68	251	17° 26	215	250,5	13° 29	429
1206	17° 56	69	330	16° 63	213	329	12° 33	426
1503	16° 56	73	498	15° 40	208	496,5	10° 45	426
		70	1209	10° 85	211	1198	5° 02	442
			1513	9° 64	203	1523	3° 65	438
					210			432
C = 2,95			C = 3,25			C = 3,69		
<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	$\alpha_t - \alpha_\infty$	<i>k</i> 10 <sup>6</sup>
0	13° 91	—	0	12° 33	—	0	9° 72	—
255	8° 56	827	248	6° 95	1004	247	4° 36	1410
335	7° 40	819	339	5° 66	998	336	3° 25	1420
500	5° 25	846	502,5	3° 71	1038	500	2° 01	1370
1202	1° 29	859			1013			1400
		838						



PARTIE THÉORIQUE.

*Vitesse de réaction et concentration ordinaire en ions H<sup>+</sup>.*

Palmaer<sup>1)</sup> a montré qu'en solution très diluée d'acide chlorhydrique (0,0005-n. à 0,001-n.), la vitesse d'inversion est rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H<sup>+</sup>, ce qui est exprimé par la relation (1):

$$k = k_H [H^+]$$

On sait que cette relation n'est plus satisfaite en solution concentrée où  $k$  croît plus vite que  $[H^+]$ . D'une façon générale, il semble bien que le rapport  $k/[H^+]$  est constant seulement dans le cas où l'acide catalyseur est entièrement dissocié, tandis qu'au contraire il varie assez fortement avec la concentration de l'acide, lorsque la dissociation n'est pas complète. L'un de nous a montré que, pour l'acide acétique, ce rapport diminue de 17%, quand la concentration de l'acide passe de 0,125-n. à 0,00195-n.<sup>2)</sup>

Nous avons pensé qu'il y avait quelque intérêt à rechercher dans quelle mesure varie le rapport  $k/[H^+]$  dans le cas de nos solutions d'acides chlorhydrique et azotique, car c'est en solution concentrée que l'insuffisance de la relation (1) doit apparaître le plus clairement, et qu'on se rend le mieux compte aussi du degré de confiance qu'il y a lieu d'accorder à la méthode d'inversion appliquée à la détermination de la concentration en ions H<sup>+</sup>.

Pour le calcul de  $[H^+]$ , nous avons utilisé les données connues des conductibilités électriques des solutions des acides chlorhydrique et azotique.

Soit  $C$  = concentration équivalente de l'acide;

$\alpha$  = degré de dissociation;

$A$  = conductibilité équivalente;

$A_\infty$  = conductibilité limite;

$\eta$  = viscosité relative de la solution (viscosité de l'eau = 1);

On calcule la concentration des ions H<sup>+</sup> par la relation:

$$[H^+] = \alpha C \tag{5}$$

le degré de dissociation étant obtenu par la formule:

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty} \eta \tag{6}$$

Bien que les données de conductibilité et de viscosité des solutions aqueuses d'acides indiquées dans la littérature soient valables généralement pour des températures de 18° ou 25°, elles restent utilisables pour nous, parce que le degré de dissociation d'un acide fort n'est que peu modifié par un écart de température d'une vingtaine de degrés et par la présence de 11,42% de sucre. Les faibles variations de  $\alpha$  qui

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **22**, 492 (1897).

<sup>2)</sup> Duboux, Helv. **7**, 849 (1924).

pourraient être imputables à ces deux facteurs ne sauraient modifier les conclusions qu'on est en droit de tirer du rapport  $k/[\text{H}\cdot]$ , car ce n'est pas la valeur absolue de ce rapport qui nous intéresse, mais sa variation avec le changement de concentration de l'acide.

Voici, à titre d'exemple, le détail des calculs relatifs à la solution d'acide chlorhydrique 1,405-n. et dont  $k = 208 \times 10^{-6}$ . A cette concentration, on a:  $A_{18}^0 = 280$ ;  $A_\infty = 378$ ;  $\eta = 1,086$ . De là on tire  $a = \frac{280}{378} 1,086 = 0,805$ ; d'où  $[\text{H}\cdot] = 1,405 \times 0,805 = 1,13$  et  $k/[\text{H}\cdot] = 184 \times 10^{-6}$ .

En faisant des calculs analogues pour toutes les solutions des acides chlorhydrique et azotique, nous avons obtenu pour les valeurs de  $[\text{H}\cdot]$  et du rapport  $k/[\text{H}\cdot]$  celles indiquées dans les colonnes 2 et 5 des tableaux IV et V.

On voit que, pour les deux acides, le rapport  $k/[\text{H}\cdot]$  augmente très rapidement avec la concentration. Pour l'acide chlorhydrique, sa valeur varie de 68,3 à 833 lorsque la concentration de l'acide passe de  $C = 0,091$  à  $C = 3,60$ ; pour l'acide azotique, la variation est de 109 à 640 quand la concentration de l'acide augmente de  $C = 0,74$  à  $C = 3,69$ .

Avant de conclure, nous nous sommes demandé s'il était bien correct de ne pas tenir compte de l'espace occupé par le sucre dans les solutions. En d'autres termes, ne conviendrait-il pas d'exprimer la concentration de l'acide en équivalent-gr. par litre de „solution acide réelle“ qu'on obtiendrait en éliminant le sucre dissous, plutôt que de l'exprimer en normalité usuelle? La théorie ne permet pas de choisir entre ces deux modes d'expression, c'est pourquoi l'un et l'autre doivent être pris en considération.

Nous avons donc répété les calculs précédents relatifs à la série 1, en exprimant les concentrations de l'acide chlorhydrique en équiv.-gr. par litre de solution exempte de sucre. Ces valeurs sont obtenues facilement comme suit:

La densité d'une solution aqueuse contenant 11,42 gr. de saccharose par 100 cm<sup>3</sup>. est de 1,0423. Le poids du litre est donc de 1042,3 gr. Si l'on retranche le poids du sucre dissous, soit 114,2 gr., on obtient un poids d'eau de 928 gr. par litre de solution. La concentration de l'acide corrigée sera donnée par la relation:

$$C_{\text{corr.}} = C \frac{1000}{928} \quad (7)$$

A la concentration de l'acide corrigée correspondent des valeurs sensiblement différentes du degré de dissociation et de la concentration en ions  $\text{H}\cdot$ .

Reprenons les calculs se rapportant à la même solution d'acide chlorhydrique 1,405-n.  $C_{\text{corr.}} = 1,405 \frac{1000}{928} = 1,51$ . A cette concentration, on a:  $A_{18}^0 = 274$ ;  $A_\infty = 378$ ;  $\eta = 1,093$ . D'où  $a = \frac{274}{378} 1,093 = 0,794$ ;  $[\text{H}\cdot] = 1,51 \times 0,794 = 1,20$  et  $k/[\text{H}\cdot] = 173 \times 10^{-6}$ .

En répétant ces calculs pour les autres solutions de la série 1, nous avons obtenu les résultats indiqués dans les colonnes 3 et 6 du tableau VI. La comparaison des résultats avec ceux du tableau IV révèle une variation tout aussi considérable du rapport  $k/[H^{\cdot}]$ , ce qui prouve qu'elle ne dépend nullement de la manière dont on calcule la concentration de l'acide.

La conclusion générale qui se dégage très nettement est que, pour des solutions des acides chlorhydrique et azotique plus concentrées que 0,1-n., il n'existe aucune proportionnalité entre la constante de vitesse et la concentration en ions  $H^{\cdot}$  mesurée par la méthode des conductibilités électriques.

*Vitesse de réaction et théorie dualiste.*

Si la théorie dualiste, représentée par l'équation (2):

$$k = k_H [H^{\cdot}] + k_M (C - [H^{\cdot}])$$

est juste, il faut non seulement que le facteur de proportionnalité  $k_H$  ait la même valeur pour tous les acides, mais aussi que  $k_H$  et  $k_M$  restent constants lorsqu'on change la concentration de l'acide catalyseur.

Dans une publication précédente, l'un de nous<sup>1)</sup> a déjà montré que cette équation ne représente pas d'une manière correcte le phénomène d'inversion en présence d'acide acétique: en diluant l'acide les valeurs de  $k_H$  et  $k_M$  varient en sens contraire, ce qui entraîne une variation encore plus considérable du rapport  $k_M/k_H$ .

Qu'en est-il lorsque le catalyseur est un acide minéral? Nos expériences avec les acides chlorhydrique et azotique vont nous le dire.

Le calcul de  $k_H$  et  $k_M$ , pour un acide donné, s'effectue à partir des constantes de vitesse correspondant à deux concentrations différentes, en résolvant deux équations du type (2). On suppose connues d'avance les concentrations des ions et molécules dans les deux solutions.

Par exemple, les expériences faites avec l'acide chlorhydrique aux concentrations  $C = 0,281$  et  $C = 0,702$  permettent de poser:

$$0,0000224 = 0,254 k_H + 0,027 k_M$$

$$0,0000682 = 0,613 k_H + 0,089 k_M$$

d'où on tire:

$$k_H = 0,000025 \quad k_M = 0,000595 \quad k_M/k_H = 23,8$$

En faisant les mêmes calculs pour toutes les autres expériences, prises deux à deux, relatives aux acides chlorhydrique et azotique, nous avons obtenu les résultats consignés dans les tableaux IV et V.

En ce qui concerne l'acide chlorhydrique, on remarque une forte diminution du facteur  $k_H$  au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente; à partir de  $C = 1,405$ ,  $k_H$  devient même négatif, ce qui signifie, du point de vue de la théorie dualiste, que les ions  $H^{\cdot}$  paralysent l'inversion du sucre au lieu de l'accélérer! On constate

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

en outre que  $k_M$  est toujours beaucoup plus grand que  $k_H$ , ce qui veut dire que les molécules sont des agents catalytiques bien plus actifs que les ions  $H^+$ . Le rapport  $k_M/k_H$  — dont la valeur admise jusqu'ici est 2 — varie de +2510 à -12,2. Il est vrai que le chiffre 2 a été obtenu par des mesures de *Palmaer*, faites en solutions trop diluées pour que l'insuffisance de la relation (2) soit rendue manifeste.

Les mêmes observations peuvent être faites avec l'acide azotique: le facteur  $k_H$  est déjà négatif à partir de  $C = 1,48$  et le rapport  $k_M/k_H$  est aussi extrêmement variable.

**Tableau IV.**  
Acide chlorhydrique

1 C	2 [H <sup>+</sup> ]	3 C-[H <sup>+</sup> ]	4 $k \cdot 10^6$	5 $\frac{k}{[H^+]} \cdot 10^6$	6 $k_H \cdot 10^6$	7 $k_M \cdot 10^6$	8 $k_M/k_H$			
2 <sup>e</sup> série										
0,091	0,085	0,006	5,8	68,3	} 31,8	} 517	} 16,2			
0,152	0,14	0,012	10,5	75						
0,303	0,274	0,029	23,7	86,5				} 37,4	} 439	} 11,7
0,454	0,406	0,048	36,2	89,2				} 26,8	} 564	} 21
0,605	0,535	0,070	53,8	100,1				} 0,3	} 753	} 2510
0,757	0,66	0,097	73,2	111						
1 <sup>ère</sup> série										
0,281	0,254	0,027	22,4	88,2	} 25	} 595	} 23,8			
0,702	0,613	0,089	68,2	111,3				} 3,7	} 742	} 200
1,405	1,13	0,275	208	184				- 94	1144	- 12,2
2,11	1,57	0,54	470	299				- 166	1353	- 8,2
2,81	1,92	0,89	885	461				- 807	2736	- 3,4
3,51	2,22	1,29	1740	784				-1555	4025	- 2,6
3,60	2,26	1,34	1880	833						

**Tableau V.**  
Acide azotique.

1 C	2 [H <sup>+</sup> ]	3 C-[H <sup>+</sup> ]	4 $k \cdot 10^6$	5 $\frac{k}{[H^+]} \cdot 10^6$	6 $k_H \cdot 10^6$	7 $k_M \cdot 10^6$	8 $k_M/k_H$			
0,74	0,64	0,10	70	109	} 15,8	} 598	} 37,8			
1,48	1,16	0,32	210	181				- 16,7	716	- 43
2,21	1,57	0,64	432	275				-188	1139	- 6
2,95	1,90	1,05	838	441				-211	1180	- 5,6
3,25	2,03	1,22	1013	499				-510	1680	- 3,3
3,69	2,19	1,50	1400	640						

Il nous restait à examiner si ces résultats, si peu favorables à la théorie dualiste, ne pouvaient pas être améliorés en corrigeant les concentrations de l'acide — et par conséquent celles des ions et molécules — pour tenir compte de l'espace occupé par le saccharose dans les solutions. Le calcul des concentrations corrigées a été effectué en appliquant la formule (7).

Considérons, par exemple, les deux expériences déjà mentionnées. Les concentrations corrigées deviennent  $C_{\text{corr.}} = 0,302$  et  $0,757$ . En calculant les concentrations des ions et molécules correspondant à ces concentrations corrigées, on pourra poser les deux nouvelles équations:

$$0,0000224 = 0,273 k_{\text{H}} + 0,029 k_{\text{M}}$$

$$0,0000682 = 0,655 k_{\text{H}} + 0,102 k_{\text{M}}$$

d'où on tire:

$$k_{\text{H}} = 0,000035 \quad k_{\text{M}} = 0,000444 \quad k_{\text{M}}/k_{\text{H}} = 12,7$$

En procédant de la sorte pour toutes les autres expériences de la série I, prises deux à deux, on obtient les résultats résumés dans le tableau VI. Ces résultats indiquent une variation tout aussi grande des facteurs  $k_{\text{H}}$  et  $k_{\text{M}}$  et du rapport  $k_{\text{M}}/k_{\text{H}}$  que celle qui a été obtenue précédemment<sup>1)</sup>.

**Tableau VI.**  
Acide chlorhydrique. 1<sup>ère</sup> série

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
C	$C_{\text{corr.}}$	$[\text{H}^{\cdot}]$	$\text{C} - [\text{H}^{\cdot}]$	$k \cdot 10^6$	$\frac{k}{[\text{H}^{\cdot}]} \cdot 10^6$	$k_{\text{H}} \cdot 10^6$	$k_{\text{M}} \cdot 10^6$	$k_{\text{M}}/k_{\text{H}}$	
0,281	0,302	0,273	0,029	22,4	82,1	}			
0,702	0,757	0,655	0,102	68,2	104		35	444	12,7
1,405	1,51	1,20	0,31	208	173		- 1,4	677	- 483
2,11	2,27	1,66	0,61	470	283		- 86	1004	- 11,7
2,81	3,02	2,02	1,00	885	438		- 164	1217	- 7,4
3,51	3,78	2,33	1,45	1740	747		- 760	2418	- 3,2
3,60	3,88	2,37	1,51	1880	794		-1330	3335	- 2,5

On peut conclure que la théorie dualiste n'explique pas le phénomène de l'inversion du sucre par les acides forts. Son application ne peut conduire qu'à une interprétation absolument erronée des faits d'expérience, surtout lorsqu'il s'agit de solutions assez concentrées d'acides. Nos résultats confirment donc pleinement ceux qui ont été obtenus par *Duboux* en milieu acétique.

*Vitesse de réaction et activité des ions H<sup>+</sup>.*

Depuis quelques années, certains auteurs ont eu l'idée d'expliquer les phénomènes de catalyse au moyen de la théorie thermodynamique

<sup>1)</sup> Nous avons répété les calculs en admettant l'existence du dihydrate de saccharose en solution qui occupe naturellement un plus grand espace que le sucre non hydraté. L'introduction de cette hypothèse n'améliore pas les résultats obtenus qui sont tout aussi défavorables à la théorie dualiste de la catalyse.

de l'activité. Dans cette théorie, les concentrations ordinaires des ions sont remplacées par leurs concentrations thermodynamiques ou « activités ». Pour un électrolyte tel que l'acide chlorhydrique, les activités des deux ions  $H^+$  et  $Cl^-$  sont très différentes, c'est pourquoi il était intéressant de chercher une interprétation de la catalyse par les acides basée sur l'activité de l'ion  $H^+$  dans ces milieux.

Dans cet ordre d'idées, mentionnons les travaux de *Jones et W. C. M. Lewis*<sup>1)</sup> sur l'inversion du sucre et l'activité des ions  $H^+$ ; dans des solutions d'acide sulfurique 0,1-n. contenant 5 à 70% de sucre. *Moran et Lewis*<sup>2)</sup> ont fait des mesures analogues avec l'acide chlorhydrique 0,1-n. Mais ces recherches ne sont pas très démonstratives au point de vue qui nous occupe, parce que la vitesse d'inversion et l'activité des ions  $H^+$  varient assez peu lorsqu'on modifie seulement la teneur en sucre. Plus intéressantes à cet égard sont les recherches de *Fales et Morrell*<sup>3)</sup> qui ont opéré dans des milieux contenant 5 et 10% de sucre et où la concentration de l'acide chlorhydrique variait de 1,197-n. à 0,000997-n. De l'ensemble de ces recherches, il semble résulter que la vitesse de réaction dépend avant tout de l'activité des ions  $H^+$ . Si, comme le supposent *Moran et Lewis*, la viscosité et l'activité de l'eau interviennent dans la marche de la réaction, le rôle de ces deux facteurs doit être à peu près négligeable lorsqu'on fait des mesures d'inversion en changeant la concentration de l'acide sans modifier celle du sucre: la constante de vitesse doit être alors sensiblement proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$ , conformément à la relation (3):

$$k = k'_H a_H$$

Il est à peine besoin d'insister sur l'importance de cette conclusion qui, si elle se vérifiait, nous ramènerait à l'ancienne hypothèse attribuant aux seuls ions  $H^+$  l'action catalytique mesurée par les vitesses de réaction.

Nos expériences sont particulièrement intéressantes à considérer de ce point de vue, parce qu'elles ont été faites en solutions concentrées d'acide. Mais avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous croyons utile de rappeler tout d'abord quelques

*Définitions et généralités.* Dans la théorie de l'activité, on définit les concentrations thermodynamiques ou « activités » des ions et molécules de la manière suivante: soit  $\Delta F$  la variation d'énergie libre correspondant au passage d'une solution dans un état standard (pour lequel l'activité est prise comme unité:  $a^0 = 1$ ) à un état de concentration différente, on a:

$$\Delta F = RT \ln a \tag{8}$$

$a$  est l'activité, dans ce deuxième état, du constituant de la solution<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Soc. **117**, 1120 (1920).

<sup>2)</sup> Soc. **121**, 1613 (1922).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **44**, 2071 (1922).

<sup>4)</sup> Les notations utilisées sont celles de *Lewis et Randall*.

Ainsi définie, l'activité satisfait rigoureusement à toutes les relations thermodynamiques et, en particulier, à la loi d'action de masse. Pour un électrolyte fort, tel que l'acide chlorhydrique, on pourra donc poser :

$$\frac{a_+ a_-}{a} = K \quad (9)$$

en désignant par  $a_+$  et  $a_-$  les activités des ions  $H^+$  et  $Cl^-$  et par  $a$  celle des molécules non dissociées.

En solution concentrée, ces activités sont très différentes des concentrations ordinaires des ions et molécules, et l'activité du cation n'est pas la même que celle de l'anion. Ce n'est qu'en solution suffisamment diluée qu'on a  $a_+ = a_-$ . Une solution d'acide chlorhydrique, de concentration quelconque, est donc caractérisée par une « activité moyenne » de ses ions, définie par la relation :

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} \quad (10)$$

Dans cette théorie, on exprime généralement les concentrations des corps en *molalité*, ou nombre de mol.-gr. ou d'ions-gr. dissous dans 1000 gr. de dissolvant.

En appelant  $m$  la molalité d'une solution d'acide chlorhydrique, on définit le degré thermodynamique de dissociation ou le « coefficient d'activité » de cette solution par :

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{m} \quad (11)$$

et les coefficients d'activité de chacun des deux ions par :

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m} \quad (12)$$

car, dans une solution d'électrolyte formé de deux ions monovalents, la molalité des deux ions est la même que celle de l'électrolyte lui-même. Ces coefficients d'activité sont reliés entre eux par la relation :

$$\gamma = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (13)$$

qui permet de calculer l'un des deux lorsqu'on connaît les deux autres.

Mentionnons enfin que l'activité des ions est déterminée généralement par des mesures de force électromotrice ou du point de congélation, tandis que leur concentration ordinaire est obtenue par la méthode des conductibilités électriques.

Il était nécessaire de rappeler ces quelques généralités pour mieux faire comprendre la relation que nous cherchons à établir entre l'activité des ions  $H^+$  et la vitesse d'inversion du sucre en milieu acide. Bien que nous n'ayons pas fait de mesures d'activité, nous pouvons sans difficulté remplacer l'observation directe par le calcul, dans le cas où le catalyseur est l'acide chlorhydrique.

Le calcul de  $a_H$  en milieu chlorhydrique est basé sur les considérations suivantes. Le coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique a

été déterminé par plusieurs auteurs, à toutes concentrations. Voici les valeurs reproduites par *Lewis*<sup>1)</sup>, qui serviront de base à nos calculs:

$m$	= 0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	2	3
$\gamma_{\text{HCl}}$	= 0,823	0,796	0,783	0,773	0,789	0,829	1,04	1,402

D'autre part, les valeurs du coefficient d'activité de l'ion Cl', aux mêmes concentrations, s'obtiennent facilement en faisant usage de deux postulats énoncés par *Mac Innes*<sup>2)</sup> et confirmés par d'autres auteurs, en particulier par *Harned*<sup>3)</sup>. D'après le premier, l'activité de l'ion Cl', à une concentration quelconque, est indépendante du cation associé. D'après le second, une solution de chlorure de potassium est toujours caractérisée par le fait que l'activité de l'ion Cl' est identique à celle de l'ion K', quelle que soit la concentration.

Pour une solution de KCl, on a donc:

$$\gamma_{\text{KCl}} = \gamma_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{K}} \quad (14)$$

Le coefficient d'activité du chlorure de potassium est bien connu à toutes dilutions. *Harned*<sup>4)</sup> a établi la formule suivante qui relie ce coefficient à la molalité  $m$  du sel:

$$\log \gamma_{\text{KCl}} = a m - \beta m^\delta \quad (15)$$

où  $a = 0,07$  ;  $\beta = 0,292$  ;  $\delta = 0,396$

Connaissant les coefficients d'activité de HCl et de l'ion Cl', à la même concentration, il est aisé de calculer le coefficient de l'ion H' :

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{\gamma_{\text{HCl}}^2}{\gamma_{\text{Cl}}} \quad (16)$$

On obtiendra finalement l'activité de l'ion H' qui nous intéresse, par la relation:

$$a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m \quad (17)$$

Le tableau VII résume l'ensemble des calculs que nous avons faits pour les solutions d'acide chlorhydrique. La colonne 1 indique les concentrations d'acide, en mol.-gr. par litre de solution. La colonne 2 indique les molalités correspondantes. On obtient les valeurs de  $m$  à partir de C en tenant compte des volumes occupés par le sucre et l'acide. La concentration corrigée du volume du sucre est obtenue en appliquant l'équation (7); la correction due à l'espace occupé par l'acide est calculée à partir des densités des solutions de l'acide chlorhydrique.

A titre d'exemple, considérons la solution de concentration  $C = 2,11$ .  $C_{\text{corr.}} = 2,11 \frac{1000}{928} = 2,27$ . La densité d'une solution de HCl 2,27-n. est 1,038. Donc un litre pèse 1038 gr. et contient  $1038 - 2,27 \times 36,55 = 955$  gr. d'eau. La molalité de la solution est ainsi  $m = 2,27 \frac{1000}{955} = 2,38$ .

La colonne 3 contient les coefficients d'activité de l'acide chlorhydrique correspondant aux molalités calculées; ils ont été obtenus

1) *Traité de chimie physique* II, 191.

2) *Am. Soc.* **41**, 1086 (1919).

3) *Am. Soc.* **42**, 1808 (1920).

4) *Am. Soc.* **44**, 258 (1922).



par interpolation des valeurs indiquées à la page 594. Les colonnes 4 et 5 donnent les coefficients d'activité de l'ion Cl' et de l'ion H', calculés par les relations (14), (15) et (16). Les colonnes 6, 7 et 8 indiquent les valeurs de l'activité de l'ion H' calculées par la formule (17), les constantes de vitesse et enfin les valeurs du rapport  $k/a_{\text{H}}$ .

L'examen du tableau VII montre que l'activité des ions H' et la constante de vitesse augmentent parallèlement et beaucoup plus vite que la concentration en acide chlorhydrique. Si l'on considère les deux concentrations extrêmes, on voit qu'elles sont dans le rapport de 1 à 39,5, tandis que celui des activités est de 1 à 316 et celui des constantes de vitesse de 1 à 324. Etant donné une variation aussi considérable de l'activité de l'ion H', il est assez remarquable de constater que le rapport  $k/a_{\text{H}}$  reste sensiblement constant. L'écart maximum de 23,5% entre les valeurs extrêmes de ce rapport paraît bien faible relativement à la variation de  $a_{\text{H}}$ , surtout si l'on tient compte des conditions dans lesquelles ce rapport a été établi.

En effet, il ne faut pas oublier que les mesures de vitesse de réaction sont sujettes à des causes d'erreur atteignant volontiers 2 à 5%, peut-être même davantage dans nos expériences dont quelques-unes ont duré plusieurs jours. Les coefficients d'activité de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium, qui servent de points de départ à nos calculs, ne sont eux-mêmes pas encore fixés avec une grande précision; leurs valeurs diffèrent un peu suivant les auteurs et on peut admettre une erreur possible de quelques pour-cent sur chacun d'eux.

**Tableau VII.**  
Acide chlorhydrique.

1	2	3	4	5	6	7	8
C	<i>m</i>	$\gamma_{\text{HCl}}$	$\gamma_{\text{Cl}}$	$\gamma_{\text{H}}$	$a_{\text{H}}$	$k \cdot 10^6$	$\frac{k}{a_{\text{H}}} \cdot 10^6$
2 <sup>e</sup> série							
0,091	0,0981	0,823	0,778	0,871	0,0854	5,8	68,0
0,152	0,164	0,805	0,740	0,873	0,143	10,5	73,5
0,303	0,329	0,780	0,684	0,890	0,292	23,7	81,2
0,454	0,494	0,773	0,654	0,913	0,451	36,2	80,2
0,605	0,661	0,785	0,631	0,975	0,644	53,8	83,5
0,757	0,830	0,800	0,614	1,040	0,863	73,2	84,8
1 <sup>ère</sup> série							
0,281	0,304	0,783	0,692	0,885	0,269	22,4	83,3
0,702	0,77	0,793	0,618	1,02	0,785	68,2	86,9
1,405	1,56	0,93	0,577	1,50	2,34	208	88,9
2,11	2,38	1,16	0,568	2,37	5,64	470	83,4
2,81	3,21	1,48	0,577	3,80	12,2	885	72,5
3,51	4,08	1,90 <sup>1)</sup>	0,598	6,05	24,7	1740	70,5
3,60	4,20	1,96 <sup>1)</sup>	0,601	6,39	26,8	1880	70,2

<sup>1)</sup> Calculés par la relation:  $-\log \gamma_{\text{HCl}} = 0,245 - 0,128 m$  (Schreiner, Z. anorg. Ch.

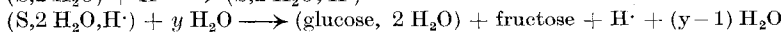
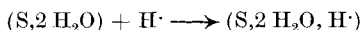
D'autre part, l'activité de l'ion  $H^+$  a été calculée pour la température de  $25^{\circ}$ , alors que nos mesures de vitesse de réaction ont été effectuées à  $0^{\circ}$ , et en faisant l'hypothèse que le saccharose n'exerçait pas d'autre influence que d'occuper un certain espace dans la solution. Le fait que  $a_H$  et  $k$  ne se rapportent pas à la même température est sans importance, puisque c'est la valeur relative du rapport  $k/a_H$  qui nous intéresse et non sa valeur absolue. En ce qui concerne l'influence du sucre sur l'activité de l'ion  $H^+$ , les recherches de *Fales* et *Morrell*<sup>1)</sup> semblent montrer que, à la concentration de 10%, son action est nulle ou du moins très faible et qu'il n'intervient qu'en déplaçant une certaine quantité de solution acide. *Corran*<sup>2)</sup> a prouvé que le sucre n'agissait pas autrement lorsqu'il est dissous dans des solutions aqueuses de chlorure de potassium: l'augmentation d'activité des ions  $Cl^-$  qui en résulte s'explique aussi par cette action de déplacement.

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse que nous avons dû faire concernant l'influence du sucre entraîne une légère incertitude sur les valeurs de  $a_H$ , mais cette incertitude paraît négligeable en regard de la variation considérable de l'activité des ions  $H^+$  dans les milieux étudiés.

En résumé, si l'on tient compte des causes d'erreur qui affectent nos expériences et calculs, on peut conclure que la constante de vitesse d'inversion du sucre en milieu chlorhydrique est proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$ .

Nos recherches confirment en les complétant celles de *Fales* et *Morrell* qui, en étudiant l'action catalytique de l'acide chlorhydrique en solutions plus diluées comprises entre 1.197-n. et 0.000997-n., ont trouvé un rapport  $k/a_H$  variant de 35%, alors que l'activité des ions  $H^+$  variait dans le rapport de 1 à 1415.

Pour terminer, remarquons que l'équation (3), que nous venons de vérifier, est conforme à l'hypothèse de *Moran* et *Lewis*<sup>3)</sup> relative au mécanisme de la réaction qui serait le suivant: dans une première phase, le sucre dihydraté se combinerait à l'ion  $H^+$  pour former un ion complexe peu stable; dans une deuxième phase, cet ion complexe se décomposerait instantanément en présence d'eau pour former le sucre interverti et régénérer l'ion  $H^+$ . Les deux réactions se feraient d'après le schéma suivant:



La première réaction lente est seule mesurable; sa vitesse définit la vitesse d'inversion.

Par contre, la relation (3) est inconciliable, tout au moins du point de vue théorique strict, avec l'hypothèse émise tout récemment par *Colin* et *Chaudun*<sup>4)</sup>. D'après ces auteurs l'expression

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

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

<sup>2)</sup> Am. Soc. **45**, 1627 (1923).

<sup>3)</sup> Loc. cit.

<sup>4)</sup> J. chim. phys. **24**, 507 (1927).

varierait au cours de la réaction, contrairement à ce qui a toujours été admis jusqu'ici, ce qui prouverait que l'inversion du sucre n'appartient pas au groupe des réactions monomoléculaires. Les anions joueraient un rôle important dans le phénomène d'hydrolyse dont le mécanisme serait le suivant: le sucre s'unirait d'abord aux éléments de l'eau sous l'action des ions  $H^+$ ; dans une deuxième phase, le complexe (sucre + eau) se dédoublerait en sucre interverti sous l'influence des anions. Ni l'une ni l'autre de ces réactions ne serait instantanée, ce qui expliquerait la variation du produit

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

avec le temps.

En admettant que l'hypothèse des savants français soit vérifiée, il n'en résulte pas moins des multiples mesures d'inversion, faites par de nombreux auteurs, que l'expression

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

est à *peu près* constante, au cours de la réaction. Cela signifierait alors qu'une des deux réactions est très lente par rapport à l'autre. En supposant que ce soit la première, il en résulterait que la vitesse de formation du couple (sucre + eau), sous l'influence des ions  $H^+$  définirait quand même à *peu près* la vitesse d'inversion. Il n'y aurait ainsi pas contradiction absolue entre les deux points de vue.

#### RESUMÉ.

Nos expériences d'inversion du sucre en présence des acides chlorhydrique (0,091-n. à 3,60-n.) et azotique (0,74-n. à 3,69-n.) nous permettent d'affirmer:

1<sup>o</sup> qu'il n'y a aucune proportionnalité entre la constante de vitesse et la concentration en ions  $H^+$ , déterminée par les mesures de conductibilité électrique;

2<sup>o</sup> que la théorie dualiste de la catalyse donne une interprétation inexacte des résultats d'observation;

3<sup>o</sup> que la constante de vitesse est, en première approximation, proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$ ; dans le cas où le catalyseur est l'acide chlorhydrique.

Laboratoire de chimie-physique de l'Université de Lausanne.

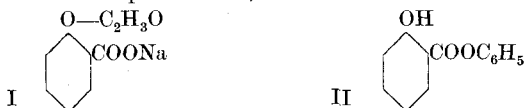
## Sur un nouvel indicateur pour le dosage volumétrique de l'acide phosphorique

par L. Duparc et E. Rogovine.

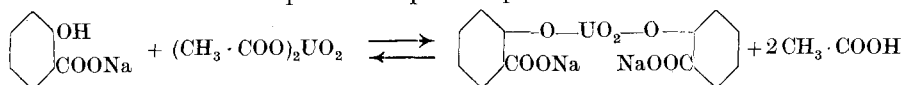
(20. V. 28.)

On sait que la méthode classique du dosage volumétrique de l'acide phosphorique consiste à le précipiter par l'acétate d'uranyle, la fin de la réaction étant indiquée par le virage de la teinture de cochenille que l'on introduit dans la solution, ou par réaction à la touche avec le ferrocyanure de potassium. Ce titrage doit se faire en solution faiblement acide; celle-ci, étant au début, souvent nitrique, on en diminue l'acidité en introduisant, avant le titrage, une certaine quantité d'acétate d'ammonium. La teinture de cochenille ne donne pas une indication exacte, et devient presque inutilisable pour le dosage de l'acide phosphorique dans les urines. La réaction avec le ferrocyanure est délicate, demande d'assez nombreux tâtonnements, et n'est guère appropriée aux opérations des débutants.

Nous avons remarqué que lorsque l'on ajoute à une solution aqueuse de salicylate de sodium quelques gouttes d'une solution d'acétate d'uranyle, il se forme une coloration orangée intense, qui augmente en proportion du réactif. Afin d'identifier le groupe, — phénolique ou carboxylique — de la molécule de salicylate réagissant avec l'acétate d'uranyle, nous avons fait des essais identiques avec deux dérivés distincts de l'acide salicylique dans lesquels, tantôt le groupe phénolique, tantôt le groupe carboxylique était substitué. Nous avons d'abord pris l'aspirine I, qui ne donna aucune réaction avec l'acétate d'uranyle; puis ensuite le salol II qui donna, au contraire une coloration jaune



orangé, mais beaucoup plus faible que celle obtenue avec le salicylate pur. Le phénol lui-même donne également une coloration pâle, mais cette coloration devient de plus en plus intense lorsque le nombre des groupes hydroxyles augmente dans la molécule (résorcine, pyrocatechine, etc.). La réaction entre l'acétate d'uranyle et le salicylate de sodium doit être représentée par l'équation suivante:



Dans nos premiers essais, nous nous sommes placé dans les conditions exactes de la méthode classique, c'est-à-dire en solution faiblement nitrique, nous avons ajouté de l'acétate de sodium et 0,5 gr. de salicylate de sodium, puis nous avons fait couler la solution d'acétate d'uranyle jusqu'au virage au jaune orangé. Nous avons constaté que l'excès

du réactif ne produisait pas une coloration plus intense, comme c'était le cas pour la solution aqueuse de salicylate de sodium seul; nous en avons conclu que la forte concentration en ions acétate pouvait être la cause de ce phénomène par suite de la réaction inverse qu'elle provoque. La solution orangée intense qui résulte de la formation de salicylate double de sodium et d'uranyle, diminue fortement d'intensité après addition d'acide acétique ou d'acétate d'ammonium. Comme la constante de dissociation de l'acide salicylique est seulement un peu plus forte que celle de l'acide acétique, nous avons remplacé avantageusement l'acétate d'ammonium par le salicylate de sodium qui fonctionne à la fois comme neutralisant en abaissant fortement la concentration en ions  $H^+$ , et comme indicateur, qui, avec un excès de réactif, fait virer la solution d'une façon très sensible. La technique que nous employons est la suivante: nous partons d'une solution d'acétate d'uranyle contenant 13 à 15 gr. de réactif par litre, donc plus faible que celle que l'on utilise ordinairement. Pour la solution type, on dissout 5,46 gr. de phosphate tricalcique dans l'acide nitrique, et on dilue à 1 litre. On prend 20 cm<sup>3</sup>. de la solution type et 20 cm<sup>3</sup>. de la solution à analyser, on ajoute 50 cm<sup>3</sup>. d'eau dans chacune de ces solutions et 10 cm<sup>3</sup>. d'une solution aqueuse de salicylate de sodium à 10%. On chauffe alors à l'ébullition, puis on fait couler dans les deux vases contenant les deux solutions la solution d'acétate d'uranyle, jusqu'à coloration jaune orangé. Pendant le titrage, il se forme un précipité volumineux et très lourd, qui se dépose aisément; on peut alors comparer la teinte des deux solutions, soit en présence du précipité, soit dans le liquide clair, et les ramener à identité des deux colorations. On peut séparer par la force centrifuge les deux solutions avec leur précipité pour avoir immédiatement un liquide surnageant clair, mais ce n'est pas indispensable.

Nous avons voulu appliquer cette méthode au dosage de l'acide phosphorique dans les urines. Comme celles-ci sont fortement colorées en jaune, le virage devient moins net si on prend par exemple, 50 cm<sup>3</sup>. d'urine, comme cela est ordinairement le cas dans le dosage clinique. Mais comme notre solution d'acétate d'uranyle est de deux à trois fois plus faible que celle que l'on emploie ordinairement, nous avons pu abaisser la prise d'essai de l'urine à 10 cm<sup>3</sup>., diluée avec 60 cm<sup>3</sup>. d'eau distillée. A cette concentration la coloration de l'urine est si faible qu'elle ne gêne pas la sensibilité du virage. La solution type de phosphate tricalcique doit être portée au même volume. Cette méthode a l'avantage d'être très rapide et précise, car avec deux gouttes d'acétate d'uranyle en excès, on peut obtenir aisément le virage. Mais on peut, à volonté, arrêter l'opération à une coloration plus intense, puisque les deux solutions type et à analyser, sont ramenées à la même coloration.

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Genève.  
Genève, avril 1928.

## Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonsäuren III. cis-Cyclobutan-1,2-Dicarbonsäure

von Richard Kuhn und Albert Wassermann.

(20. V. 28.)

In Fortführung unserer Versuche über Dissoziationskonstanten und Adsorptionsverhalten der Hexahydro-phthalsäuren<sup>1)</sup> haben wir nach den Angaben der Literatur die cis- und trans-Dicarbonsäuren des Cyclopropan, Cyclobutans und Cyclopentans dargestellt.

Diese präparative Arbeit führte zur Auffindung einer neuen Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure, die in ihren Eigenschaften weder mit der cis- noch mit der trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure von *W. H. Perkin jr.*<sup>2)</sup> übereinstimmt.

*W. H. Perkin* gibt an, durch Decarboxylierung der 1,1', 2,2'-Cyclobutan-tetracarbonsäure, in stereochemisch einheitlichem Reaktionsverlauf, eine Dicarbonsäure vom Smp. 137<sup>0</sup>—138<sup>0</sup><sup>3)</sup> (ursprünglich 130<sup>0</sup><sup>4)</sup>) erhalten zu haben. Durch Erhitzen mit Salzsäure entstand eine bei 130<sup>0</sup> schmelzende isomere Dicarbonsäure, die später *L.J. Goldsworthy*<sup>5)</sup> in optisch aktive Antipoden gespalten und damit als trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure erkannt hat.

Die Isomeren unterscheiden sich nach *W. H. Perkin* durch ihr Verhalten gegen Acetylchlorid, womit nur die höher schmelzende Säure ein Anhydrid liefern soll und durch die ersten Dissoziationskonstanten, die nach Messungen von *J. Walker*<sup>6)</sup> für die trans-Säure  $2,8 \times 10^{-5}$  und für die cis-Säure  $6,6 \times 10^{-5}$  in Wasser<sup>7)</sup> betragen.

Bei zweimaliger genauer Nacharbeitung der Darstellungsvorschrift von *W. H. Perkin jr.* entstand durch Decarboxylierung der Tetracarbonsäure stets ein Gemisch von zwei Dicarbonsäuren, die wir durch fraktionierte Krystallisation aus starker Salzsäure rein gewinnen konnten. Die schwerer lösliche Säure schmilzt bei 130<sup>0</sup> und ist zweifellos mit der trans-Säure *Perkin's* identisch. Die leichter lösliche, noch nicht beschriebene Säure schmilzt bei 97<sup>0</sup>—98<sup>0</sup> und lässt sich durch Erhitzen mit

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 50 und 70 (1928).

<sup>2)</sup> Soc. **65**, 572 (1894); vergl. B. **26**, 243 (1893), sowie *Beilstein's* Handbuch IV. Aufl., Bd. IX, S. 725.

<sup>3)</sup> *F. Stohmann* und *Cl. Kleber*, J. pr. [2] **45**, 175, und zwar 480 (1892), sowie *C. K. Ingold*, Soc. **119**, 965 (1921), beschreiben eine Cyclobutan-dicarbonsäure von gleichem Smp. 138<sup>0</sup> bzw. 136<sup>0</sup>—137<sup>0</sup>.

<sup>4)</sup> Soc. **51**, 1 (1887), und zwar S. 24.

<sup>5)</sup> Soc. **125**, 2013 (1924).

<sup>6)</sup> Zitiert nach *W. H. Perkin jr.*, Soc. **65**, S. 583 und 586 (1894).

<sup>7)</sup> Temperatur und Mess-Methode nicht angegeben.

konz. Salzsäure in die höher schmelzende Form umlagern. Die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften spricht dafür, dass die cis-1,2-Cyclobutan-dicarbonssäure vorliegt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid fand nicht Anhydridbildung, sondern Umlagerung in die trans-Säure statt. Wir konnten keine Andeutungen für das Auftreten einer dritten 1,2-Dicarbonssäure vom Smp. 137°—138° gewinnen. Bei der ausserordentlichen Ähnlichkeit mit der Säure vom Smp. 130°, die schon *W. H. Perkin*<sup>1)</sup> hervorhebt, und mit Rücksicht auf die folgenden Vergleiche halten wir es für wahrscheinlich, dass die beiden *Perkin*'schen Säuren identisch und als trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonssäure anzusprechen sind.

1. Die bekannten 1,1',2,2'-Tetracarbonssäuren des Cyclopropans<sup>2)</sup>, 3,4-Dimethyl-Cyclobutans<sup>3)</sup> und Cyclopentans<sup>4)</sup>, sowie die 1,1',3,3'-Tetracarbonssäuren des Cyclopentans<sup>5)</sup> und Cyclohexans<sup>6)</sup> geben bei der thermischen Kohlendioxyd-Abspaltung alle ein Gemisch der cis- und trans-Dicarbonssäuren. Nach unseren Versuchen verhält sich die 1,1',2,2'-Cyclobutan-tetracarbonssäure genau gleich, während nach *W. H. Perkin* hier auffallender Weise einheitlich nur die cis-Säure entstehen sollte.

2.  $\alpha$ -Bromglutarsäure-ester gibt nach *W. H. Perkin* und *G. Tattersall*<sup>7)</sup> beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff trans-Cyclopropan-dicarbonssäure. Nach *Ch. K. Ingold*<sup>8)</sup> liefert  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-ester unter denselben Bedingungen in ähnlicher Ausbeute eine Cyclobutan-dicarbonssäure, die nach *W. H. Perkin* die cis-Säure sein sollte. Nach unserer Ansicht geht der Ringschluss bei der Brom-adipinsäure stereochemisch genau so wie bei dem niedrigen Homologen vor sich.

3. Die Schmelzpunkte der cis-Polymethylen-1,2-dicarbonssäuren liegen vom 2-Ring bis zum 6-Ring durchwegs tiefer als die der trans-Säuren, die alle in optische Antipoden gespalten sind<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> Soc. **65**, 950 (1894), und zwar S. 955.

<sup>2)</sup> *W. D. Gregory* und *W. H. Perkin*, Soc. **83**, 780 (1903); vergl. *W. H. Perkin*, Soc. **87**, 359 (1905), sowie *M. Gutzeit* und *M. Lobeck*, J. pr. [2] **77**, 53 (1908).

<sup>3)</sup> *J. Vogel*, Soc. **129**, 1985 (1927).

<sup>4)</sup> *W. H. Perkin*, Soc. **65**, l. c. Hier wurde ausschliesslich die Bildung von trans-Säure beobachtet. Ob gleichzeitig geringere Mengen cis-Säure entstehen, steht nicht fest.

<sup>5)</sup> *W. H. Perkin* und *H. A. Scarborough*, Soc. **119**, 1400 (1921); vergl. auch *K. Th. Pospischill*, B. **31**, 1950 (1898).

<sup>6)</sup> *W. Goodwin* und *W. H. Perkin*, Soc. **87**, 841 (1905).

<sup>7)</sup> Soc. **87**, 361 (1905).

<sup>8)</sup> Soc. **119**, 951 (1921).

<sup>9)</sup> *E. Buchner* und *R. v. d. Heide*, B. **38**, 3112 (1905); *L. J. Goldsworthy*, Soc. **125**, 2013 (1924); *L. J. Goldsworthy* und *W. H. Perkin*, Soc. **105**, 2639 (1914); *A. Werner* und *H. E. Conrad*, B. **32**, 3046 (1899).

	cis-Säure	trans-Säure	$\Delta$
Cyclopropan	140°	175°	35°
Cyclobutan	98°	130°	32°
Cyclopentan	135°	163°	28°
Cyclohexan	etwa 192°	etwa 215°—221°	etwa 26°

Während die Schmelzpunkte sowohl in der cis- wie in der trans-Reihe beim 4-Ring ein Minimum durchlaufen, verringert sich die Schmelzpunktdifferenz zwischen zugehörigen cis- und trans-Formen annähernd stetig. Man erkennt, dass die cis-Cyclobutan-dicarbonsäure *Perkin's* vom Smp. 137°—138° sich auf keine Weise in obige Reihe einordnen lässt:  $\Delta$  würde statt + 30° etwa - 7° betragen.

Ein Unterschied der Smp. von 7°—8° ist, wenn nicht besondere Vorsichtsmassnahmen getroffen werden, bei den Polymethylen-dicarbonsäuren zur Charakterisierung nicht ausreichend<sup>1)</sup>. Abgesehen von den trans-Cyclohexan-1,2- und 1,4-dicarbonsäuren<sup>2)</sup>, die überhaupt keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, ist vielfach der Schmelzpunkt von der Art seiner Bestimmung in ungewöhnlichem Masse abhängig. Cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure schmilzt bei langsamem Erwärmen schon unterhalb des eigentlichen Smp. (140°) zu einem Syrup zusammen<sup>3)</sup>. Die Angaben über die cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure schwanken zwischen 129° und 138°<sup>4)</sup>. Für die cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure finden wir in der Literatur 140° angegeben<sup>5)</sup>, ein Wert, der sich mit reiner Säure nur bei sehr raschem Erhitzen reproduzieren liess (15°—20° pro Min.). Erhitzt man in der üblichen Weise (8°—10° pro Min.), so liegt der Smp. bei 134°—135°. Cis-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure beginnt schon 10° unterhalb ihres Schmelzpunktes zu erweichen<sup>6)</sup>.

4. *W. H. Perkin* gibt über den Löslichkeitsunterschied seiner beiden Säuren nichts an. Die von uns aufgefundene cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure ist in starker Salzsäure leichter löslich als die trans-Form, wie es den Verhältnissen beim 2-, 3-, 5- und 6-Ring entspricht.

5. Auf elektrometrischem Wege haben wir die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der beiden Cyclobutan-dicarbonsäuren in Wasser und in 50-proz. Methylalkohol bestimmt. Es ergab sich:

Wasser	cis-Säure	- log $K_1 = 3,90$ (19°)	- log $K_2 = 5,89$ (18°)	$K_1/K_2 = 98$
	trans-Säure	- log $K_1 = 3,79$ (19°)	- log $K_2 = 5,61$ (20°)	$K_1/K_2 = 66$
50%	cis-Säure	- log $K_1 = 4,94$ (18°)	- log $K_2 = 7,21$ (18°)	$K_1/K_2 = 186$
CH <sub>3</sub> OH	trans-Säure	- log $K_1 = 4,80$ (18°)	- log $K_2 = 6,94$ (19°)	$K_1/K_2 = 140$

Die Quotienten  $K_1/K_2$  zeigen, dass sich die cis-ständigen Carboxyle beim Ionisierungsvorgang stärker beeinflussen als die trans-ständigen,

<sup>1)</sup> Vergl. dazu *A. v. Baeyer*, A. **258**, 145 (1890), und zwar S. 215.

<sup>2)</sup> *A. v. Baeyer*, l. c. und A. **245**, 103 (1888), und zwar S. 171.

<sup>3)</sup> *W. D. Gregory* und *W. H. Perkin*, Soc. **83** l. c., und zwar 787; *E. H. Farmer* und *Ch. K. Ingold*, Soc. **119**, 2018 (1921) geben den Smp. dieser Säure zu 136°—138° an.

<sup>4)</sup> *Z. B. W. H. Perkin* und *J. L. Simonsen*, Soc. **95**, 1166 (1909), und zwar 1171; *E. Haworth* und *W. H. Perkin*, Soc. **73**, 330 (1898); *W. Markownikow*, zitiert nach B. **23** (Ref.) 432 (1890).

<sup>5)</sup> *W. H. Perkin*, Soc. **65**, l. c., und zwar S. 590 (1894).

<sup>6)</sup> *A. v. Baeyer*, A. **258**, l. c., und zwar S. 218 (1890).



was mit unserer Konfigurationszuordnung in Einklang steht. *J. Walker's*  $K_1$ -Wert für die trans-Säure in Wasser,  $-\log K_1 = 4,55$ , weicht aus unbekanntem Gründen von unserer Zahl 3,79 ausserordentlich stark ab.

6. Herr *E. Müller*, für dessen Ausbildung wir Hrn. Prof. *W. A. Roth* (Braunschweig) zu ganz besonderem Danke verpflichtet sind, hatte die Freundlichkeit, die Verbrennungswärmen der beiden isomeren Dicarbonsäuren in der Mikro-bombe nach *Roth*<sup>1)</sup> zu bestimmen. Die gefundenen Mittelwerte<sup>2)</sup> betragen für konstantes Volumen bei 11°:

cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure (Smp. 98°)  $4426,6 \pm 1,2$  cal<sub>15</sub>/g

trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure (Smp. 130°)  $4419,0 \pm 1,0$  cal<sub>15</sub>/g

In Übereinstimmung mit der Erwartung ist also die cis-Säure energiereicher. *F. Stohmann* und *Cl. Kleber*<sup>3)</sup> hatten eine einzelne Bestimmung für die Säure vom Smp. 138° bereits ausgeführt und 4461,5 cal<sub>15</sub>/g gefunden<sup>4)</sup>.

### Experimenteller Teil.

Aus 168 g Malonester wurden nach *W. H. Perkin jr.* durch Umsetzung mit 55 g Äthylenchlorid 46 g 1,1', 4,4'-Butan-tetracarbonsäure-äthylester (Sdp. 170°—180° bei 2 mm) erhalten. Die Überführung in 1,1',2,2'-Cyclobutan-tetracarbonsäure-ester (durch Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz in absolutem Äther) verlief, wie schon *W. H. Perkin* angibt, in nahezu quantitativer Ausbeute.

45,5 g Cyclobutan-tetracarbonsäure-ester wurden mit 130 g Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O in 2700 cm<sup>3</sup> Wasser nach der Vorschrift *Perkin's* verseift. Die durch Zersetzen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhaltene rohe Cyclo-Butan-1,1' 2,2'-tetracarbonsäure wurde 30 Minuten im Ölbad auf die von *Perkin* angegebene Temperatur (200°) erhitzt, wobei sich neben viel Kohlendioxyd sehr stechende, zum Husten reizende Dämpfe entwickelten. Der zurückbleibende schwarze Syrup wurde über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd scharf getrocknet, in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst und drei Stunden bei 0° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann liess man verschlossen zweieinhalb Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Verdünnen mit 700 cm<sup>3</sup> Wasser wurde 5mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung wiederholt gewaschen, der Äther getrocknet und abgedampft. Wir erhielten 6 g farblosen Ester (Gemisch von cis- und trans-Cyclobutan-dicarbonsäuredimethylester), der unter 13 mm bei 102°—108° übergang. Das durch Verseifen mit alkoholischer Lauge gewonnene Gemisch der Dicarbon-

<sup>1)</sup> *W. A. Roth, H. Ginsberg und R. Lassé, Z. El. Ch. 30, 417 (1924).*

<sup>2)</sup> Die Einzelbestimmungen sollen an anderem Ort mitgeteilt werden.

<sup>3)</sup> *J. pr. [2] 45, 475 (1892); Vergl. dazu W. A. Roth und G. J. Östling, B. 46, 309 (1913), und zwar 316.*

<sup>4)</sup> Zu der Abweichung dieser Zahl von unserem Wert vergl. *P. E. Verkade und J. Coops jr., R. 47, 606 (1928).*

säuren (4 g) stellte eine farblose Krystallmasse dar, die bei 90°—100° schmolz (Fraktion A).

Die wässrig-alkoholische Lösung, der, wie oben beschrieben, der gebildete Ester durch Äther entzogen war, wurde mit allen Waschwässern der ätherischen Esterlösung am Wasserbad zur Trockene verdampft. Die schwarze Salzmasse wurde fein pulverisiert und im *Soxhlet*-Apparat mit Äther erschöpft. Dabei gingen die Säuren, die sich der Veresterung entzogen hatten, in Lösung. Die ätherische Lösung war farblos und hinterliess 5 g krystallisierte Säuren vom Smp. 80°—110° (Fraktion B).

Die Fraktionen A + B (9 g) fraktionierten wir 7 mal aus 35-proz. Salzsäure unter gelegentlichem Zusatz von wenig Tierkohle, wobei zur Filtration Glas-Goochtiigel (*Schott & Gen.*) verwendet wurden. Die schwer löslichen Fraktionen stellten gut ausgebildete Plättchen dar, die ohne Zersetzung bei 130° (unkorrigiert) schmolzen. Der Schmelzpunkt war nach drei weiteren Krystallisationen aus konz. Salzsäure unverändert.

Für die Messungen und Analysen wurde die trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonssäure bei 120° getrocknet, aus Äther-Petroläther (Sdp. 30° bis 50°) umgelöst und schliesslich aus reinstem Benzol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man sie in schönen Rhomben vom Smp. 130° (unkorr.). Ausbeute 3,1 g (16% d. Th. ber. auf Butan-tetracarbonssäure-ester).

3,766 mg Subst. gaben 6,92 mg CO<sub>2</sub> und 1,90 mg H<sub>2</sub>O.

$C_6H_8O_4$	Ber. C 50,00	H 5,60%
	Gef. „ 50,12	„ 5,65%

Das Bariumsalz unserer trans-Säure stimmt in der Krystallform (6-seitige Platten), sowie in der Löslichkeit (es scheidet sich erst beim Erhitzen ab) mit *Perkin's* Beschreibung des cis-Salzes überein<sup>1)</sup>.

Alle in konz. Salzsäure leichtlöslichen Anteile wurden vereinigt und aus wenig heisser 35-proz. Salzsäure systematisch weiterfraktioniert. Was sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zunächst abscheidet, ist reich an trans-Säure und wird mit den hochschmelzenden Fraktionen vereinigt. Aus den Salzsäure-Mutterlaugen scheidet sich bei längerem Stehen in Eis die cis-Cyclobutan-dicarbonssäure ab. Nach scharfem Trocknen liegt der Smp. bei 97°—98°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die Säure in schönen Quadern, die konstant bei 97°—98° (ohne Zersetzung) schmelzen. Ausbeute: 1,7 g (9 g der Th. ber. auf Butan-Tetracarbonssäure-ester).

3,878 mg Subst. gaben 7,13 mg CO<sub>2</sub> und 1,975 mg H<sub>2</sub>O

3,389 mg Subst. gaben 6,22 mg CO<sub>2</sub> und 1,72 mg H<sub>2</sub>O

Je 1,018 mg Substanz verbrauchten 0,623 cm<sup>3</sup> und 0,613 cm<sup>3</sup> n/45 NaOH<sup>2)</sup>.

$C_6H_8O_4$	Ber. C 50,00	H 5,60%	Äquivalentgew. 72
	Gef. „ 50,14; 50,05	„ 5,70; 5,68%	„ 74 (Mittelwert der beiden Bestimmungen)

<sup>1)</sup> Soc. 51 (1887) l. c., und zwar S. 25.

<sup>2)</sup> Nach *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, *Helv.* 11, 73 (1928).

Die Analysen und folgende Molekulargewichtsbestimmungen<sup>1)</sup> hat Herr *M. Furter* ausgeführt, dem wir für seine Hilfe bestens danken.

trans-Säure: 0,184 mg Subst. in 4,296 mg Campher  $\Delta = 10,3^{\circ}$ .

$C_6H_8O_4$  Ber. Mol.-Gew.: 144 Gef.: 166

cis-Säure: 0,259 mg Subst. in 5,397 mg Campher  $\Delta = 11,5^{\circ}$ .

$C_6H_8O_4$  Ber. Mol.-Gew. 144 Gef. 167

In beiden Fällen sind die gefundenen Molekulargewichte etwa 15% höher als die Theorie, eine Erscheinung, die *F. H. C. Smith* und *W. G. Young*<sup>2)</sup> bei einer Anzahl anderer Mono- und Dicarbonsäuren ebenfalls beobachtet haben.

Versetzt man die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der cis-Cyclobutan-dicarbonsäure mit Bariumchlorid, so bildet sich erst in der Hitze ein Niederschlag. Lässt man langsam erkalten, so erhält man winzige Polyeder. Bei vorsichtiger Züchtung erhält man Krystalle, die denen des Bariumsalzes der trans-Säure ähnlich sind.

#### *Umlagerung der cis- in die trans-Säure.*

1. 0,15 g reine cis-Säure werden mit 5 cm<sup>3</sup> 35-proz. Salzsäure im Mikro-Rohr vier Stunden auf 190° erhitzt. Die Salzsäure wird am Wasserbad vertrieben und die erstarrte Masse scharf getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. In diesem Lösungsmittel ist die trans-Säure auch in der Hitze beträchtlich weniger löslich als ihr Isomeres. Man erhält die Rhomben der trans-Säure vom Smp. 128°—129°. Ausbeute 0,09 g; mischt man reine trans-Säure zu, so ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

2. 0,1 g cis-Säure wurden mit 5 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid zweieinhalb Stunden auf 100° erwärmt. Das Essigsäureanhydrid liessen wir im Vakuum über Kaliumhydroxyd abdunsten, das hinterbliebene Öl nahmen wir in Äther auf und schüttelten mit sehr wenig stark verdünnter Sodalösung durch. Aus der ätherischen Lösung gewannen wir farblose Krystalle vom Smp. 124°. Der Schmelzpunkt wurde durch Zusatz von reiner trans-Säure nicht erniedrigt<sup>3)</sup>.

#### *Versuche zur Darstellung des Anhydrides der cis-1,2-Cyclobutan-dicarbonsäure.*

Da wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die cis-Säure, wie oben beschrieben, nur geringe Mengen trans-Säure erhalten haben, versuchten wir die Anhydridbildung durch Acetylchlorid zu

<sup>1)</sup> Nach *K. Rast*, B. **55**, 3727 (1922).

<sup>2)</sup> *Journ. biol. Chem.* **75**, 289 (1927).

<sup>3)</sup> Mischt man wenig trans-Säure zu viel cis-Säure, so findet man den Smp. im Intervall von 93°—105°. Bei Zugabe von wenig cis-Säure zu überschüssiger trans-Säure liegt der Mischsmp. zwischen 100° und 120°.

erzielen. Acetylchlorid (*B. Siegfried-Zofingen*) wurde zunächst frisch destilliert und dann 15 g mit 0,1 g der cis-Säure über ganz kleiner Flamme 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdunsten des Acetylchlorids erhielten wir 0,08 g Säure vom Smp. 97°. Durch Zuzusatz reiner cis-Säure veränderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Es ist wahrscheinlich, dass obige Versuchsbedingungen nicht richtig gewählt waren. Die cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure, die nach der Beschreibung verschiedener Autoren<sup>1)</sup> mit Acetylchlorid in ein Anhydrid überführbar ist, gab nämlich mit demselben Acetylchlorid unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls unveränderte Säure.

0,1 g cis-Säure wurde mit 1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äther 1 Stunde geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb unveränderte Säure zurück.

Wir sind mit weiteren Versuchen zur Darstellung des Anhydrides der cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure beschäftigt.

### Dissoziations-Konstanten.

Die Messung (Chinhydronelektroden) und die Berechnung erfolgte wie in der ersten und zweiten Mitteilung dieser Untersuchungsreihe<sup>2)</sup>. Man findet dort auch die zum Verständnis der folgenden Tabellen nötigen Erörterungen und Hinweise.

Tabelle 1.

1. Dissoziationskonstante der *trans*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in Wasser.  $t = 19^\circ$ .

$$-\log K_1 = 3,79.^2)$$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,006745	240,5	3,689	0,026	3,663
2	0,006745	240,5	3,689	0,026	3,663
3	0,003373	239,5	3,707	0,051	3,656
4	0,003373	239,5	3,707	0,051	3,656
5	0,001889	236,5	3,758	0,082	3,676
6	0,001889	237	3,750	0,082	3,668
7	0,001686	236,5	3,758	0,091	3,667
8	0,001686	237	3,750	0,092	3,658
9	0,001349	235,5	3,776	0,109	3,667

<sup>1)</sup> Z. B. E. Haworth und W. H. Perkin, Soc. **73**, 330 (1898).

<sup>2)</sup> Sämtliche Messungen in Wasser und 50-proz. Methylalkohol wurden auf 0,12 Mol KCl pro Liter reduziert. Vergl. Helv. **11**, 33 (1928).

**Tabelle 2.**

2. Dissoziationskonstante der *trans*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in Wasser.  $t = 20^{\circ}$ .  
 $-\log K_2 = 5,61$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,007758	149	5,250	0,001	5,249
2	0,007758	149	5,250	0,001	5,241
3	0,003879	149,5	5,242	0,001	5,241
4	0,003879	149,5	5,242	0,001	5,241
5	0,002173	147	5,285	0,002	5,283
6	0,002173	148	5,268	0,002	5,266
7	0,001939	150,5	5,225	0,003	5,222
8	0,001939	150	5,233	0,003	5,230

**Tabelle 3.**

1. Dissoziationskonstante der *cis*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in Wasser.  $t = 19^{\circ}$ .  
 $-\log K_1 = 3,90$

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,007120	234,5	3,793	0,019	3,774
2	0,007120	233	3,819	0,019	3,800
3	0,003560	232,5	3,827	0,036	3,791
4	0,003560	233,5	3,810	0,038	3,772
5	0,001994	231	3,853	0,062	3,791
6	0,001994	232	3,836	0,063	3,773
7	0,001780	234	3,801	0,077	3,724
8	0,001780	232	3,836	0,070	3,766

**Tabelle 4.**

2. Dissoziationskonstante der *cis*-Cyclobutan 1,2-dicarbonsäure in Wasser  $t = 18^{\circ}$ .  
 $-\log K_2 = 5,89$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	$-\log K_2'$
1	0,006475	134,5	5,539	0,001	5,538
2	0,006475	134,5	5,539	0,001	5,538
3	0,003238	136	5,513	0,002	5,511
4	0,001813	134	5,548	0,002	5,546
5	0,003238	136	5,513	0,002	5,511
6	0,001813	134,5	5,539	0,002	5,546
7	0,001619	136	5,513	0,002	5,511
8	0,001619	136,5	5,505	0,002	5,503

**Tabelle 5.**

1. Dissoziationskonstante der *trans*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in 50-proz. Methylalkohol.

$t = 18^\circ$ .

—  $\log K_1 = 4,80$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,007509	202	4,579	0,003	4,576
2	0,007509	202	4,579	0,003	4,576
3	0,003754	202	4,579	0,007	4,572
4	0,003754	201,5	4,588	0,007	4,581
5	0,002103	200	4,614	0,010	4,604
6	0,002103	201	4,596	0,010	4,586
7	0,001877	198,5	4,640	0,011	4,629
8	0,001877	199	4,631	0,011	4,620

**Tabelle 6.**

2. Dissoziationskonstante der *trans*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in 50-proz. Methylalkohol.

$t = 19^\circ$

—  $\log K_2 = 6,95$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K_2'$
1	0,006947	101,5	6,300
2	0,006947	102,5	6,283
3	0,003474	101	6,309
4	0,003474	100,5	6,317
5	0,001945	99,5	6,334
6	0,001945	99,5	6,334
7	0,001737	99	6,343
8	0,001737	99	6,343

**Tabelle 7.**

1. Dissoziationskonstante der *cis*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in 50-proz. Methylalkohol.

$t = 18^\circ$ .

—  $\log K_1 = 4,94$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	$-\log K_1'$
1	0,006572	194,5	4,718	0,003	4,715
2	0,006572	195	4,700	0,003	4,697
3	0,003286	193,5	4,726	0,005	4,721
4	0,003286	193	4,735	0,005	4,730
5	0,001840	193	4,735	0,008	4,727
6	0,001840	192	4,752	0,007	4,745
7	0,001643	191	4,770	0,009	4,761
8	0,001643	189,5	4,796	0,008	4,788

**Tabelle 8.**

2. Dissoziationskonstante der *cis*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure in 50-proz. Methylalkohol.  
 $t = 18^{\circ}$ .

—  $\log K_2 = 7,21$ .

Nr.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}} = -\log K_2'$
1	0,006947	88	6,555
2	0,006947	87,5	6,564
3	0,003474	85,5	6,598
4	0,003474	86	6,590
5	0,001945	84,5	6,600
6	0,001945	85,5	6,598
7	0,001737	85,5	6,598
8	0,001737	85,5	6,598

Zürich, Labor. f. allgem. u. analyt. Chemie d. E. T. H.

**Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren.  
 Der Abbau der Chaulmoogra-säure zum Homohydnocarpylamin.  
 Ein modifizierter Curtius'scher Abbau**

von C. Naegeli und G. Stefanovitsh.

(20. V. 28.)

**A. Theoretischer Teil.**

*I. Einleitung.*

Das Ziel dieser Arbeit hat im Laufe ihrer Entwicklung eine grosse Wandlung erfahren. Ursprünglich lag es auf chemotherapeutischem Gebiet, heute stellt es sich als eine rein präparative Aufgabe vor.

Bis zu jenem Zeitpunkt, in welchem wir unsere Arbeit begannen (September 1925), war eigentümlicherweise noch nie der Versuch unternommen worden, das grundlegende Prinzip chemotherapeutischer Arbeit, das der „chemischen Variation“, mit andern Worten der systematischen Änderungen an der Molekel der einmal als gegen einen bestimmten Mikroorganismus als wirksam erkannten Substanz, auf die Molekel der Chaulmoogra-säure zu übertragen. Wohl war das Chaulmoograöl als Volksmittel gegen Lepra seit alters bekannt, wohl wurde es schon verhältnismässig frühzeitig auch von wissenschaftlich-medizinischer Seite<sup>1)</sup> als Heilmittel geschätzt und von Chemikern bearbeitet<sup>2)</sup>, so dass schon im Jahre 1904<sup>3)</sup> die hauptsächlichsten Bestandteile isoliert und 1907<sup>4)</sup> ihre Konstitution festgelegt werden konnten; die im Anschluss an Ehrlich's

<sup>1)</sup> Blanc, New Orleans (1888) durch Z. angew. Ch. **37**, 4 (1924).

<sup>2)</sup> Moss, Yearbook of Pharmacy (1879), 523; Petit, J. Pharm. chim., **26**, 445 (1892); Schindelmeyer, B. deutsch. pharm. Ges. **14**, 164 (1904).

<sup>3)</sup> F. B. Power und Mitarbeiter, Soc. **85**, 838 (1904); **87**, 884 (1905).

<sup>4)</sup> F. B. Power und Mitarbeiter, Soc. **85**, 851 (1904); **91**, 557 (1907).

erfolgreiche Arbeiten einsetzende Flut chemotherapeutischer Versuche ist trotzdem an der Molekel der Chaulmoograsäure fast spurlos vorbeigebrandet<sup>1)</sup>. Was von den Chemikern dargestellt und so therapeutischen Versuchen an Leprösen zugänglich gemacht worden war, beschränkte sich auf eine Reihe von Salzen<sup>2)</sup>, Estern<sup>3)</sup> und andern Säurederivaten<sup>4)</sup>, auf die jodierten<sup>5)</sup>, hydrierten<sup>6)</sup>, merkurierten<sup>7)</sup>, ozonisierten<sup>8)</sup> Säuren, auf Gemische dieser Verbindungen mit anderen Substanzen<sup>8)</sup> und dann eben auf jene Körper, welche Power<sup>9)</sup> zum Zwecke der Konstitutionsermittlung dargestellt hatte.

Unser Interesse an der Sache wurde dadurch wachgerufen, dass einerseits eine ganze Reihe von Kulturversuchen<sup>10)</sup> die spezifische Wirksamkeit der Chaulmoograsäure und der Hydnocarpussäure und besonders ihrer Natriumsalze auch gegen den Tuberkelbazillus festgelegt hatten und dass ihnen zahlreiche Tierexperimente und klinische Versuche folgten<sup>11)</sup>, dass aber anderseits eben alle diese Versuche nur mit den einfachsten Derivaten ausgeführt, nie versucht worden war, durch eine Änderung an der Molekel der Säure selbst etwa die vorhandenen Qualitäten zu verbessern. Die Chemie hatte sich seit Power (1907) überhaupt nur sehr wenig mit der doch auch chemisch interessanten Molekel beschäftigt, und so war es denn unser Hauptziel, das Versäumte nachzuholen.

Unter den zahlreichen Problemen hatten wir als erstes den Abbau der Säuren zu den niedrigeren Homologen gewählt, weil aus verschiedenen Literaturstellen<sup>12)</sup> hervorzugehen schien, dass einmal die Hydnocarpussäure der Chaulmoograsäure an bakterizider Kraft überlegen ist, was wohl auf die leichtere Löslichkeit derselben zurückzuführen sei, und weil überdies nach Ishiwara<sup>13)</sup> bei aliphatischen Säuren überhaupt die Erhöhung der Kohlenstoffzahl die bakterizide Kraft erniedrigt. Ausserdem wäre es wohl möglich, dass eine geradzahlige Seitenkette am Cyclopentenring sich etwas anders verhält als eine ungeradzahlige. Dass der Abbau so hoch molekularer ungesättigter

<sup>1)</sup> Dabei ist allerdings zu bemerken, dass sich die Chemotherapie in ihrer ersten Periode überhaupt nur wenig mit bakteriellen Infektionen, sondern fast ausschliesslich mit den dem chemotherapeutischen Versuch leichter zugänglichen Protozoenerkrankungen beschäftigt hat.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. **45**, 116 (1900), durch C. 1900, I, 619 (Gynocardia-Seife *Unna*); F. B. Power und F. H. Gornall, Soc. **85**, 838 (1904); J. Ostromysslenskij, C. **1916**, I, 695, 696; H. C. T. Gardner, Pharm. J. **109**, 154 (1922), durch C. **1922**, IV, 1189.

<sup>3)</sup> F. B. Power und F. H. Gornall, Soc. **85**, 851 (1904); Baeyer, D.R.P. 216092, durch C. **1900**, I, 68 (Antileprol); G. A. Perkins, Philipp. J. **24**, 621 (1924); J. Pernet, Soc. med. des Hôpitaux 1925, No. 1.

<sup>4)</sup> S. Ghosh, Ind. J. of med. res. **8**, 211 (1920), durch Abstr. **1922**, 1275.

<sup>5)</sup> z. B. J. D. MacDonald und A. L. Dean, Publ. Health Rep. **35**, 1959 (1920); Am. Med. Assoc. **74**, 1470 (1921); A. Valenti, C. **1921**, III, 887; C. **1923**, III, 90; G. A. Perkins, Philipp. J. **24**, 621 (1924); J. Rodriguez, Abstr. **1925**, 2708; C. Gavino, Abstr. **1925**, 2708.

<sup>6)</sup> F. B. Power und F. H. Gornall, Soc. **85**, 851 (1904); J. Joseph, J. of the Indian Inst. of Sc. **5**, 133 (1923), durch C. **1923**, II, 1194; F. F. Nord, Bioch. Z. **156**, 269 (1925).

<sup>7)</sup> Baeyer, D.R.P. 245 571, durch C. **1912**, I, 1407; L. Bender und L. de Witt, Am. Rev. of Tuberc. **9**, 65 (1924); A. L. Dean und R. Wrenshall, Am. Soc. **47**, 403, (1925).

<sup>8)</sup> Vergl. z. B. G. A. Perkins, Philipp. J. **21**, 1 (1922); H. Mentzel, C. **1924**, I, 362 (Sodium hydnocarpate); H. W. Wade, Philipp. J. **26**, 21 (1925).

<sup>9)</sup> F. B. Power und Mitarbeiter, Soc. **85**, 838, 851 (1904); **91**, 557 (1907).

<sup>10)</sup> F. L. Walker, C. **1921**, I, 158; J. Kolmer, C. **1921**, III, 490; A. Lindenburg und Pestana, C. **1921**, I, 640; Hollmann, Abstr. **1922**, 2927; O. Schöbl, Philipp. J. **23**, 533 (1923); **24**, 33, 443 (1924); **25**, 123, 135 (1925).

<sup>11)</sup> Literatur siehe bei H. Schlossberger, Z. angew. Ch. **37**, 4 (1924).

<sup>12)</sup> Vergl. z. B. S. Ghosh, Ind. J. of med. res. **8**, 211 (1920), durch Abstr. **1922**, 1275; O. Schöbl, Philipp. J. **23**, 533 (1923); **25**, 135 (1925).

<sup>13)</sup> F. Ishiwara, Z. Immunitäts. **40**, 429 (1924); durch Abstr. **1925**, 999.



Säuren auch vom rein chemischen Standpunkt einiges Interesse bot und mit allerlei Schwierigkeiten aufwarten konnte, dessen waren wir uns von Anfang an bewusst. Unser ursprüngliches Ziel war also die Gewinnung der Homohydrocarpussäure und der Cyclopentenyldecansäure als Material für chemotherapeutische Versuche.

Unser Abbau an der Chaulmoogra-säure war aber gerade über die ersten Hindernisse hinweggekommen, als Adams<sup>1)</sup> seine erste Arbeit über die Struktur der Chaulmoogra-säure publizierte und weitere Arbeiten in Aussicht stellte. Damit war also der seit 1907 (Power) dauernde Bann gebrochen, und die später folgenden Arbeiten von Adams<sup>2)</sup>, wie auch besonders von Perkins<sup>3)</sup>, gaben unserer Vermutung recht, dass nun auch unser Hauptziel und eine Reihe spezieller Probleme zu Fall gebracht würden<sup>4)</sup>. Wir hatten uns daher für den Augenblick auf die rein chemische Aufgabe beschränkt, was uns um so leichter fiel, als auch dieses beschränkte Ziel, nämlich das Ausfindigmachen der präparativ besten Abbaumethode für hochmolekulare, ungesättigte Säuren, der Schwierigkeiten genug bot.

## II. Allgemeines.

Es sind heute eine grosse Reihe von der Familie der Flacourtiaceen angehörenden Bäumen bekannt, deren Samen beim Auspressen oder Extrahieren stark optisch aktive Öle liefern:

*Asteriostigma macrocarpa* (Travancore)

*Carpotroche brasiliensis* Endl. (Synonym mit *Sapucainha*; Maina brasiliensis Raddi) (Brasilien)<sup>5)</sup>

*Hydnocarpus alkalae* (Philippinen)

*alpina*

„ *anthelmintica* (Nordsiam, Franz. Indochina). Die Samen der Pflanze werden unter dem Namen „Lucrabo“ nach China exportiert und dort als „Ta fung tsze“ bezeichnet<sup>6)</sup> Das Öl ist das „Ol. *Hydnocarpae*“ der Pharmakopoe.

*Hydnocarpus castanea* (Birma)

„ *cauliflora* (Philippinen)<sup>7)</sup>

„ *hutchinsonii* (Philippinen)

„ *illicifolia* (Siam)

„ *ovoidea* (Philippinen)<sup>7)</sup>

„ *subfalcata* Murril (Philippinen)

„ *subintegra* (Siam)

„ *venenata* Gaertner (Ceylon, Birma)

„ *wightiana* Blume (Malabar-Küste); das Öl auch *Hydnocarpusöl* oder *Marottiöl* genannt.

„ *woodii* (Britisch Nord-Borneo)<sup>7)</sup>

1) R. L. Shriver und R. Adams, Am. Soc. **47**, 2727 (1925) (Konstitutionsermittlung).

2) R. Adams und Mitarbeiter, Am. Soc. **48**, 1080, 1089, 2385, 2393, 2395, 2444 (1926); **49**, 2934, 2940 (1927).

3) G. A. Perkins und Mitarbeiter, Am. Soc. **48**, 1714 (1926); **49**, 106, 517 (1927).

4) Allerdings erwähnen nun in den seit 1926 erschienenen Arbeiten weder Adams noch Perkins mit einem Wort den Tuberkelbazillus. Ihre Untersuchungen sollen nur dem Leprabazillus gelten, so dass wir also unsern Weg in dieser chemotherapeutischen Richtung zukünftig wieder weiter verfolgen werden.

5) R. A. Dias da Silva, Rev. Brasileira med. e pharm. **2**, 627 (1926), durch Abstr. **1927**, 2168.

6) Pharm. Ind., Vol. I, 146, und Pharm. Ind. **64**, 522 (1900).

7) G. A. Perkins, A. O. Cruz und M. O. Reyes, Ind. Eng. **19**, 942 (1927); F. B. Power und M. Barrowcliff, Soc. **91**, 564 (1907)

*Oncoba echinata* Oliver (Gorli oder Katoupo)<sup>1)</sup> (Sierra Leone)

Taraktogenos Kurzii King (Indien, Assam Valley und Chittagong Hill tracts).

Das aus seinem Samen gewonnene Öl ist das eigentliche Chaulmoograöl (Ol. Chaulmoograe der Pharmakopoe).

Die optische Aktivität der Öle liess sich regelmässig auf einen grösseren oder kleineren Gehalt an Hydnocarpus- und Chaulmoogra-säure zurückführen, während andere optisch aktive Säuren noch nicht rein isoliert werden konnten<sup>1)</sup>. Und auf eben diesen Gehalt an optisch aktiven Säuren, an Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure wird auch heute noch, entgegen der Meinung Brill's<sup>2)</sup>, die günstige therapeutische Wirkung des Öles bei Lepra zurückgeführt<sup>3)</sup>, wiewohl eigentümlicherweise im Reagenzglas weder das Natriumhydnocarpat und noch viel weniger das Natriumchaulmoograt den Seifen aus den Gesamtfettsäuren gleichkommen<sup>4)</sup>.

Es wäre für präparative Zwecke sehr wichtig, das Öl einer bestimmten Samenart zu bekommen, da nicht nur ihr Gehalt an optisch aktiven Säuren, sondern auch an den Begleitsäuren stark verschieden ist, die letzteren aber unter Umständen einer Aufarbeitung des Öles auf die reinen Säuren stark hindernd im Wege stehen<sup>1)5)</sup>. Leider ist es aber nicht möglich, Handelsprodukte bestimmter Provenienz zu erhalten und es muss ihre Zugehörigkeit erst durch eine analytische Untersuchung einigermaßen festgelegt werden. Einigermaßen; denn, wie sich aus dem Vergleich der in grosser Zahl veröffentlichten Daten<sup>6)</sup> der verschiedenen Öle ergibt, ist eine bestimmte Zuordnung nur auf Grund solcher Bestimmungen nicht möglich. Einige Zahlen sind im experimentellen Teil dieser Arbeit angeführt.

Und nun eine kurze Zusammenstellung derjenigen bekanntgewordenen Methoden, welche für den Abbau der Chaulmoogra-säure oder, allgemein, einer hochmolekularen ungesättigten Säure zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amin in Betracht kommen.

Hierbei sollen alle jene Verfahren nicht berücksichtigt werden, bei welchen eine primäre Überführung der Säuren in die zugehörigen Alkohole, Aldehyde, Nitrile, oder in die  $\alpha$ -halogen-substituierten Säuren erforderlich ist; ebensowenig die Elektrolyse der Alkalisalze oder die trockene Destillation der freien Säuren in Gegenwart fein verteilter

<sup>1)</sup> Vergl. die soeben erschienene Arbeit von E. André und D. Jonatte, Bl. [4] **43**, 347 [1928].

<sup>2)</sup> H. C. Brill, Philipp. J. **12**, 207 (1917).

<sup>3)</sup> Warren, J. Am. Pharm. Assoc. **10**, 510 (1920); E. L. Walker und M. A. Sweeney, J. of inf. Diseases **26**, 238 (1920); H. Schlossberger, Z. angew. Ch. **37**, 4 (1924). Dort weitere Literatur.

<sup>4)</sup> O. Schöbl, Philipp. J. **23**, 533 (1923).

<sup>5)</sup> Vergl. B. F. Read, Pharm. J. **111**, 423 (1923); G. A. Perkins, Philipp. J. **23**, 543 (1923), oder seine neueste Arbeit Ind. Eng. **19**, 939 (1927).

<sup>6)</sup> Siehe besonders G. A. Perkins, Philipp. J. **23**, 543 (1923); Em. André, C. r. **181**, 1089 (1925).

Metalle oder in Gegenwart anderer Substanzen. Im übrigen wollen wir die Verfahren hier nur nach ihrer grundsätzlichen Befähigung untersuchen<sup>1)</sup>. Im experimentellen Teil dann soll schliesslich auch eine von uns gewählte neuartige Variante erwähnt werden (S. 624, 650).

Die vier ersten näher anzuführenden Methoden beruhen auf einer *Beckmann'schen* Umlagerung, wobei wir darunter alle jene Umlagerungen verstehen wollen, bei welchen ein ursprünglich am Carbonyl-Kohlenstoffatom sitzendes Stickstoffatom sich zwischen jenes und das benachbarte Alkyl-Kohlenstoffatom einschleibt, also die *Lossen'sche* Umlagerung der Hydroxamsäuren, die *Hofmann'sche* Umlagerung der N-Halogenderivate der Säureamide, die *Tiemann'sche* Umlagerung der Amidoxime und schliesslich die *Curtius'sche* Umlagerung der Säureazide. Die primäre Überführung der Säuren in Ketone wollen wir im folgenden vernachlässigen, da sie praktisch kaum Anwendung finden wird. Überdies wandert ja bei der *Beckmann'schen* Umlagerung fettaromatischer Ketoxime immer der aromatische Rest, niemals der aliphatische.

Von der bekanntesten Abbaumethode, der *Hofmann'schen* Überführung der Säureamide in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine, kommt die ursprüngliche Fassung<sup>2)</sup> natürlich nicht in Frage; denn einmal hat sie sich ja präparativ bekanntlich nur für Ketten bis zu 7 oder 8 Kohlenstoffatomen bewährt, während bei höhermolekularen Säuren die Bildung von Nitrilen<sup>3)</sup> und Acyl-alkylharnstoffen<sup>4)</sup> in den Vordergrund tritt, und zudem ist die Anwendung freien Broms wegen der Doppelbindung nicht möglich<sup>5)</sup>.

Aus dem gleichen ersterwähnten Grund bieten auch die Modifikationen nach *Hoogewerff* und *van Dorp*<sup>6)</sup>, der Zusatz alkalischer Hypobromitlösung zum Säureamid und die rasche Entfernung des gebildeten Amins aus dem Reaktionsraum durch einen Dampfstrom, wie auch die übrigen Varianten, welche mit Alkali- oder Erdalkali-Hypobromiten und -Hypochloriten<sup>7)</sup> in wässriger Lösung arbeiten, für präparative Zwecke keine grossen Aussichten auf Erfolg, wiewohl bei ihnen

<sup>1)</sup> Während der spezielle theoretische Teil der Dissertation des Herrn *Stefanovitsch* an Hand zahlreicher Beispiele auch auf die Frage eintritt, welche Methoden sich bisher für ähnliche Probleme, sei es für den Abbau hochmolekularer ungesättigter oder auch nur höhermolekularer oder ungesättigter Säuren, schon bewährt haben und daher für unseren Zweck mutmasslich sich eignen.

<sup>2)</sup> *A. W. Hofmann*, B. **14**, 2725 (1881); **15**, 407, 752, 762 (1882) usw.

<sup>3)</sup> *A. W. Hofmann*, B. **17**, 1406, 1920 (1884); **18**, 2734 (1885).

<sup>4)</sup> *A. W. Hofmann*, B. **15**, 409, 752, 774 (1882).

<sup>5)</sup> Vergl. die Anmerkung bei *Freund*, B. **21**, 2695 (88) und Anm. 19 bei *Pauly*, A. **322**, 84 (02), wonach es *Pauly* bei der Zimtsäure und *Hofmann* ganz allgemein nicht gelungen ist, die Amide ungesättigter Säuren von der Formel  $C_nH_{2n-2}O_2$  in die Amine überzuführen.

<sup>6)</sup> *S. Hoogewerff* und *W. A. van Dorp*, R. **5**, 252 (1886); **6**, 386 (1887); **10**, 4 (1891).

<sup>7)</sup> *C. Graebe* und *S. Rostovzeff*, B. **35**, 2747 (1902); *B. A. S. F.*, D.R.P. 55988, durch *Frld.* **2**, 545 (1887—90); *Bayer*, D.R.P. 232072, durch C. **1911**, I, 938.

das Halogen als solches ja nicht auf die Säuren einwirkt. Die Ursache liegt eben in der Schwerlöslichkeit der hochmolekularen Säureamide in der wässrig-alkalischen Lösung; denn diese verursacht nach *Jeffreys*<sup>1)</sup> die Bildung der Acyl-alkyl-harnstoffe und damit die Verminderung der Ausbeute um 50%. Jede Molekel des in diesem Fall durch Umlagerung gebildeten Carbaminats reagiert sofort mit einer noch unverändert vorhandenen Molekel Amid bzw. mit dem halogen-substituierten Säureamid, so dass mindestens die Hälfte der Substanz für die Umlagerung verloren geht. Bei den schwerlöslichen ungesättigten Säureamiden sei es, nach *Weerman*<sup>2)</sup>, dann besonders noch die Weiteroxydation des gelösten Anteils, welche keine definierten Produkte entstehen lasse. Das stimmt nun allerdings nicht in jedem Fall. Wahrscheinlich ist sogar eine solche Oxydation an der Doppelbindung bei Verwendung theoretischer Mengen Hypobromit selbst bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren nicht so sehr zu befürchten, wie ja schon die altbekannte Überführung der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone mit Hypochlorit in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säuren lehrt<sup>3)</sup>. Man vergleiche hierzu *Blaise*<sup>4)</sup>, *Willstätter*<sup>5)</sup> und *Pauly*<sup>6)</sup>, denen es tatsächlich, entgegen der Behauptung *Weerman's*<sup>7)</sup>, dass solche ungesättigten Säuren nach der *Hofmann's*chen bzw. *Hoogewerff-van Dorp's*chen Methode nicht hätten abgebaut werden können, gelungen ist, den Abbau nach der Methode von *Hoogewerff* und *van Dorp* an einer  $\delta, \epsilon$ -, an  $\beta, \gamma$ - bzw.  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren durchzuführen.

Geeigneter allerdings für hochmolekulare wasserunlösliche Amide wäre die von *Jeffreys*<sup>8)</sup> ausgearbeitete Methode, welche die Umlagerung mit Alkali und Brom in alkoholischer Lösung sich abspielen lässt und direkt das Urethan zu isolieren gestattet. Der Gebrauch freien Broms hat es aber auch *Jeffreys* unmöglich gemacht, ungesättigte oder halogenempfindliche Säuren, wie Zimtsäure oder Salicylsäure, abzubauen.

Speziell für den Abbau  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren berechnet ist schliesslich die von *Weerman*<sup>9)</sup> und von *Rinkes*<sup>10)</sup> vorgeschlagene Vari-

<sup>1)</sup> *E. Jeffreys*, Am. **22**, 17 (1899), vergl. auch *J. Stieglitz* und *R. B. Earle*, Am. **30**, 412 (1904).

<sup>2)</sup> *A. Weerman*, A. **401**, 1, 3 (1913).

<sup>3)</sup> *Einhorn*, A. **243**, 363 (1888) beim Benzalaceton; *L. Diel*, B. **18**, 2324 (1885) beim Cinnameryl-vinyl-methyl-keton; *Stoermer*, B. **35**, 3554 (1902) beim Benzal-phenoxy-aceton und  $\gamma$ -Benzal-methyl-äthyl-keton; *Blanc*, Bl. [4] **5**, 29 (1909) beim Acetyl-trimethyl-2,3,3-c-penten-1,2. Dagegen wurden die Kondensationsprodukte des Cuminaldehyds mit Ketonen durch Natriumhypochlorit an der Doppelbindung gesprengt (*T. S. Waranis* und *P. Lekos*, B. **43**, 655 (1910).

<sup>4)</sup> *E. E. Blaise* und *G. Blanc*, C. r. **129**, 106 (1899).

<sup>5)</sup> *R. Willstätter*, B. **34**, 133 (1901); A. **317**, 210, 243 (1902).

<sup>6)</sup> *H. Pauly*, A. **322**, 84, 87, 113, 128 (1902).

<sup>7)</sup> *A. Weerman*, A. **401**, 1 (1913).

<sup>8)</sup> *E. Jeffreys*, B. **30**, 898 (1897); Am. **22**, 14 (1899).

<sup>9)</sup> *A. Weerman*, R. **26**, 203 (1907); **29**, 18 (1910); A. **401**, 1 (1913).

<sup>10)</sup> *I. J. Rinkes*, R. **39**, 200, 704 (1920); **45**, 819 (1926); **46**, 268 (1927).

ante, welche den von *Jeffreys* eingeschlagenen Weg dadurch abändert, dass sie die berechnete Menge vorgebildetes Alkalihypochlorit in alkalischer Lösung zu der alkoholischen Lösung des Säureamids setzt und so erlaubt, direkt das Urethan zu gewinnen.

Die nach *Jeffreys*, nach *Weerman* oder *Rinkes* gewonnenen Urethane werden entweder durch Erhitzen mit Säuren oder durch Destillation mit gelöschtem Kalk<sup>1)</sup> 2) in die Amine verwandelt. Bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren gehen diese Amine sogleich unter Ammoniakverlust und Wasseraufnahme in die Aldehyde über; an Stelle des Phenylpropargylamins aber entsteht durch Umlagerung das Benzylcyanid<sup>3)</sup>.

Eine zweite Methode, welche sich in sehr vielen Fällen für den Abbau aliphatischer und aromatischer Säuren bewährt hat, ist der *Curtius*'sche Abbau der Säureazide. Er hat in den Händen von *Curtius* und seinen Mitarbeitern sowohl bei niedrigmolekularen wie bei hochmolekularen Säuren ganz vortreffliche Resultate geliefert und hat sich besonders auch beim Abbau mehrbasischer Säuren zu Polyaminen ausgezeichnet. Man hat die Wahl, durch Verkochen des Azids in Wasser oder Alkohol den Harnstoff bzw. das Urethan zu gewinnen. Da beide bei der Hydrolyse unter Kohlendioxydverlust in dasselbe Amin übergehen, kann man so in jedem einzelnen Fall den bequemeren und ergiebigeren Weg wählen. Inwiefern sich der *Curtius*'sche Abbau auch für ungesättigte Säuren eignet, soll hier nicht näher untersucht werden<sup>4)</sup>. Hier sei nur allgemein darauf hingewiesen, dass der von *Curtius* vorgeschriebene Weg etwas lang ist, und dass sowohl die Gewinnung der Hydrazide aus den Estern wie auch die Überführung derselben mit salpetriger Säure oder mit Stickstoffsessquioxyd in die Azide bei Gegenwart empfindlicher Doppelbindungen oder anderer reaktionsfähiger Gruppen in der Molekel Schwierigkeiten bereiten können.

Als dritte Methode soll der Abbau der Säuren über die Hydroxamsäuren erwähnt werden. Es ist eigentlich das älteste<sup>5)</sup> der in dieser Arbeit besprochenen Verfahren, ist von seinem Entdecker, *Lossen*<sup>6)</sup>, von seinen Schülern, und ebenso von spätern Forschern<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> *G. S. Turpin*, B. **21**, 2486 (1888); *E. Jeffreys*, Am. **22**, 14 (1899).

<sup>2)</sup> Vergl. dagegen *J. Blau*<sup>8)</sup>, dem es nicht gelungen ist, den Tridecyl-carbaminsäure-äthylester mit gelöschtem Kalk in das Amin überzuführen. Die *Lutz*'sche Methode<sup>9)</sup>, die Destillation mit fein gepulvertem Kaliumhydroxyd, lieferte ihm dann das Amin in 62% Ausbeute der Theorie. <sup>3)</sup> *I. J. Rinkes*, R. **39**, 704 (1920).

<sup>4)</sup> Siehe dagegen den speziellen theoretischen Teil der Dissertation des Herrn *Stefanovitsch*. <sup>5)</sup> *W. Lossen*, A. **175**, 313 (1875).

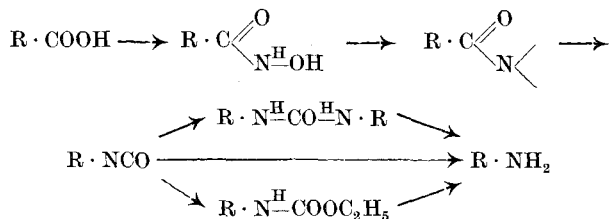
<sup>6)</sup> *W. Lossen* und Mitarbeiter, A. **161**, 357 (1872); **175**, 257, 271, 305, 313 (1875); **178**, 213 (1875); **181**, 384 (1876); **182**, 214 (1876); **186**, 1 (1877); **205**, 273 (1880); **217**, 1 (1883); **252**, 170 (1889); **281**, 169 (1894).

<sup>7)</sup> Siehe hierzu besonders eine Reihe von Arbeiten von *L. W. Jones* und Mitarbeitern, Am. **20**, 1, 27 (1898); **42**, 515 (1909); **48**, 1 (1912); **50**, 414 (1913); Am. Soc. **36**, 1268 (1914); **39**, 413, 659, 668 (1917); **43**, 2422 (1921); **44**, 407 (1922); **46**, 1535, 2518 (1924); **48**, 169, 181 (1926); **49**, 2528 (1927); ferner von *Ch. D. Hurd* und Mitarbeitern, Am. Soc. **45**, 1472 (1923); **47**, 174 (1925); *J. Stieglitz*, Am. **29**, 49 (1903); *R. Marquis*, C. r. **143**, 1163 (1906); *B. H. Nicolet* und *J. J. Pelc*, Am. Soc. **44**, 1145 (1922); *A. W. Scott* und *J. H. Mote*, Am. Soc. **49**, 2545 (1927).

<sup>8)</sup> *J. Blau*, M. **26**, 101 (1905).

<sup>9)</sup> *E. Lutz*, B. **19**, 1436, 1437 (1886).

besonders zum Studium der *Beckmann'schen* und der *Hofmann'schen* Umlagerung recht häufig in Anwendung gebracht worden, hat sogar einige Male zu Abbauzwecken gedient<sup>1)</sup>, wird aber hiefür weder von Hand<sup>2)</sup>- noch von Lehrbüchern<sup>2)</sup> vorgeschlagen. Der Abbau kann durch folgendes Reaktionsschema veranschaulicht werden:



wobei die Hydroxamsäuren in einigen wenigen Fällen aus den Hydroxylammoniumsalzen der Säuren<sup>3)</sup>, im übrigen durch Wechselwirkung von Hydroxylamin mit den Säure-estern<sup>4)</sup> (bei aliphatischen und aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren), mit den Säureamiden oder -aniliden<sup>5)</sup> (bei aliph. Säuren), mit den Anhydriden<sup>6)</sup> <sup>7)</sup> (bei aliph. Säuren) und schliesslich, was für uns besonders wichtig ist, mit den Säurechloriden<sup>8)</sup> (bei aliph. und aromat. Säuren) gewonnen werden

<sup>1)</sup> *W. Lossen*, *A.* **175**, 313 (1875); **281**, 181, 228, 230, 231 (1894); *J. Thiele* und Mitarbeiter, *A.* **295**, 136, 167 (1897); **309**, 189 (1899); *E. Mohr*, *J. pr.* [2] **71**, 133 (1905); *J. Bredt* und *W. H. Perkin, jun.*, *J. pr.* [2], **89**, 215, 223, 229, 241 (1914).

<sup>2)</sup> *Houben-Weyl* (2. Aufl.) z. B. erwähnt die Methode weder unter „Einführung der Amino- und Iminogruppe durch Umlagerung“ (Bd. **4**, 339ff.) noch für die Darstellung von Isocyanäure-estern (Bd. **4**, 29/30), und auch nicht unter „Eliminierung der Carboxylgruppe infolge intramolekularer Umlagerung“ (Bd. **3**, 749). Auch im Lehrbuch von *Meyer-Jacobson* habe ich keinen Hinweis auf die Anwendungsmöglichkeit der *Lossen'schen* Umlagerung für die praktischen Zwecke des Säureabbaus finden können. Wer sich nicht gerade mit der Theorie der *Beckmann'schen* Umlagerung beschäftigt, kommt mit den Hydroxamsäuren überhaupt nicht in Berührung. Das ist eigenartig, wenn man bedenkt, dass *Lossen* seine „Methode, die Carboxylgruppe aromatischer Säuren durch die Amidgruppe zu ersetzen“ schon 1875 (*A.* **175**, 313) publiziert hat und sich ihrer Bedeutung schon völlig bewusst war. („Diese Reaktion wird voraussichtlich von Interesse sein für diejenigen Chemiker, welche sich mit sogenannten Ortsbestimmungen der Benzolderivate befassen, zumal, da die Überführung der Säuren in die entsprechenden Basen sehr glatt vor sich geht“ (ibid. pag. 315).

<sup>3)</sup> *L. W. Jones* und Mitarbeiter, *Am.* **42**, 515 (1909); *Am. Soc.* **39**, 413 (1917).

<sup>4)</sup> Zuerst vorgeschlagen von *W. Lossen*, *A.* **150**, 314 (1869), dann von *F. Tiemann* und *N. Krüger*, *B.* **18**, 740 (1885); *A. Jeanrenaud*, *B.* **22**, 1272 (1889); *A. Hantzsch*, *B.* **27**, 799 (1894); *J. Thiele* und *R. H. Pickard*, *A.* **309**, 189 (1899).

<sup>5)</sup> *C. Hoffmann*, *B.* **22**, 2854 (1899); *L. Francesconi* und *A. Bastianini*, *G.* **34**, 1, 428 (1904).

<sup>6)</sup> Wobei die Hydroxamsäure-acetylcster bzw. -benzoylcster entstehen.

<sup>7)</sup> *A. Miolati*, *B.* **25**, 699 (1892); *A. Hantzsch*, *B.* **25**, 704 (1892); *L. Crismer*, *Bl.* [3] **3**, 120 (1890); *B.* **25**, 1244 (1892).

<sup>8)</sup> *W. Lossen* und Mitarbeiter, *A.* **161**, 347 (1872); **175**, 316, 319, 284 (1875); **178**, 213 (1875); **281**, 171ff. (1894); dann besonders *L. W. Jones* und Mitarbeiter, *Am. Soc.* **43**, 2430, 2439 (1921); **44**, 412 (1922); **46**, 2530 (1924); **48**, 191 (1926); **49**, 2528 (1927); *Ch. D. Hurd* und *H. J. Brownstein*, *Am. Soc.* **47**, 176 (1925).

können. Bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren eignet sich nämlich besonders das letzterwähnte Verfahren, da sich das Hydroxylamin unter Umständen (z. B. bei Abwesenheit von Natriummethylat, wenn die Hydroxamsäure aus dem Ester dargestellt wird), auch an die Äthylenlücke anlagern kann<sup>1)</sup>. Schon bei  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren allerdings ist diese Gefahr nicht mehr zu befürchten, da nur die in Nachbarschaft zur Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe befindliche Lückenbindung Hydroxylamin addiert.

Die Hydroxamsäuren können auf verschiedenen Wegen in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine übergeführt werden<sup>2)</sup>. Sie können einmal durch blosses Erhitzen der freien Säuren, ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze, der Acetyl- oder Benzoyl-ester bzw. ihrer Alkalisalze in die Isocyanat-ester und von diesen mit wässriger Salzsäure oder Alkali in die Amine verwandelt werden, oder aber sie werden in Form ihrer Ester bzw. von deren Salzen mit Wasser, mit Alkohol, mit Alkali- oder Pottaschelösung<sup>3)</sup> verkocht, wobei wiederum die Isocyanate, die Urethane, die Amine oder die symmetrischen Harnstoffe der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Verbindungen sich bilden.

Das Verfahren scheint sich für gesättigte und ungesättigte hochmolekulare Säuren<sup>4)</sup> ebensogut zu eignen wie für niedrigmolekulare; doch ist es vom präparativen Standpunkt aus noch viel zu wenig bearbeitet worden<sup>5)</sup>. Angaben über Ausbeuten sind selten; ganz besonders aber fehlen systematische Untersuchungen über den besten Weg von der Hydroxamsäure zum Amin. Aus der Literatur lassen sich bestimmte Vorschriften nicht herauslesen; nur soviel scheint sicher, dass ein einziger Weg für jede Art von Hydroxamsäure nicht in Frage kommt. Hier kann das Isocyanat weder mit Wasser noch mit Alkohol zur Reaktion gebracht werden, dort kann nur das Urethan und kein Harnstoff, bei einer dritten Substanz wieder nur der symmetrische Harnstoff dargestellt werden<sup>6)</sup>. Die trockene Destillation der hydroxam-

<sup>1)</sup> *Th. Posner* und Mitarbeiter, *B.* **36**, 4305 (1903); **40**, 218 (1907); **42**, 2785 (1909); **43**, 2665 (1910); *A.* **389**, 18 (1912).

<sup>2)</sup> Die Methoden sind fast alle im Prinzip schon seit den ersten Arbeiten *Lossen's* bekannt. Siehe insbesondere *A.* **175**, 291, 298, 307, 305, 319, 320, 323 (1875); *A.* **281**, 181, 182, 228, 230 (1894) usw.

<sup>3)</sup> *A. Hantzsch*, *B.* **27**, 1256 (1894).

<sup>4)</sup> *B. H. Nicolet* und *J. J. Pelc*, *Am. Soc.* **44**, 1145 (1922).

<sup>5)</sup> Ausnahmen machen nur die Arbeit *Thiele's*<sup>7)</sup> und eine kleine Arbeit von *Mohr*<sup>8)</sup> über den Abbau des Benzoyl-hydroxamsäure-benzoylestere zum Anilin.

<sup>6)</sup> Vergl. z. B. *J. Thiele* und *R. H. Pickard*, *A.* **309**, 189 (1899); *J. W. Jones* und *F. J. Philip*, *Am. Soc.* **49**, 2528 (1927); *Ch. D. Hurd* und *H. J. Brownstein*, *Am. Soc.* **47**, 174 (1925); *J. W. Jones* und *L. Neuffer*, *Am. Soc.* **39**, 659 (1917); *L. W. Jones* und *Ch. D. Hurd*, *Am. Soc.* **43**, 2422, 2427 (1921).

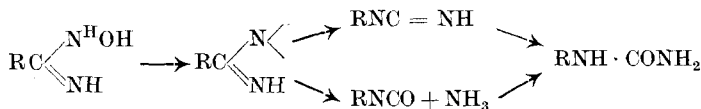
<sup>7)</sup> *J. Thiele* und *R. H. Pickard*, *A.* **309**, 189 (1899).

<sup>8)</sup> *E. Mohr*, *J. pr.* [2] **71**, 133 (1905).

sauren Salze ist wegen der häufig explosionsartigen Zersetzung gefährlich<sup>1)</sup>.

Erwähnt sei nebenbei, dass die soeben besprochene Methode noch den (u. W. nirgends diskutierten) Vorteil hätte, dass ihr auch die Aldehyde zugänglich sind, da diese nach dem von *Angeli*<sup>2)</sup>, von *Rimini*<sup>3)</sup> und von *Velardi*<sup>4)</sup> ausgearbeiteten Verfahren auf einfachste Weise (mit Nitrohydroxylamin oder besser mit Benzolsulfuryl-hydroxylamin) in die Hydroxamsäuren überzuführen sind. Allerdings lässt gerade bei den ungesättigten höhermolekularen Aldehyden die Ausbeute an Hydroxamsäuren stark zu wünschen übrig, da auch die Äthylenlücke an der Reaktion sich beteiligt.

Eine vierte Methode, die sich auch wieder auf eine *Beckmann*-sche Umlagerung gründet, wäre die *Tiemann*'sche<sup>5)</sup> Umlagerung der Amidoxime, welche allerdings für den Abbau der Säuren selbst kaum in Betracht kommt, wohl aber für den Abbau (besonders aromatischer) Säurenitrile, da diese ja mit Hydroxylamin leicht in die Amidoxime zu verwandeln sind. Folgendes Schema illustriert uns die Reaktionsfolge,



die somit zu den Alkyl-harnstoffen führt. Eine nähere Bearbeitung auch dieses Themas findet sich u. W. noch nicht in der Literatur.

Als fünfte Methode schliesslich, um Säuren in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Homologen überzuführen, steht uns der Umsatz ihrer Silbersalze mit Jod zur Verfügung, ein Verfahren, welches für präparative Zwecke in der Fettsäurereihe zuerst durch *Simonini*<sup>6)</sup> und *Panics*<sup>7)</sup>, später, besonders für hochmolekulare Säuren, durch *Gascard*<sup>8)</sup> Anwendung gefunden hat, ein Verfahren, welches *Herzog* und *Leiser*<sup>9)</sup> an den  $\alpha$ -Oxysäuren, *Windaus* und *Klänhardt*<sup>10)</sup> an 1,5-Dicarbonsäuren (Glutarsäuren) studiert haben, und welches durch *Simonini*<sup>6)</sup> und *Wieland*<sup>11)</sup> in seinem Reaktionsmechanismus aufgeklärt worden ist.

<sup>1)</sup> So verpufft das Kaliumsalz des Benzoyl-esters der d-Benzyl-methyl-acet-hydroxamsäure spontan bei der Berührung mit Luft<sup>12)</sup>, ebenso das Kaliumsalz des Phenyl-acet-hydroxamsäure-benzoyl-esters<sup>13)</sup>.

<sup>2)</sup> *A. Angeli*, G. **30**, I, 593 (1900); **33**, II, 239 (1903); **34**, I, 50 (1904).

<sup>3)</sup> *E. Rimini*, G. **31**, II, 84 (1901).

<sup>4)</sup> *G. Velardi*, G. **34**, II, 66 (1904).

<sup>5)</sup> *F. Tiemann*, B. **24**, 4162 (1891); *J. Pinnow*, B. **24**, 4167 (1891); **26**, 604 (1893).

<sup>6)</sup> *A. Simonini*, M. **13**, 320 (1892); **14**, 81 (1893).

<sup>7)</sup> *L. Panics*, M. **15**, 9 (1894).

<sup>8)</sup> *A. Gascard*, C. r. **153**, 1484 (1911); **170**, 886 (1920); Ann. chim. [9] **15**, 332 (1921); siehe auch *A. Heiduschka* und *J. Ripper*, B. **56**, 1736 (1923).

<sup>9)</sup> *R. O. Herzog* und *R. Leiser*, M. **22**, 357 (1902).

<sup>10)</sup> *A. Windaus* und *F. Klänhardt*, B. **54**, 581 (1921); **55**, 3981 (1922).

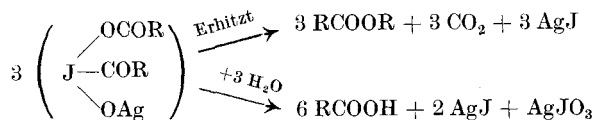
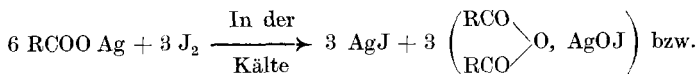
<sup>11)</sup> *H. Wieland* und *F. G. Fischer*, A. **446**, 49 (1926).

<sup>12)</sup> *L. W. Jones* und Mitarbeiter, Am. **42**, 515 (1909); Am. Soc. **39**, 413 (1917).

<sup>13)</sup> *L. W. Jones*, Am. **48**, 5 (1912).

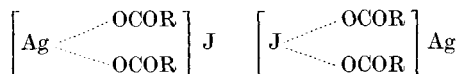


Nach *Simonini* sollen sich bei diesem Umsatz folgende Vorgänge abspielen:



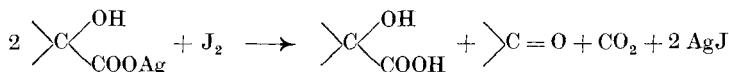
wobei 50—70% der Theorie Ester entstehen, wenn die Silbersalze bei etwa 100° und bei Wasserausschluss mit Jod reagieren.

*Wieland* andererseits stellt für die Zwischenverbindungen folgende Komplexformeln zur Diskussion:



der weitere Zerfall derselben in die beobachtbaren Endprodukte, unter welchen z. B. immer, auch bei vollständigem Ausschluss von Wasser, wieder freie Säure sich findet, ist aber auch so in den meisten Fällen nicht übersichtlich zu fassen.

*Wieland* verweist dann besonders noch darauf, dass der eben formulierte Zerfall überhaupt nur für fette und fettaromatische Säuren (und auch bei diesen Klassen nicht in vollem Umfang) Geltung und damit präparative Bedeutung habe, während  $\alpha$ -Oxysäuren ausserdem nach folgender Gleichung



freie Säure und die nächst niederen Aldehyde bzw. Ketone liefern<sup>1)</sup>. Aromatische Säuren dagegen sollen in weit geringerem Masse, die Dicarbonsäuren (mit Ausnahme der Glutar- und der Adipinsäure) und die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren überhaupt nicht diese Veränderung erleiden. Ob dieses Verfahren daher für einen Abbau von solchen ungesättigten Säuren, deren Lückenbindung nicht in  $\alpha, \beta$ -Stellung sich befindet, anwendbar ist, muss durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Auf jeden Fall scheint es, aus den Versuchsergebnissen zu schliessen, nicht die Verwendung (der berechneten Menge) freien Jods zu sein, welche die Methode bei den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren hat scheitern lassen.

Die direkte Gewinnung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole würde trotz der schon theoretisch nur 50-proz. Ausbeute das Verfahren auch präparativ bedeutsam machen.

<sup>1)</sup> Auch diesem Abbau könnte immerhin bei  $\alpha$ -Oxysäuren praktische Bedeutung zukommen.

## B. Experimenteller Teil.

### I. Allgemeines.

Für den Abbau der Chaulmoograsäure kommen, wenn wir die im theoretischen Teil dieser Arbeit angeführten Tatsachen zusammenfassen, in erster Linie folgende Methoden in Frage:

1. der *Hofmann'sche* Abbau, in der von *Weerman* und *Rinkes* ausgearbeiteten Methodik;
2. der *Curtius'sche* Abbau;
3. der Abbau über die Hydroxamsäure; und
4. der Abbau über das Silbersalz der Chaulmoograsäure.

Von diesen Verfahren haben wir zunächst die ersten beiden gewählt und näher untersucht, wobei aber gleich vorausgeschickt sei, dass uns der *Hofmann'sche* Abbau vorläufig noch zu keinem positiven Resultat geführt hat, da es uns bisher überhaupt nicht mit Sicherheit geglückt ist, reines Urethan aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Wir wollen die Gründe hier nicht weiter diskutieren, sondern erst darauf zurückkommen, wenn die Versuche an einem grösseren Material wiederholt und die einzelnen Reaktionsstufen näher untersucht worden sind. (Vergl. S. 654ff.).

Dagegen hat uns der *Curtius'sche* Abbau tatsächlich zu dem gewünschten Homohydrocarpylamin geführt, doch sind wir auch bei ihm auf manche unerwarteten Schwierigkeiten gestossen, und die Ausbeuten liessen oft sehr zu wünschen übrig.

Schon die Darstellung des Chaulmoograsäure-hydrazids ging nicht glatt von statten. *Curtius* hat die primären Hydrazide der Säuren aus den entsprechenden Estern und Hydrazinhydrat gewonnen. Da dieser doppelte Umsatz aber gerade bei hochmolekularen Fettsäuren wie Palmitinsäure<sup>1)</sup>, Laurinsäure<sup>2)</sup>, Isovaleriansäure<sup>3)</sup>, Sebacinsäure<sup>4)</sup> unverhältnismässig viel Zeit erfordert oder beim Erhitzen im Bombenrohr auf höhere Temperatur nur kleine Ansätze gestattet, haben wir zunächst versucht, mittels Säurechlorid und Hydrazinhydrat rascher zum Ziele zu gelangen. Nach den allerdings nur durch einen einzelnen, nach unseren eigenen Experimenten (vergl. S. 636) auch nicht einwandfreien Versuch mit Benzoylchlorid belegten Angaben von *Curtius*<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>, welche Angaben unverändert auch heute noch in den grossen Hand- und Nachschlagebüchern (*Houben-Weyl*, *Meyer-Jacobson*, *Gattermann-Wieland*) sich finden, soll das sehr einfach dadurch erreicht werden,

<sup>1)</sup> *Th. Curtius* und *F. H. Dellschaft*, *J. pr.* [2] **64**, 419 (1901).

<sup>2)</sup> *Th. Curtius* und *C. Schätzlein*, *J. pr.* [2] **89**, 510 (1914).

<sup>3)</sup> *Th. Curtius* und *H. Hille*, *J. pr.* [2] **64**, 401 (1901).

<sup>4)</sup> *Th. Curtius* und *W. Steller*, *J. pr.* [2] **62**, 212 (1900).

<sup>5)</sup> *Th. Curtius*, *B.* **26**, 403 (1893); *J. pr.* [2] **50**, 275 (1894).

<sup>6)</sup> *Curtius* hat sich dieser Darstellungsmethode von Carbonsäure-hydraziden mit Recht darum nicht näher angenommen, weil der gewöhnliche Weg nur halb so viel Hydrazin erfordert und gewöhnlich rasch und nahezu quantitativ arbeitet.

dass man ein Mol. Säurechlorid mit 2 Mol. Hydrazinhydrat zur Reaktion bringt, während zur Darstellung des sekundären Hydrazids entsprechend mehr Säurechlorid anzuwenden wäre (etwa ein Verhältnis von 2:3).

Nachdem dann aber die Versuche mit Chaulmoograsäure uns immer wieder, trotz grossen Überschusses an Säurechlorid, fast ausschliesslich das sek. Hydrazid lieferten (vergl. S. 633ff.), fanden wir es doch für angezeigt, die Originalliteratur etwas näher über die Reaktionsverhältnisse zu befragen. Hierbei ergab sich tatsächlich, dass die Reaktion zwischen Säurechlorid und Hydrazin noch in keiner Weise von einem allgemeinen Gesichtspunkt untersucht worden ist, und dass es auf Grund der vorhandenen Daten auch nicht möglich ist, eine allgemein gültige Regel abzuleiten. So soll es zwar *Curtius*<sup>1)</sup> gelungen sein, beim Schütteln von Hydrazinhydrat mit einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid „leicht und glatt“ primäres Benzhydrazid zu erhalten (vergl. aber S. 636), und ebenso soll Isophthalsäurechlorid in ätherischer Lösung mit Hydrazin das zugehörige Dihydrazid geben<sup>2)</sup>. Ferner lehrt das Schrifttum, dass auch das Glutarsäure-glycinester-halbchlorid<sup>3)</sup>, das Bornylen-carbonsäurechlorid<sup>4)</sup> (dessen primäres Hydrazid aus dem Ester nicht zu gewinnen war), das 2-Methyl-1-tridecan-1,13-dicarbon-säurechlorid<sup>5)</sup>, das Tetra-acetyl-schleimsäurechlorid<sup>6)</sup> und gewisse Sulfonsäurechloride<sup>7)</sup> mit Hydrazin primäre Hydrazide bilden. Andererseits sind aber eine ganze Reihe von Einzelfällen bekannt geworden, bei welchen der Umsatz mit Hydrazinhydrat nicht zum primären, sondern, unabhängig von den Mengenverhältnissen, direkt zum sek. Hydrazid geführt hat. So ist es *Curtius*<sup>8)</sup> nicht gelungen, das primäre Hydrazid der Phtalsäure zu erhalten, und ebenso lieferte Chlorkohlensäure-ester mit Hydrazin nur das sekundäre Hydrazid<sup>9)</sup>. *Spiegel*<sup>10)</sup> konnte, unabhängig von den Mischungsverhältnissen, aus Trichloracetylchlorid in Äther und wasserfreiem Hydrazin nur sekundäres Hydrazid gewinnen (ebenso wie übrigens mit Phenylendiaminen nur Di-acylderivate), und schliesslich hat neuerdings auch *Wieland*<sup>11)</sup> bei einer Reihe von Säurechloriden mit Hydrazin statt der gewünschten primären fast ausschliesslich ( $\beta$ -Phenyl-benzoyl-chlorid, Trimethyl-acetyl-chlorid) oder doch in

1) *Th. Curtius* und *G. Struve*, J. pr. [2] **50**, 296 (1894).

2) *Th. Curtius* und *E. Davidis*, J. pr. [2] **54**, 75 (1896).

3) *Th. Curtius* und *W. Hechtenberg*, J. pr. [2] **105**, 319/20 (1923).

4) *J. Bredt* und Mitarbeiter, Ch. Z. **35**, 765 (1911); J. pr. [2] **89**, 227ff. (1914).

5) *L. Ruzicka*, Helv. **10**, 694 (1927).

6) *O. Diels* und *F. Löflund*, B. **47**, 2351 (1914); *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **58**, 160 (1898); **102**, 95 (1921).

7) *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **58**, 160 (1898); **102**, 95 (1921).

8) *Th. Curtius* und *E. Davidis*, J. pr. [2] **54**, 67, 73 (1896); ebenso *H. P. Kaufmann*, Z. angew. Ch. **40**, 72 (1927), offenbar ohne Kenntnis der vorstehenden Arbeit.

9) *Th. Curtius* und *K. Heidenreich*, B. **27**, 773 (1894); J. pr. [2] **52**, 459, 476 (1895).

10) *L. Spiegel* und *P. Spiegel*, B. **40**, 1737 (1907).

11) *H. Wieland*, *H. Hintermaier* und *J. Dennstedt*, A. **452**, 1 (1927).

überwiegender Menge (Triphenyl-acetyl-chlorid) sekundäre Hydrazide erhalten.

Zu diesen Beispielen gesellte sich nun also anfänglich auch unser Chaulmoograsäure-chlorid.

An keiner Stelle ist bisher, wie schon erwähnt, versucht worden, die Frage nach dem aus Säurechlorid und Hydrazin zu erwartenden Körper von einem allgemeinen Standpunkt zu lösen. Es werden lediglich die den gerade in Untersuchung befindlichen Körper betreffenden Tatsachen registriert. Und doch wäre es nicht uninteressant, dieser Frage etwas nachzugehen.

Theoretisch ist zunächst, abgesehen von spezifischen Wirkungen des Säurechlorids, eine möglichst grosse Ausbeute an primärem Hydrazid dann zu erwarten, wenn mit einem Überschuss an Hydrazin gearbeitet wird, und wenn die in Lösung vorhandenen Bestandteile so zur Reaktion gebracht werden, dass im Reaktionsraum immer ein Hydrazinüberschuss gewährleistet ist, d. h. wenn die verdünnte Lösung des Chlorids tropfenweise und unter Umrühren in jene des Hydrazins gegeben wird.

Diese Bedingung ist gerade von *Curtius* bei seinen missglückten Versuchen nicht erfüllt worden<sup>1) 2)</sup>; denn in beiden Fällen wird das Hydrazin zum Säurechlorid gegeben. Auch mit Benzoylchlorid erhielten wir übrigens nach seiner Vorschrift nicht quantitativ primäres, sondern in überwiegender Menge sekundäres Hydrazid (1 Mol. Säurechlorid auf 5 Mol. Hydrazinhydrat!), während der nach oben genanntem Rezept ausgeführte Versuch (tropfenweiser Zusatz von in Äther gelöstem Benzoylchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat) nur noch Spuren sekundäres Hydrazid lieferte. (Vergl. S. 636).

Dieses Rezept ist es offenbar auch, welches *Bredt* und *Perkin*, jun.<sup>3)</sup>, beim Bornylen-3-carbonsäure-hydrazid zum Erfolg verhalf, nachdem sie lange vergeblich auf anderem Wege, z. B. durch lösungsmittelfreien<sup>4)</sup> Umsatz der Komponenten, versucht hatten, das primäre Hydrazid zu gewinnen. Und dieses Rezept ist es auch, welches uns schliesslich erlaubte, wenigstens etwa 50% der Chaulmoograsäure als primäres Hydrazid zu fassen. Ob die Ausbeute noch verbessert werden kann, ob es uns gelingen wird, durch irgendwelche Modifikation der Methode die Bildung des sekundären Hydrazids zu Gunsten derjenigen des primären Hydrazids völlig zu unterdrücken und ob sie als solche verallgemeinert werden darf, sollen weitere Versuche lehren. Spezifische Einflüsse

---

<sup>1)</sup> *Th. Curtius* und *K. Heidenreich*, B. **27**, 773 (1894); J. pr. [2] **52**, 459, 476 (1895).

<sup>2)</sup> *Th. Curtius* und *E. Davidis*, J. pr. [2] **54**, 67, 73 (1896); ebenso *H. P. Kaufmann*, Z. angew. Ch. **40**, 72 (1927), offenbar ohne Kenntnis der vorstehenden Arbeit.

<sup>3)</sup> *J. Bredt* und Mitarbeiter, Ch. Z. **35**, 765 (1911); J. pr. [2] **89**, 227ff. (1914).

<sup>4)</sup> Auch *Wieland* hat das Trimethyl- und das Triphenyl-acetyl-chlorid ohne Lösungsmittel umgesetzt, was vielleicht nicht ohne Einfluss auf das oben erwähnte Resultat gewesen ist.

von Seiten des Säurechlorids (räumliche, wie beim Phtalsäurechlorid<sup>1)</sup>, „positiver oder negativer“ Charakter des am Carbonyl sitzenden Restes wie beim Trichlor-acetyl-chlorid (*Spiegel*<sup>2)</sup>) oder schon beim Dichloracetyl-chlorid (*Jones*<sup>3)</sup>), sollen hierbei nicht unterschätzt werden.

Der gewöhnliche *Curtius*'sche Weg zum Hydrazid andererseits (über den Ester) bereitete uns darum unerwartete Schwierigkeiten, weil auch hier neben dem primären Chaulmoograsäure-hydrazid in grösserer Menge eine zweite Substanz entstand (deren Natur wir im speziellen Teil näher diskutieren wollen), welche uns wegen ihres mit dem gewünschten Hydrazid zusammenfallenden Stickstoffgehaltes und wegen der in den ersten Versuchen durch fraktionierte Krystallisation und auch durch Überführung des Chaulmoograsäure-hydrazids in die Benzal- oder Salicylalverbindung nicht möglichen quantitativen Abtrennung am raschen Weiterkommen hinderte. Über 80% konnten wir die Ausbeute auch nach Auffinden der besten Bedingungen für das Entstehen des primären Hydrazids nicht bringen.

Auch die Überführung des Hydrazids in das Azid verlief sehr verlustreich; wir können die Ausbeute nicht in Zahlen angeben, da wir bei den quantitativ geführten Versuchen seine Lösungen in Äther sofort mit Alkohol oder mit Wasser verkocht haben und so direkt zum Urethan bzw. Harnstoff gelangten. Die Ausbeute an Urethan bezogen auf Hydrazid war nur ca. 50%, diejenige an Harnstoff etwas grösser. Schliesslich begegnete auch die Hydrolyse der letzterwähnten Körper noch Schwierigkeiten, die sich in einer bestenfalls 40-proz. Ausbeute an Homohydnocarpylamin äusserten.

Die Tatsache, dass unser Abbau nach der gewöhnlichen *Curtius*-schen Methode wegen der vielen Zwischenprodukte recht umständlich und dazu verlustreich verlief, die Tatsache, dass ganz allgemein bei höher molekularen Fettsäuren die Überführung der Ester in die Hydrazide oft unverhältnismässig lange Zeit erfordert oder, im Einschlussrohr ausgeführt, nur kleine Ansätze gestattet und zudem reichlich Nebenprodukte bilden kann, die Tatsache schliesslich, dass die Ausbeute an Azid auch bei anderen Säuren oft sehr zu wünschen übrig lässt, was zum Teil auf die lange Berührung mit der wässrigen Reaktionsflüssigkeit zurückzuführen sein dürfte, hat uns bewogen, diese Schwierigkeiten dadurch zu umgehen und die Methode dadurch zu vereinfachen, dass wir das Chlorid der Säure direkt in ätherischer Lösung mit Natriumazid in das Azid überführten, die (unfiltrierte) Azidlösung mit Alkohol oder mit Wasser zum Urethan bzw. zum Harnstoff verarbeiteten und diese ins Amin verwandelten. Hierdurch hofften wir also,

<sup>1)</sup> Auch das Phtalamid zerfällt ja in der Hitze leicht in Ammoniak und Phtalimid, und ebenso kennen wir von der Maleinsäure<sup>4)</sup> nur ein sekundäres Hydrazid.

<sup>2)</sup> *L. Spiegel und P. Spiegel*, B. **40**, 1733 (1907).

<sup>3)</sup> *L. W. Jones und M. C. Sneed*, Am. Soc. **39**, 673 (1917).

<sup>4)</sup> *Th. Curtius und H. A. Foersterling*, J. pr. [2] **51**, 387 (1895).

die beim Befolgen des gewöhnlichen *Curtius*'schen Weges unerlässliche Isolierung von Ester, Hydrazid und Azid zu umgehen und damit den etwas langwierigen Weg abzukürzen.

Die Versuche waren tatsächlich von Erfolg begleitet; Urethan und Harnstoff liessen sich in einer Ausbeute von 80—90% bzw. 93—97% (auf die Ausgangssäure bezogen) gewinnen; doch sind wir bei gewissen Ansätzen auf unerwartete, im speziellen Teil (S. 651f.) näher erläuterte Schwierigkeiten gestossen.

Offenbar wäre es möglich gewesen, sogar auf die Isolierung von Urethan oder Harnstoff zu verzichten und direkt das durch Verkochen der (filtrierten) Azidlösung in Äther, Isoamyläther, Benzol, Toluol oder Xylol erhältliche Isocyanat mit Salzsäure oder Eisessig in das Chlorhydrat bzw. das acetylierte Amin überzuführen, oder aber nach Abdestillieren des Lösungsmittels das Isocyanat mit Alkali, Calciumhydroxyd oder konz. Salzsäure in das freie Amin oder in sein Chlorhydrat zu verwandeln, oder schliesslich die Lösung des Isocyanats direkt mit alkoholischem Kali oder über Kalk einzudampfen und das freie Amin zu destillieren oder mit Wasserdampf überzutreiben. Alle diese weiter vereinfachten Wege sollen aber zunächst an einfacheren Modellen auf ihre präparative Bedeutung untersucht werden<sup>1)</sup>; doch dürfen wir nach den bei Chaulmoograsäure erhaltenen Resultaten wohl jetzt schon hoffen, auch bei anderen hochmolekularen und ungesättigten Säuren und bei der Übertragung auf bisher nach der *Curtius*'schen Methode überhaupt nicht lösbare Probleme mit dieser dem *Hofmann*'schen Abbau an Kürze und Einfachheit bald nicht mehr nachstehenden Variante gute Erfolge zu haben.

Die einzelnen Schritte der oben skizzierten Wege sind alle wohl bekannt; ein eingehendes Studium der Literatur zeigte aber doch, dass sie als Ganzes nie für die Zwecke eines vollständigen *Curtius*'schen Abbaus gedient haben oder auch nur vorgeschlagen worden sind.

Im besonderen ist die Überführung von Halogenalkylen in Azidoalkyle oder von Säurechloriden in die zugehörigen Azide mit Natriumazid ein schon häufig geübtes Verfahren. *Curtius* selbst, der eigentlich die Reaktion am Beispiel des Chlorkohlensäure-esters entdeckt hat<sup>2)</sup> (er bewirkte den Umsatz zum Azidokohlensäure-ester mit Ammoniumazid), fand an ihr offenbar kein Interesse, wohl weil es ihm bei allen von ihm und seinen Schülern untersuchten Beispielen gerade um die säuberliche Isolierung sämtlicher Abbaustufen zu tun war. Er<sup>3)</sup> erwähnt zwar später einmal, bei Gelegenheit der Schwierigkeit, dialkylierte Malonester nach der gewöhnlichen Methode in die Hydrazide überzuführen, dass sie aus den Säurechloriden und Hydrazin sicher leicht zu gewinnen seien; und anschliessend: „Noch einfacher wird man vielleicht die Chloride mittels Natriumazid unmittelbar in die Azide verwandeln können“. Und später, bei der Untersuchung der Eigenschaften von Sulfonsäure-aziden<sup>4)</sup> meint er noch einmal, dass die

<sup>1)</sup> Versuche auf breiterer Basis sind im Gange.

<sup>2)</sup> *Th. Curtius* und *K. Heidenreich*, *J. pr.* [2] **52**, 461, 480 (1895); a) 457.

<sup>3)</sup> *Th. Curtius*, *J. pr.* [2] **94**, 277 (1916)

<sup>4)</sup> *Th. Curtius* und *F. W. Haas*, *J. pr.* [2] **102**, 88 (1921).

Darstellung organischer Azidoverbindungen durch Umsetzung von Natriumazid mit den betreffenden Halogenverbindungen die Gewinnung vieler Azide erlaube, die bis anhin aus den Hydraziden bereitet werden müssten, und dass ihre Darstellung dadurch vereinfacht worden sei. Diesbezügliche Angaben fehlen aber beide Male im Versuchsteil der Arbeiten, so dass es, nach unseren eigenen bisherigen Erfahrungen, sehr wohl möglich ist, dass die Experimente nicht wünschgemäß verlaufen sind.

Dadurch, dass *Curtius* die von ihm entdeckte Reaktion nicht weiter verfolgt hat, ist aber in die Vorschriftenliteratur, welche sich begrifflicherweise auf die *Curtius*'schen Arbeiten stützt, nur jener zwar äusserst durchsichtige, für die Praxis aber etwas umständliche, durch allzu viele Stufen ausgezeichnete Weg, übergegangen, was ihn sicherlich dem *Hofmann*'schen Abbau gegenüber benachteiligt hat.

Der zuerst von *Curtius* selbst gefundene direkte Ersatz der Halogene durch die Azidogruppe mit Alkaliazid (er hat später<sup>1)</sup> für die Überführung von Jodessigester in Azidoessigester auch Silberazid angewandt) ist dann später zuerst von *Spiegel*<sup>2)</sup>, wenn auch ohne Erfolg, beim Trichloracetylchlorid versucht worden und fand dann fast gleichzeitig wieder Anwendung durch *Forster*<sup>3)</sup> und durch *Schröter*<sup>4)</sup>. Beide haben aber mit der Überführung der auf diesem Wege gewonnenen Säureazide in die Isocyanate nur den Zweck verfolgt, den Reaktionsmechanismus der *Hofmann*'schen und der *Curtius*'schen Umlagerung aufzuklären<sup>5)</sup>, haben aber beide wegen der auf diesem Wege im allgemeinen leichten Darstellung der Isocyanate die Methode auch zur präparativen Gewinnung derselben vorgeschlagen<sup>6)</sup>. Als solche ist sie denn auch tatsächlich in die Lehr- und Handbücher übergegangen, wiewohl *Slotta*<sup>7)</sup> in neueren Untersuchungen *Schröter*'s gute Ausbeuten an Methylisocyanat nicht mehr zu reproduzieren vermocht hat. Irgendwelche Anspielungen auf die Übertragung der Reaktion auf den Abbau der Säuren zu den Aminen finden sich in den Arbeiten nicht; die wenigen Einzelfälle<sup>8)</sup>, in welchen die Isocyanate weiter in Urethane oder Harnstoffe verwandelt wurden, dienten nur zu Identifizierungszwecken.

Dasselbe lässt sich von den späteren Untersuchungen anderer Forscher sagen, welche die direkte Überführung der Säurechloride in die Azide mit Alkaliazid vornahmen und deren Umlagerung zu den entsprechenden Isocyanaten nach den Vorschriften von *Schröter* und *Forster* ausführten. Immer waren es nur bestimmte spezielle Probleme, denen die Darstellung der Azide bzw. der Isocyanate dienten. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von *Oliveri-Mandalà*<sup>9)</sup>, von *Diels*<sup>10)</sup>, *H. O. L. Fischer*<sup>11)</sup>, von *Curtius*<sup>12)13)</sup>, von

1) *Th. Curtius, A. Darapsky und A. Bockmühl, B. 41, 346, 352 (1908).*

2) *L. Spiegel und P. Spiegel, B. 40, 1733 (1907).*

3) *M. O. Forster und Mitarbeiter, Z. angew. Ch. 1907, II, 2265; Soc. 93, 79, 669, 1070 (1908); 95, 184, 433 (1909); 99, 1337 (1911).*

4) *G. Schröter, B. 42, 3357 (1908), J. pr. [2] 105, 165 (1923).*

5) *Forster*<sup>14)</sup> auch den Vergleich von Struktur und optischer Aktivität bei optisch aktiven Derivaten der Isocyanate.

6) Vergl. hierzu den Prioritätsanspruch *Stoermer*'s<sup>15)</sup>.

7) *K. H. Slotta und L. Lorenz, B. 58, 1320 (1925).*

8) Vergl. *M. O. Forster, Soc. 95, 184, 433 (1909); 99, 1337 (1911); G. Schroeter, B. 42, 3357 (1909).*

9) *E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, G. 43, I, 514 (1913).*

10) *O. Diels und F. Löflund, B. 47, 2351 (1914).*

11) *H. O. L. Fischer, B. 54, 777 (1921).*

12) *Th. Curtius und Mitarbeiter, B. 55, 1576 (1922); vergl. auch K. F. Schmidt, B. 58, 2411 Anm. (1925).*

13) *Th. Curtius und F. W. Haas, J. pr. [2] 102, 88 (1921).*

14) *M. O. Forster und H. Stötter, Soc. 99, 1337 (1911).*

15) *R. Stoermer, B. 42, 3133 (1909).*

Stollé<sup>1)</sup> und schliesslich von Jones <sup>2)3)4)</sup>). Dieser hat übrigens am Beispiel der d-Benzylmethyl-essigsäure den m. W. einzigen vollständigen Abbau in der Art des weiter oben skizzierten Weges ausgeführt, in einer Arbeit, welche uns, da sie sich mit der Theorie der Beckmann'schen Umlagerung an optisch aktiven Substanzen beschäftigt und der Aufklärung ihres Mechanismus dienen soll, erst beim Niederschreiben dieser Arbeit zu Gesicht gekommen ist.

## II. Spezielles.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Chaulmoograsäure stand uns ein Handelsprodukt mit der (falschen<sup>5)</sup>) Aufschrift „Ol. Gynocardiae“ zur Verfügung.

Um Anhaltspunkte über die zu erwartenden Ausbeuten an optisch aktiven Säuren, besonders an Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure zu bekommen, haben wir das Öl, eine gelbe, charakteristisch riechende, halbfeste Masse, näher untersucht. Ein Vergleich der unten wiedergegebenen analytischen Daten mit denjenigen der Literatur, besonders mit den Resultaten der gründlichen Untersuchungen von Perkins<sup>6)</sup> und denjenigen von André<sup>7)</sup> zeigt, dass das Öl entweder als Hydnocarpusöl (aus den Samen von Hydnocarpus wightiana) oder als Chaulmoograöl (aus den Samen von Taraktogenos Kurzii King) zu bezeichnen ist. Besonders deutlich spricht dafür die hohe Jodzahl, während andererseits die hohe Drehung (welche allerdings nicht am Öl selbst, sondern an seiner Lösung in Chloroform gefunden wurde) und der hohe Schmelzpunkt des rohen Fettsäuregemisches seine Charakterisierung als Hydnocarpusöl wahrscheinlich machen. Die ziemlich hohe Säure-Zahl ist wohl der sicherlich langen Lagerzeit des Fettes zuzuschreiben, während sein Schmelzpunkt mit dem von André gefundenen Wert für das Öl aus Hydnocarpus wightiana übereinstimmt.

Folgendes sind die von uns erhaltenen Daten. Zum Vergleich geben wir gleichzeitig auch jene von André und je ein charakteristisches Beispiel für Chaulmoogra- und Hydnocarpusöl aus der Tabelle von Perkins.

Öl	D	Fp.	[α] <sub>D</sub>	n <sub>D</sub>	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.	Fettsäuregemisch.	
								Fp.	[α] <sub>D</sub>
Öl Gynocardiae . . . . .	0,9521 (35°)	29 – 31°	+55,16 (17° 10)	1,4779 (29°)	14,76	197,2	98,11	42°	
Hydnocarpusöl (André) <sup>8)</sup>	0,9330 (32°)	28 – 32°	+61,41°	1,4780 (29°)		197,2	103,0		
Chaulmoograöl (André) <sup>8)</sup>	0,9425 (32°)	33 – 39°	+48,0°			210,4	96,1		
Hydnocarpusöl (Perkins) <sup>9)</sup>	0,948 (30°)	11° 12)	+54,22° 11) (30°)	1,4769 (30°)	15,1	204	101	35	+ 56
Chaulmoograöl (Perkins) <sup>9)</sup>	0,952 (30°)	5° 12)	+48,0° 11) (30°)	1,4770 (30°)	14,6	204	105	26	+ 47

1) R. Stollé, B. **57**, 1063 (1924); J. pr. [2] **116**, 192 (1927).

2) L. W. Jones und M. C. Sneed, Am. Soc. **39**, 673 (1917).

3) L. W. Jones und E. S. Wallis, Am. Soc. **48**, 169 (1926).

4) L. W. Jones, F. J. Phillip, Am. Soc. **49**, 2528 (1927).

5) Vergl. hierzu besonders F. B. Power und M. Barrowcliff, Soc. **87**, 896 (1905); ferner G. A. Perkins und A. O. Cruz, Philipp. J. **23**, 543 (1923).

6) G. A. Perkins und A. O. Cruz, Philipp. J. **23**, 543 (1923).

7) Em. André, C. r. **181**, 1089 (1925).

8) Em. André, C. r. **181**, 1089 (1925).

9) G. A. Perkins und A. O. Cruz, Philipp. J. **23**, 543 (1923).

10) In Chloroform.

11) Berechnet aus der von Perkins gegebenen Drehung durch Division durch die Dichte des Öls.

12) Erstarrungspunkte.



Unseren Zahlen liegen folgende Bestimmungen zugrunde :

Dichte: Bestimmung nach der Pyknometermethode. Pyknometer von 26,7399 g Eigengewicht enthält bei 35° 24,8406 g Wasser und 23,6525 g Öl. Gynocardiae; daraus folgt:

$$d_{35}^{35} = 0,9522$$

Spezifische Drehung (in Chloroform): 1,6903 g Öl in 25 cm<sup>3</sup> Lösung. l = 1 dm.  $\alpha_D^{17,5} = 3,728$ . Somit  $[\alpha]_D^{17,5} = + 55,16$ .

Brechungsexponent:  $n_D^{20} = 1,4779$  (Pulfrich-Refraktometer).

Säurezahl: 6,8408 g (in einem zweiten Versuch 6,0443 g) Öl brauchten zur Neutralisation 18,00 cm<sup>3</sup> (15,70 cm<sup>3</sup>) 0,1-n. KOH. S.-Z. = 14,76 (14,58).

Verseifungszahl: 1,8547 g (in einem zweiten Versuch 1,7490 g) Öl wurden mit 25 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge verseift. Das überschüssige Alkali wurde mit 10,55 cm<sup>3</sup> (12,30 cm<sup>3</sup>) 0,5-n. HCl zurücktitriert. Im Blindversuch benötigten 25 cm<sup>3</sup> der alkoholischen Kalilauge 23,80 cm<sup>3</sup> 0,5-n. HCl. Daraus V.-Z. = 197,2 (196,1).

Jodzahl (nach Hübl): 0,1617 g (in einem zweiten Versuch 0,1809 g) Öl wurden mit 25 cm<sup>3</sup> Hübl'scher Lösung 24 Stunden stehen gelassen.

Zum Austitrieren des Blindversuchs verbraucht 53,50 (53,50) cm<sup>3</sup> 0,1-n. Thiosulfat

Zum Austitrieren der Analyse verbraucht 41,00 (39,60) cm<sup>3</sup> 0,1-n. Thiosulfat

Differenz 12,50 (13,90) cm<sup>3</sup> 0,1-n. Thiosulfat

1 cm<sup>3</sup> 0,1n. Thiosulfat = 0,012692 g Jod. Somit J.-Z. = 98,54 (97,52).

### Verseifung des Öles.

Das Öl wurde nach der von Grün und Schönfeld<sup>1)</sup> für die Verseifung von trocknenden Ölen, wie z. B. Mohnöl, angegebenen Methode aufgearbeitet. Der hohe Gehalt an ungesättigten Säuren und die schon mehrfach beobachtete Instabilität der isolierten Säuren beim blossen Stehen<sup>2)</sup> an der Luft oder beim Schmelzen<sup>3)</sup> rechtfertigt die bisher bei

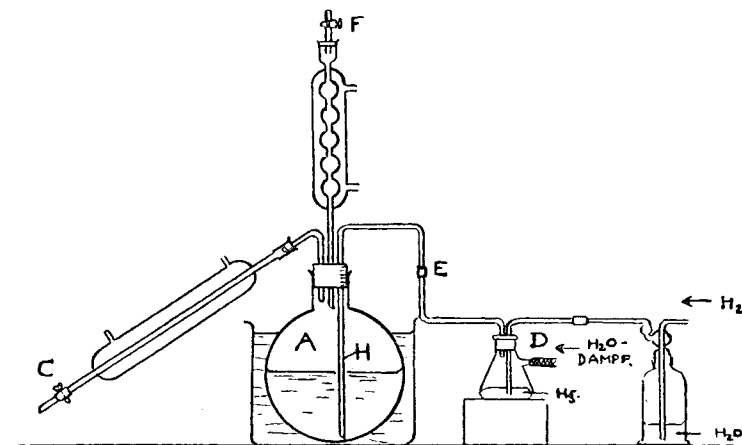


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Ad. Grün und H. Schönfeld, Z. angew. Ch. **29**, 38 (1916).

<sup>2)</sup> Siehe besonders G. A. Perkins, Philipp. J. **23**, 543 (1923); Em. André, C. r. **181**, 1089 (1925).

<sup>3)</sup> G. A. Perkins, A. O. Cruz und M. O. Reyes, Ind. Eng. **19**, 942 (1927); F. B. Power und M. Barrowcliff, Soc. **91**, 564 (1907).

der Verseifung des Chaulmoograöls offenbar nicht für nötig erachtete Fernhaltung des Luftsauerstoffs.

In den Rundkolben *A* von 10 Liter Inhalt (vergl. vorstehende Fig. 1; auch der Apparat ist jenem von *Grün* und *Schönfeld* nachgebildet) werden 2 kg Chaulmoograöl und 800 cm<sup>3</sup> Alkohol eingefüllt und durch das Heberrohr *H* Wasserstoff eingeleitet, der vorher Wasser und Quecksilber passiert hat. Nach viertelstündigem Einleiten lässt man durch den Kühler eine Lösung von 800 g Kaliumhydroxyd in 800 cm<sup>3</sup> Wasser einfließen und erhitzt unter ständigem Einleiten von Wasserstoff am Dampfbad. Nach etwa 20 Minuten tritt heftige Reaktion ein, der Dampf wird abgestellt und der Kolben durch Berieseln mit Wasser gekühlt. Sobald die Reaktion erlahmt, wird wieder, im ganzen etwa eine Stunde, erhitzt. Nach dieser Zeit zeigt sich in der *Geitler'schen* Probe<sup>1)</sup> kein unverseiftes Öl mehr. Die Rückflusskühlung wird hierauf durch Schliessen des Hahnes *F* abgestellt, *C* geöffnet und der Alkohol durch einen absteigenden Kühler abdestilliert.

Nachdem sich die Seifenlösung einigermaßen abgekühlt hat, lässt man unter Öffnen von *F* durch den Kühler einen kleinen Überschuss 15-proz. Salzsäure einfließen und leitet dann, um den Kolbeninhalt gründlich durchzumischen, gleichzeitig mit dem Wasserstoff auch Wasserdampf durch *D* ein. (Um zu verhindern, dass hierbei der Wasserstoffstrom durch den höheren Druck des Wasserdampfes abgestellt wird, leitet man erstere unter geringem Überdruck ein, was nach dem Vorschlag von *Grün* eben durch Beschieken der Saugflasche mit Quecksilber erreicht wird.) Sobald sich die Fettsäuren als klares Öl neben der wässrigen Schicht sammeln (nach etwa 10 Min.), stellt man den Dampfstrom bei *D* ab, löst die Verbindung des Heberrohres mit der Saugflasche bei *E* und drückt die wässrige Schicht mittels eines schwachen, bei *C* eintretenden Dampfstromes durch das Heberrohr aus dem Kolben. Darauf stellt man wieder die ursprüngliche Verbindung her, stellt den Wasserstoffstrom wieder an, lässt durch den Kühler luftfreies, heisses Wasser einfließen und verrührt es mit den Fettsäuren durch einen kräftigen Dampfstrom. Dann lässt man wieder im Wasserstoffstrom absitzen, drückt das Waschwasser ab und wiederholt die Waschoption so oft, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert.

Die so ausgeschiedenen und mit Wasser ausgewaschenen Fettsäuren werden aus dem Verseifungskolben in eine Porzellanschale ausgegossen und langsam erkalten und erstarren gelassen. Hierbei scheidet sich das noch vorhandene Wasser am Boden der Schale aus, wird nach dem völligen Erstarren der Fettsäuren entfernt, der Fettsäurekuchen erneut geschmolzen und die Operation so oft wiederholt, bis das geschmolzene Fettsäuregemisch in der Schale durchsichtig erscheint. Nach dreimaligem Umschmelzen ist das Säuregemisch meist praktisch wasserfrei.

Aus 2 kg Öl. *Gynocardiae* wurden so 1900 g trockene Fettsäuren erhalten (Ausbeute 95%).

Das Gemisch enthält nichts Unverseiftes, schmilzt bei 42°, ist im festen Zustand gelblich, geschmolzen aber tiefrotgelb gefärbt.

### Fraktionierung des Fettsäuregemisches im Hochvakuum.

Anfänglich destillierten wir das Fettsäuregemisch aus einem Destillationskolben, den wir uns nach den Angaben von *Hashimoto*<sup>2)</sup> hatten anfertigen lassen, da sowohl von *Wrenshall*<sup>3)</sup> wie von *Hashimoto* übereinstimmend berichtet wird, dass die Säuren bei der Hochvakuumdestillation stark schäumen und deswegen eine gute Fraktionierung im

<sup>1)</sup> *Ad. Grün*, Analyse der Fette und Wachse I, 85 (1925).

<sup>2)</sup> *T. Hashimoto*, Am. Soc. **47**, 2325 (1925).

<sup>3)</sup> *A. L. Dean* und *R. Wrenshall*, Am. Soc. **42**, 2626 (1920).

gewöhnlichen Vakuumdestillationskolben nicht erlauben. Leider erwies sich jener Kolben aber als sehr empfindlich; trotzdem er aus Jenaer Geräteglas angefertigt wurde, zeigte sich die Spannung in der Brücke als zu gross, so dass er ziemlich regelmässig während der Destillation zerbrach. Wir versuchten es daher doch noch einmal mit einem gewöhnlichen *Claisen*-Kolben und fanden zu unserer Überraschung, dass, zumindest unter den von uns gewählten Bedingungen, das Schäumen fast völlig ausbleibt. Worauf dieses günstige Resultat zurückzuführen ist, kann nicht bestimmt angegeben werden. Dass wir Wasserstoff statt Luft durch den Apparat streichen lassen, wird hiefür wohl kaum ausschlaggebend sein, eher vielleicht, dass wir die Fettsäuren weitgehend wasserfrei gemacht hatten.

Unser Kolben hatte nachstehend abgebildete Form. Er fasste 1 Liter, war sehr widerstandsfähig und handlich im Gebrauch. Er gestattete ein kontinuierliches Arbeiten. Da die Abbildung alles Wesentliche zeigt, erübrigt sich eine nähere Beschreibung desselben. Durch das angeschmolzene Kühlrohr wurde während der Destillation Dampf geleitet, um Verstopfungen durch die erstarrenden Säuren zu vermeiden.

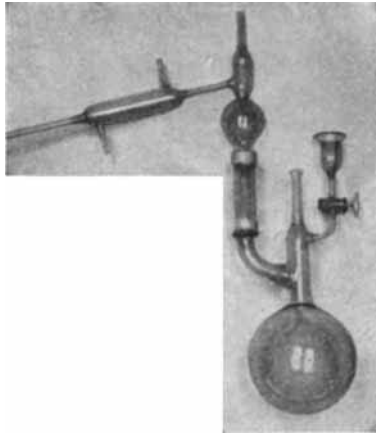


Fig. 2.

Jeder Ansatz umfasste 500 g trockenes Fettsäuregemisch. Es wurde geschmolzen und trotz des zähflüssigen Charakters dadurch rasch eingefüllt, dass man im Kolben Unterdruck erzeugte. Die Luft wurde dann durch Wasserstoff verdrängt, der Druck auf ca. 0,5 mm Quecksilber erniedrigt (wir benutzten zwei hintereinander geschaltete Quecksilberhochvakuumumpfen) und der Kolben im Ölbad ganz langsam aufgeheizt. Das Öl umschloss den ganzen Kolben bis zum Halsansatz. Vor und während der Destillation wurde durch eine Kapillare, deren (möglichst kurz) ausgezogener Teil sich ausserhalb des Kolbens befand, Wasserstoff eingeleitet, anfangs in raschem Strom, um Verstopfungen der Kapillare zu vermeiden. Um den Wasserstoffstrom und den Druck, unter welchem er sich vor der Kapillare befand, kontrollieren zu können, benutzten wir mit Vorteil eine mit konz. Schwefelsäure beschickte und mit einem Steigrohr versehene Waschflasche.

Bei einer Ölbadtemperatur von 240° begann das Säuregemisch zu sieden. Die Destillation wurde nun aber nicht nach Siedepunktkriterien geleitet, weil eine solche bei den

schwankenden Druck- und Temperaturverhältnissen doch aussichtslos gewesen wäre, sondern, wie das von *Dean* und *Wrenshall*<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden ist, einfach nach den Mengen der Destillate.

Es wurden also in einem „*Perkin triangle*“ (Fig. 3) in ununterbrochener Destillation von jedem Ansatz je 3 Fraktionen aufgefangen, und zwar eine:

- I. Fraktion von 180 cm<sup>3</sup>
- II. Fraktion von 140 cm<sup>3</sup>
- III. Fraktion von 180 cm<sup>3</sup>

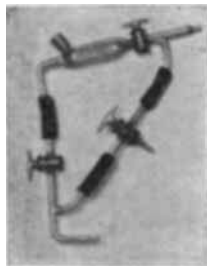


Fig. 3.

Gegen das Ende der Destillation war es oft nötig, nicht nur das Kühlerrohr, sondern auch das Vorlagegefäß mit Dampf heiss zu halten, um Verstopfungen zu vermeiden und den Abfluss der aufgefangenen Säuren zu gewährleisten. Die Destillation setzte aus, wenn die Temperatur des Ölbadess auf 290—300° gestiegen war. Wir liessen es alsdann bis auf 150° abkühlen, worauf durch den Trichter weitere 500 g trockenen Fettsäuregemisches nachgefüllt werden konnten. Wurde in den noch heissen Kolben Luft eingelassen, so zeigte sich eine den ganzen Kolben durchschreitende Flamme. Der Entzündungspunkt der (mit etwas Wasserstoff) gemischten Säuredämpfe mit Luft liegt also unter 300°.

Der Kolbenrückstand von 1 kg Säuregemisch ist eine braune, zähe Masse von etwa 50—75 g. Sie löst sich in viel heissem Alkohol, Chloroform und in 40-proz. Natronlauge, ist unlöslich in Äther und Wasser. Ihre Zusammensetzung wird von *Hashimoto*<sup>2)</sup> untersucht.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen waren:

Smp. I: 43—46° Smp. II: 40—41° Smp. III: 46—52°

### Fraktionierte Krystallisation.

Wir befolgten zunächst den von *Dean* und *Wrenshall*<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Plan für die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen. Es zeigte sich aber bald, dass man die Zahl der Krystallisationen, zumindest für die Aufarbeitung auf Chaulmoograsäure, bedeutend verringern kann, und dass es sogar verhältnismässig leicht gelingt, die Chaulmoograsäure nach dreimaligem Umkrystallisieren rein zu isolieren, wenn man folgende Vorschrift innehält: Die aus 1 kg Öl gewonnenen

<sup>1)</sup> *A. L. Dean* und *R. Wrenshall*, *Am. Soc.* **42**, 2626 (1920).

<sup>2)</sup> *T. Hashimoto*, *Am. Soc.* **47**, 2325 (1925).

<sup>3)</sup> *A. L. Dean* und *R. Wrenshall*, *Am. Soc.* **42**, 2626 (1920).

Säuren der II. und III. Fraktion (ca. 640 g) werden, sofern sich deren Siedepunkte nicht allzu stark voneinander unterscheiden (wenig Chaulmoograsäure in der II. Fraktion) vereinigt und in 2 Liter heissem 96-proz. Alkohol gelöst. Das die Lösung enthaltende Gefäss wird nun vollkommen ungestört (kein Kratzen, kein Umrühren) bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen, bis sich ca. 150 g Säure ausgeschieden haben. Diese werden auf der Nutsche gesammelt, das Filtrat wieder erwärmt, um die nachträglich auskrystallisierten Säuren zu lösen, die beim ruhigen Stehen dieser Lösung weiterhin ausfallenden 100 g Säure wiederum abgetrennt und diese Operation so lange wiederholt, bis keine weitere Fällung mehr beobachtet wird. Die so isolierten Säuren (zusammen ca. 350 g) haben einen Smp. 59—66°, werden in 1 Liter 96-proz. Alkohol gelöst und die ausfallenden Säuren, genau wie oben, in entsprechend kleineren Portionen aufgefangen. Schon die erste Fraktion (ca. 70 g) ist dann reine Chaulmoograsäure. Die nachfolgenden Anteile werden vereinigt und in der geschilderten Art aus  $\frac{1}{2}$  Liter Alkohol und schliesslich aus  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{8}$  Liter Alkohol umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute an Chaulmoograsäure beträgt so, gleiche Art und Qualität des Öls vorausgesetzt, 152 g oder 15,3% des benutzten Öls (*Dean* und *Wrenshall* 10%). Sie kann übrigens dadurch nicht unwesentlich gesteigert werden, dass die Reste einer erneuten fraktionierten Destillation und Krystallisation unterworfen werden, wobei wir z. B. aus 2,3 kg Mischsäuren noch einmal 45 g Chaulmoograsäure vom Smp. 68,5° zu isolieren vermochten. Die Gesamtausbeute stieg also in diesem Fall auf 170 g reine Säure pro kg Öl.

Wir benutzten zuerst 80-proz. Alkohol, wie dies von *Dean* und *Wrenshall* vorgeschrieben wird, und erhielten hierbei aus 280 g der II. Fraktion und 360 g der III. Fraktion, also aus zusammen 640 g Fettsäuren, 100 g reiner Chaulmoograsäure vom Smp. 68,5°. Das entspricht, da jene Fettsäuren 1 kg Öl entstammen, einer Ausbeute von 10% (also derjenigen von *Dean* und *Wrenshall*). Bei einem zweiten Versuch steigerten wir die Konzentration des Alkohols auf 90%, und es gelang uns so, die Ausbeute an Chaulmoograsäure um ein Drittel, also auf 13,5%, zu erhöhen. Wir gingen daher weiter, zu noch stärkerem Alkohol über, und vermochten so schliesslich die Ausbeute auf 15,3%, also um mehr als die Hälfte, zu verbessern.

Das übrigbleibende Fettsäuregemisch, aus welchem durch blosses Umkrystallisieren keine weitere Chaulmoograsäure mehr zu gewinnen war (es handelt sich also nur um die II. und III. Fraktion der Destillation), wurde in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und im Vakuum von Alkohol und Wasser befreit. Smp. 45°. Um die ungefähre Zusammensetzung zu erfahren, wurde sein Äquivalentgewicht und die Jodzahl des Gemisches bestimmt.

1,7420 g Subst. verbrauchten 13,27 cm<sup>3</sup> KOH

1,8247 g Subst. verbrauchten 14,05 cm<sup>3</sup> KOH

1 cm<sup>3</sup> KOH = 26,43 mg KOH

Äquivalentgewicht: 278,7; 278,3.

Das Molekulargewicht der Chaulmoograsäure ist 280,25. Das Äquivalentgewicht des Säuregemisches liegt also auffallend nahe dem Molekulargewicht der Chaulmoograsäure.

0,2185 g Subst. wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Hübl'scher Lösung 24 Stunden stehen gelassen.  
 Zum Austitrieren des Blindversuches verbraucht . . . . . 59,90 cm<sup>3</sup> Thiosulfat  
 Zum Austitrieren der Analyse verbraucht . . . . . 42,10 cm<sup>3</sup> Thiosulfat  
 Differenz 17,80 cm<sup>3</sup> Thiosulfat

1 cm<sup>3</sup> Thiosulfat = 0,0011549 g Thiosulfat  
 Somit Jodzahl = 94,1.

Die Jodzahl der Chaulmoograsäure ist 90,58.

Um zu erfahren, ob in diesem Gemenge nicht etwa eine stärker ungesättigte Fettsäure im Gemisch mit einer gesättigten Säure, wie Palmitin- oder Stearinsäure vorliege, wurden 10 g des Säuregemisches mittels Bleiacetat in die Bleisalze übergeführt und diese mit Äther extrahiert.

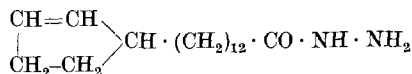
10 g des Fettsäuregemisches wurden in 300 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und eine Lösung von 5,8 g Bleiacetat in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol tropfenweise und unter Umrühren zugegeben. Jeder Tropfen Bleiacetat verursachte einen weissen Niederschlag, welcher abfiltriert und mit 50-proz. Alkohol so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure keinen deutlichen Niederschlag von Bleisulfat mehr erzeugte. Die so erhaltenen Bleisalze des Säuregemisches wurden getrocknet und mit 1800 cm<sup>3</sup> Äther behandelt.

Die Salze waren in kaltem Äther bis auf eine geringe Trübung vollständig löslich. Höhermolekulare, gesättigte Fettsäuren waren also in dem Gemisch nicht enthalten.

Um so merkwürdiger ist es, dass aus diesem Gemisch durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol keine Chaulmoograsäure mehr zu isolieren war, und es scheint sich eben doch, wie das ja auch früher schon vermutet worden ist, um ein auf gewöhnlichem Wege nicht weiter trennbares Gemisch von Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure zu handeln.

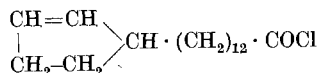
### A. Abbau der Chaulmoograsäure zu Homohydnocarpylamin nach der Curtius'schen Methode.

*Chaulmoograsäure-hydrazid.*



a) Aus Chaulmoograsäure-chlorid und Hydrazinhydrat.

*Chaulmoograsäure-chlorid.*



Wir befolgten im allgemeinen die in einer Patentvorschrift von Hoffmann-La Roche<sup>1)</sup> für die Darstellung halogensubstituierter Fettsäurechloride niedergelegten Angaben.

<sup>1)</sup> F. Hoffmann-La Roche & Co., D.R.P. 232449, durch Frdl. 10, 1127 (1910).

10 g Chaulmoograsäure werden unter Abschluss von Luftfeuchtigkeit mit 10 g Thionylchlorid versetzt. Die Reaktion tritt schon bei 15° ein. Das Gemisch wird dann auf 55° erwärmt und bei dieser Temperatur 1½ Stunden belassen. Nach dieser Zeit wird der Kolben unter Vakuum gesetzt und das überschüssige Thionylchlorid bei 60° durch einen trockenen Luftstrom entfernt. Das Säurechlorid riecht aber immer noch stark nach Thionylchlorid; es wird 3—5 mal mit etwas trockenem Tetrachlorkohlenstoff versetzt und dieser im Vakuum bei 60° wieder abgeblasen. Das so erhaltene, braungelbe Säurechlorid riecht nur noch schwach. Nach seinem Chlorgehalt zu schliessen ist das Produkt ziemlich rein.

0,3881 g Subst. gaben nach *Carius* 0,1770 g AgCl

$C_{18}H_{31}OCl$	Ber. Cl 11,86%
	Gef. „ 11,28%

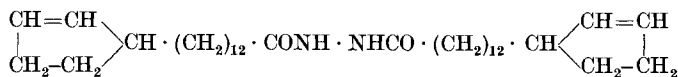
Um es völlig rein zu bekommen, versuchten wir, das Rohprodukt zu destillieren, aber ohne Erfolg. Im Vakuum unter 14 mm wird es fast quantitativ zersetzt, unter 2 mm aber verhinderte starkes Schäumen die Destillation. Das Säurechlorid aus Äther oder Petroläther mit Chloroform umzufällen (bei Temperaturen von 0—20°), wollte auch nicht gelingen.

Das Säurechlorid wurde auch nach der Methode von *Aschan* (*Power*<sup>1)</sup>) aus Chaulmoograsäure und Phosphortrichlorid dargestellt; das Produkt war farblos, aber nicht analysenrein. Ebenso wurde es nach der Methode von *Krafft* mit Phosphorpentachlorid erhalten, war dann anfangs grün, nach einiger Zeit (24 Stunden) aber braun gefärbt und ebenfalls nicht analysenrein.

### *Chaulmoograsäure-hydrazid.*

#### I. Versuch: Ohne Lösungsmittel.

Zu 2,5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Hydrazinhydrat wurden 5 g ( $\frac{1}{60}$  Mol.) Chaulmoograsäure-chlorid tropfenweise und unter Umrühren zugegeben. Das Gemisch erstarrte augenblicklich unter starker Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Reaktionsmasse noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt, die so erhaltene gelbliche, amorphe Substanz mit Wasser so lange gewaschen, bis das Wasch-Wasser nicht mehr alkalisch reagierte und schliesslich mit 70-proz. Alkohol und Äther behandelt. Die Substanz schmolz bei 112°. Sie wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und aus 90-proz. Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Smp. 127°. Erhalten 4,0 g (Ausbeute 86%). Die Analysenresultate zeigen, dass die Substanz nicht das gewünschte primäre Chaulmoograsäure-hydrazid ist, sondern dass sich N,N'-Di-chaulmoograsäurehydrazid



gebildet hatte.

<sup>1)</sup> *F. B. Power* und *F. H. Gornall*, *Soc.* **85**, 855 (1904).

0,01079 g Subst. gaben nach *Dubsky* 0,465 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°; 726 mm)  
 0,007235 g Subst. gaben nach *Gränacher*<sup>1)</sup> 12,033 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,1°; 725 mm)  
 und 0,007565 g H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 77,62	H 11,59	N 5,03%
	Gef. „ 77,25	„ 11,70	„ 4,96%

Das N,N'-Di-chaulmoograsäurehydrazid ist eine mikrokrystalline, schwach gelbliche Substanz, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Äther. Sie reduziert, auch in der Hitze, weder *Fehling'sche* noch ammoniakalische Silbernitratlösung, gibt kein Chlorhydrat, lässt sich nicht diazotieren und gibt keine Kondensationsprodukte mit Ketonen oder Aldehyden.

## II. Versuch: Hydrazinhydrat gelöst.

2,5 g (<sup>1</sup>/<sub>20</sub> Mol.) Hydrazinhydrat wurden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Eiskühlung und Umrühren 2,5 g (<sup>1</sup>/<sub>120</sub> Mol.) Chaulmoograsäure-chlorid tropfenweise zugesetzt. Nach etwa einer Stunde wurde die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit 70-proz. Alkohol und zum Schluss mit Äther gewaschen, mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol bis zum konstanten Smp. 127° umkrystallisiert. Erhalten 2,2 g N,N'-Di-chaulmoograsäure-hydrazid (94,8% der Theorie).

0,01032 g Subst. gaben 0,47 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 726 mm)

C <sub>16</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 5,03%
	Gef. „ 4,97%

## III. Versuch: Säurechlorid gelöst.

5 g (<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol.) Hydrazinhydrat wurden mit 120 cm<sup>3</sup> Benzol stark emulgiert und diese Emulsion unter Eiskühlung tropfenweise zu 10 g (<sup>1</sup>/<sub>30</sub> Mol.) in wenig Benzol gelöstem Chaulmoograsäure-chlorid gegeben. Nach einer Stunde wurde die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, erst mit Äther, dann mit 70-proz. Alkohol und zum Schluss noch mit Wasser gewaschen, mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol bis zum konstanten Smp. 127° umkrystallisiert. Erhalten 7,2 g sekundäres Hydrazid, entsprechend 77,4% der Theorie.

0,010212 g Subst. gaben 0,44 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°; 724 mm)

C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 5,03%
	Gef. „ 4,73%

## IV. Versuch: Säurechlorid und Hydrazinhydrat in Lösung.

20 g (<sup>1</sup>/<sub>15</sub> Mol.) Chaulmoograsäure-chlorid einerseits wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, 10 g (<sup>1</sup>/<sub>5</sub> Mol.) Hydrazinhydrat andererseits in 300 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst und beide Lösungen auf -2° abgekühlt. Die ätherische Lösung des Säurechlorids wurde dann unter gutem Rühren (Turbine) im Verlaufe von 3 Stunden in die alkoholische

<sup>1)</sup> *Ch. Gränacher*, *Helv.* **10**, 449 (1927). Wir möchten nicht verfehlen, Herrn Prof. *Ch. Gränacher* auch an dieser Stelle, unsern wärmsten Dank auszusprechen für seine persönliche Einführung in die elegante, von ihm ausgearbeitete volumetrische Methode.



Lösung des Hydrazinhydrates eingetroppt. Jeder Tropfen des Säurechlorids verursachte eine Fällung. Nachdem alles zugesetzt, wurde die Reaktionsmasse noch 2 Stunden gut gerührt, der Äther und der Alkohol im Vakuum abdestilliert, die entstandene Substanz mit Wasser gut verrieben, gewaschen, getrocknet und mit absolutem Äther ausgeschüttelt. Das so von Ester und Hydrazin gereinigte Produkt wurde durch kalten 96-proz. Alkohol in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die eine, schwerlösliche, sich wiederum als N,N'-Di-chaulmoograsäure-hydrazid, die andere, leicht lösliche, als das gesuchte Chaulmoograsäure-hydrazid erwies.

Der Schmelzpunkt des sekundären Hydrazids war 127°, seine Ausbeute 7,8 g (39,5%); derjenige des primären Hydrazids 92° und seine Ausbeute 9,5 g (48,1%). Der Rest (12,4%) der Chaulmoograsäure ging wahrscheinlich als Äthylester in den Wasch-Äther; er blieb nach dem Abdestillieren desselben ölig zurück, wurde aber nicht weiter identifiziert.

Die Eigenschaften des primären Chaulmoograsäure-hydrazids werden später geschildert.

Chaulmoograsäure-hydrazid

0,009785 g Subst. gaben 0,86 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 720 mm)  
 0,007920 g Subst. gaben 12,133 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,1°; 727 mm)  
 und 0,008072 g H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O Ber. C 72,67 H 11,58 N 9,53%  
 Gef. „ 72,15 „ 11,40 „ 9,58%

N,N'-Di-chaulmoograsäure-hydrazid

0,01345 g Subst. gaben 0,655 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 717 mm)

C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 5,03%  
 Gef. „ 5,23%

Zur näheren Charakterisierung des Chaulmoograsäure-hydrazids wurde es mit Chaulmoograsäure-chlorid in das N,N'-Di-chaulmoograsäure-hydrazid übergeführt. Das sekundäre Hydrazid ist sehr leicht rein zu erhalten.

5 g Chaulmoograsäure-hydrazid vom Smp. 92° werden in 50 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 5,1 g Chaulmoograsäure-chlorid in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol tropfenweise und unter Umrühren zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird dann noch etwa <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden am Wasserbad erhitzt, die ausgeschiedene Substanz nach dem Erkalten abgenutscht, mit Äther und schliesslich mit 70-proz. Alkohol gewaschen, mit Tierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt und aus Alkoholol bis zum konstanten Smp. 127° umkrystallisiert. Ausbeute 9,7 g.

0,010835 g Subst. gaben 0,51 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 717 mm)

C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 5,03%  
 Gef. „ 5,03%

Es ist uns also auf dem zuletzt beschriebenen Wege schliesslich gelungen, das primäre Säurehydrazid zu gewinnen. Allerdings bleibt auch so die Ausbeute noch unter 50%. Auf eine weitere Verbesserung der Ausbeute haben wir, um solchen Vorarbeiten nicht allzu viel Zeit

und Material zu opfern, vorläufig verzichtet und haben uns der ursprünglichen *Curtius*'schen Methode zugewandt in der Hoffnung, so bessere Ausbeuten an primärem Hydrazid zu erhalten.

Anhangsweise seien hier ganz kurz noch die Versuche mit Benzoylchlorid wiedergegeben, welche wir im Anschluss an die oben geschilderten Experimente ausgeführt haben<sup>1)</sup>.

1. Ausführung nach *Curtius*<sup>2)</sup>. 2,5 g in Äther suspendiertes Hydrazinhydrat werden mit 1,2 g in Äther gelöstem Benzoylchlorid (Mol.-Verhältnis grösser als 5:1, also wahrscheinlich grösser als bei *Curtius*) in einem Guss versetzt und die Mischung während 2 Minuten kräftig geschüttelt. Abfiltrieren des Niederschlags, aufschlämmen desselben in Wasser, abnutschen und waschen mit Wasser: 0,7 g sym.-Dibenzhydrazid vom Smp. 233° (70% der Theorie). Das primäre Hydrazid, welches also keineswegs „leicht und glatt“ entsteht, haben wir nicht isoliert.

2. Wie 1, aber tropfenweiser Zusatz des in absolutem Äther gelösten Säurechlorids zu mit absolutem Äther übersichtetem Hydrazinhydrat: 0,8 g sekundäre Hydrazid vom Smp. 233° (80% der Theorie).

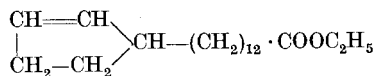
3. 2 g Hydrazinhydrat aufgeschlämmt in Benzol. Dazu 1,0 g Benzoylchlorid (Mol.-Verhältnis grösser als 5:1) tropfenweise und unter Umrühren. Die ersten Tropfen bewirken stürmische Reaktion. Ausgeschiedene Substanz wie oben von Hydrazin und primärem Hydrazid gereinigt: 0,7 g sekundäres Hydrazid vom Smp. 233° (70% der Theorie).

4. 2,5 g Hydrazin in Wasser. Dazu unter Umrühren 1,3 g Benzoylchlorid (Mol.-Verhältnis grösser als 5:1). Niederschlag abgenutscht und gewaschen: 0,5 g sekundäres Hydrazid vom Smp. 233° (45% der Theorie). Aus der Lösung 0,45 g primäres Benzhydrazid vom Smp. 108° (nach vorausgegangenem Sintern; Theorie 112,5°; Ausbeute 35% der Theorie).

5. 2,5 g Hydrazinhydrat in Alkohol, dazu tropfenweise unter Umrühren 1,2 g Benzoylchlorid in Äther. Nur geringe flockige Abscheidung (sekundäres Hydrazid, Smp. 233°), welche wahrscheinlich durch kräftiges Turbinieren und langsameren Zusatz des Säurechlorids ganz vermieden werden könnte. Überschüssiges Hydrazin<sup>3)</sup> sammelt sich am Boden, geht auf Zusatz von Wasser wieder in Lösung. Filtrieren, eindampfen, abnutschen, mit wenig eiskaltem Wasser waschen, trocknen: 1,2 g primäres Benzhydrazid vom Smp. 110° (statt rein 112,5°); Ausbeute also nahezu theoretisch.

b) Aus Chaulmoograsäure-äthylester und Hydrazinhydrat

*Chaulmoograsäure-äthylester*



Er wurde nach der Vorschrift von *Power*<sup>4)</sup> durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch der Komponenten dargestellt und wurde als farbloses Öl vom Smp. 218—227° (14 mm) isoliert. Der Ester besitzt die von *Power* beschriebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Versuche mit andern Säuren sind im Gange.

<sup>2)</sup> *Th. Curtius* und *G. Struve*, *J. pr.* [2] **50**, 296 (1894).

<sup>3)</sup> Dessen Menge sich sicher stark vermindern lässt.

<sup>4)</sup> *F. B. Power* und *F. H. Gornall*, *Soc.* **85**, 855 (1904).

*Chaulmoograsäure-hydrazid.*

I. Versuch.

21,5 g ( $\frac{1}{14}$  Mol.) Chaulmoograsäure-äthylester wurden im Verlauf von 2 Stunden tropfenweise zu 11 g ( $\frac{3}{14}$  Mol.) Hydrazinhydrat gegeben, welche sich in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler im Sieden befanden. Das Gemisch wurde dann weiterhin 24 Stunden gekocht. Die hierzu erforderliche Ölbadtemperatur betrug 138—140°. Durch den Rückflusskühler wurde während dieser Zeit Wasserdampf geleitet, um den durch die Reaktion gebildeten Alkohol aus dem Gleichgewichtssystem zu entfernen. Der nach 24 Stunden gebildete weisse, krystallinische Kuchen wurde aus dem Kolben in eine Reibschale gebracht, mit Wasser verrieben (da wir einen Überschuss an Hydrazinhydrat verwendet hatten) und so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte. Das so von Hydrazin befreite Pulver wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und alsdann mit absolutem Äther mehrmals ausgeschüttelt (um es von dem eventuell nicht in Reaktion getretenen Ester zu befreien). Es wog getrocknet 19,5 g, während nach der Berechnung 20,52 g Hydrazid hätte entstehen sollen. Ausbeute daher 95%. Die so erhaltene Substanz hatte einen Schmelzpunkt von 78°. Sie wurde als solche analysiert.

0,01136 g Substanz gaben 0,955 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°; 726 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. N 9,53%
	Gef. „ 9,34%

Der Stickstoffgehalt stimmte also scheinbar schon beim Rohprodukt auf den gesuchten Körper. Es zeigte sich aber, dass bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol der Schmelzpunkt der beim Abkühlen des Alkohols ausfallenden Substanz anstieg bis zu einem Höchstwert von 111—112°. Die so erhaltene Substanz wurde wieder auf ihren Gehalt an Stickstoff untersucht.

0,008782 g Subst. gaben 0,762 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 726 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. N 9,53%
	Gef. „ 9,47%

Wir hatten es also möglicherweise mit einem Gemisch von Isomeren zu tun oder mit einer in Alkohol eintretenden Isomerisierung der ursprünglich erhaltenen Substanz. Wie sich mit Hilfe des später zu beschreibenden reinen primären Hydrazids zeigen liess, tritt eine solche Umwandlung in Alkohol aber nicht ein, und andererseits zeigen die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff, dass die Stickstoffgehalte der im Gemisch enthaltenen Stoffe nur zufällig nahe beieinander liegen. Diese müssen sich übrigens schon während der Reaktion gebildet haben.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol ist es bei diesem ersten Versuch nicht gelungen, das Substanzgemisch in die reinen Bestandteile zu zerlegen. Wir dachten uns daher, dass es wohl möglich sein müsste, das primäre Hydrazid als Kondensationsprodukt mit

Aldehyd oder Keton oder als ein sek. Hydrazid zu isolieren und so seine Gegenwart nachzuweisen. Es gelang uns tatsächlich, Kondensationsprodukte zu erhalten; aber es war uns trotz langwieriger Versuche nicht möglich, sie analysenrein zu isolieren. Auch der Schmelzpunkt konnte nicht konstant erhalten werden.

Die Stickstoffwerte waren immer zu hoch. So zeigte das Kondensationsprodukt aus Substanz Smp. 111—112° und Benzaldehyd nach vielfachem Umkrystallisieren folgende Zahlen:

Gef. N 8,17; 8,60; 9,0; 8,12; 8,00%  
Ber. für die Benzalverbindung N 7,33%<sup>1)</sup>

Ebensolche Resultate wurden mit Salicylaldehyd erhalten<sup>1)</sup>:

Gef. N 8,07; 7,70; 8,25; 8,12; 8,81%  
Ber. für die Salicylalverbindung N 7,03%

Den zu hohen Stickstoffwerten konnten verschiedenerlei Ursachen zugrunde liegen: Entweder die Kondensation bleibt unvollständig, oder das Kondensationsprodukt wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder teilweise zersetzt (wie das z. B. auch *Busch*<sup>2)</sup> beim Benzal-c-Hexylhydrazon beobachtet hat) oder, schliesslich, die unbekannt Substanz lässt sich durch Überführen des Hydrazids in die Derivate nicht völlig abtrennen, bildet vielleicht selbst analoge Kondensationsprodukte.

Eine Aufarbeitung des Substanzgemisches war also auf diesem einfachen Wege nicht quantitativ möglich. Die Reinigung über das Chlorhydrat anderseits, ein Trennungsversuch über die Benzoylverbindung oder ein Umsatz mit Chaulmoograsäure-chlorid musste wegen Substanzmangels unterbleiben. Da uns aber in erster Linie eine grosse Hydrazidausbeute interessierte, haben wir den Versuch zunächst bei höherer Temperatur wiederholt.

## II. Versuch.

10,75 g ( $\frac{1}{28}$  Mol.) Chaulmoograsäure-ester und 5,4 g ( $\frac{5}{28}$  Mol.) Hydrazinhydrat. Ausführung wie bei Versuch I; Temperatur im Ölbad aber 165° und Versuchsdauer 16 Stunden.

Der harte Krystallbrei wurde wie in Versuch I aufgearbeitet. Erhalten 10 g (97,4%).

Das Produkt enthielt bedeutend mehr an dem höher schmelzenden Körper, und es gelang diesmal, die beiden Bestandteile durch fraktionierte Krystallisation aus 90-proz. Alkohol nahezu chemisch rein zu isolieren.

Das schwerer lösliche Produkt schmolz bei 132—133° und wurde in einer Menge von 3,5 g oder 36% der Einwage erhalten, der leichter lösliche Körper dagegen schmolz bei 92° und wog 5,2 g (50,6% des eingewogenen Esters). Der Rest war eine Mischung der beiden Sub-

<sup>1)</sup> Die reinen Verbindungen werden später (S. 641) beschrieben werden.

<sup>2)</sup> *M. Busch* und *C. Linsenmeier*, J. pr. [2] 115, 221 (1927).

stanzen<sup>1)</sup>, welche auf diesem Wege nicht mehr weiter in die Bestandteile zerlegt werden konnte<sup>2)</sup>.

Substanz vom Smp. 92°:

0,011535 g Subst. gaben 1,02 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 725 mm)  
 0,006825 g Subst. gaben 10,591 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (20°; 719 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 72,67 H 11,58 N 9,53%  
 Gef. „ 72,30 „ 11,82 „ 9,57%

Die Substanz ist also reines primäres Chaulmoograsäurehydrazid. Sie wird weiter unten näher charakterisiert werden (S. 640).

Substanz vom Smp. 132—133°

0,010187 g Subst. gaben 0,86 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 727 mm)  
 0,005540 g Subst. gaben 9,13 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,1°; 730 mm)  
 und 0,005933 g H<sub>2</sub>O

Gef. C 77,65 H 11,98 N 9,15%

Wir haben ferner ihr Molekulargewicht mit der Campher<sup>3)</sup>methode und schliesslich ihre spezifische Drehung bestimmt:

Bestimmung des Molekulargewichtes:

0,003735 g Subst. und 0,056162 g Campher.  $t_c = 4,0^\circ$   
 Gef.: Mol.-Gew. 585.

Bestimmung des Drehungsvermögens (in Chloroform):

0,0592 g Subst. in 25 cm<sup>3</sup> Lösung  $l = 2$  dm;  $\alpha_D^{22} = +1,020^\circ$ ; somit  $[\alpha]_D^{22} = +21,54^\circ$ .

Auch dieser Körper wird weiter unten näher beschrieben.

Unsere erste Aufgabe war zunächst, die Ausbeute an Chaulmoograsäurehydrazid möglichst gross und jene des Körpers vom Smp. 132—133° möglichst klein zu machen. Da die Erhöhung der Ölbadtemperatur die Bildung des letzteren begünstigt hatte, so wählten wir in unserem

### III. Versuch

eine möglichst tiefe Temperatur, bei welcher überhaupt noch ein Umsatz zu beobachten war. 50 g ( $\frac{1}{6}$  Mol.) Ester wurden im Verlauf von 3 Stunden tropfenweise zu 32 g ( $\frac{4}{6}$  Mol.) Hydrazinhydrat gegeben. Temperatur des Ölbadetes 100°. Das Gemisch wurde weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei, wie im ersten Versuch, der gebildete Alkohol durch den mit Dampf geheizten Rückflusskühler aus dem Reaktionsraum entweichen konnte. Da aber nach der angegebenen Zeit sich im Rundkolben nur eine dünne feste Schicht gebildet hatte (1—2 g fester Substanz), eine Reaktion also nur in sehr geringem Grad eingetreten war, wurde die Temperatur (des Ölbadetes) auf 120° erhöht und während 30 Stunden innegehalten. Es hatten sich dann 18 g feste Substanz gebildet, welche mit Alkohol und Äther von den unveränderten Ausgangskörpern gereinigt wurde. Diese wurden von Alkohol

<sup>1)</sup> Neben andern möglichen Produkten; vergl. S. 645.

<sup>2)</sup> Wohl aber über das Chlorhydrat des Hydrazids; siehe S. 640.

<sup>3)</sup> Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chemie **1**, 933 (1924).

und Äther befreit und weitere 18 Stunden bei 140° (Ölbad) gehalten. Es entstanden noch einmal 26 g fester Substanz, zusammen also 44 g (Ausbeute 96,6 %, auf Säurehydrazid berechnet). Da eine quantitative Trennung der in diesem Gemisch enthaltenen Substanzen durch fraktionierte Krystallisation nicht möglich war und ein Vorversuch gelehrt hatte, dass die Substanz vom Smp. 132—133° kein in Chloroform oder Benzol schwerlösliches Chlorhydrat bildet, haben wir bei diesem Ansatz das Hydrazid mit Erfolg als Chlorhydrat isoliert.

44 g des Rohproduktes wurden in 500 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Chloroform gelöst und in die gekühlte Lösung (5—6°) während einer Stunde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei färbte sie sich schmutziggrün. Das ausgeschiedene Chlorhydrat wurde auf dem Filter gesammelt, mehrmals mit kaltem Chloroform (0°) gewaschen, alsdann mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in das freie Säurehydrazid zurückverwandelt, dieses mit Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Smp. 82°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol ist der Körper rein und besitzt einen konstanten Smp. 92°. Gesamtausbeute an freiem Chaulmoograsäure-hydrazid 79% der Theorie.

Bestimmung des Drehungsvermögens (in Chloroform):

0,5865 g Subst. in 25 cm<sup>3</sup> Lösung.  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{22} = +0,665^\circ$ ; somit  $[\alpha]_D^{22} = +28,34^\circ$ .

Das Chaulmoograsäure-hydrazid ist eine weisse, krystalinische Substanz vom Smp. 92°. Wird sie längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie unter Wasserabgabe in die Substanz vom Smp. 132—133° über. Das Hydrazid ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Xylol, Toluol, wenig löslich in Äther und unlöslich in Wasser. Es wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser gallertartig gefällt und schliesst dabei sehr viel Wasser ein, welches nur schwer zu entfernen ist. Es reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung, *Fehling'sche* Lösung erst in der Wärme und gibt mit Salzsäure ein Chlorhydrat. Das Hydrazid lässt sich diazotieren unter Bildung des entsprechenden Azids (siehe S. 646), reagiert mit Säurechloriden unter Bildung von N,N'-Diacylhydraziden und gibt mit Aldehyden und Ketonen Kondensationsprodukte, welche diesmal leicht analysenrein zu erhalten waren.

#### *Salzsaures Chaulmoograsäure-hydrazid.*

Reines Chaulmoograsäure-hydrazid wird aus einer Mischung von 2 Teilen Benzol und einem Teil Äther<sup>1)</sup> mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Hitze gefällt. Nach dem Erkalten der Lösung filtriert man das ausgeschiedene Chlorhydrat ab, wäscht es mit etwas Äther (zur Entfernung des Benzols), trocknet über Kali und krystallisiert es aus wenig absolutem Alkohol um. Das so erhaltene Chlorhydrat wurde analysiert.

<sup>1)</sup> Das Chlorhydrat scheidet sich hierbei schöner aus als in Chloroform. Doch eignet sich dieses wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz vom Smp. 132—133° in Benzol-Äther besser für die Aufarbeitung des Gemisches.

0,009594 g Subst. gaben 0,75 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 721 mm)

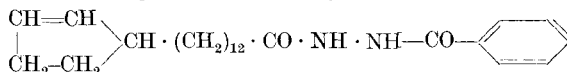
0,2324 g Subst. gaben 0,1002 g AgCl

C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>2</sub>Cl Ber. N 8,46 Cl 10,72%

Gef. „ 8,60 „ 10,66%

Salzsaures Chaulmoograsäure-hydrazid ist eine weisse krystallinische Substanz, welche bei 115—120° sintert und sich bei 130° unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzt. Sie ist löslich in heissem Benzol, warmem Chloroform und 50-proz. Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser, zeigt alle Eigenschaften des freien Hydrazids.

*N-Benzoyl-N'-Chaulmoograsäure-hydrazid.*



5 g Chaulmoograsäure-hydrazid werden in 50 cm<sup>3</sup> heissem Benzol gelöst und tropfenweise mit 2,3 g Benzoylchlorid versetzt. Jeder Tropfen erzeugt einen schwach gelblichen Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird zur Vollendung der Reaktion noch eine Stunde am Wasserbade bis zum Siedepunkt des Benzols erhitzt, die ausgeschiedene Substanz nach dem Erkalten abgenutscht, mit heissem Benzol und zum Schluss mit Äther gewaschen. Sie wird in 96-proz. Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und einige Male aus Alkohol bis zum konstanten Smp. 114° umkrystallisiert. Erhalten 4,6 g analysenreine Substanz.

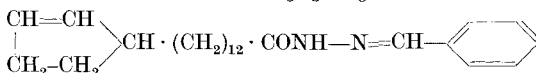
0,016145 g Subst. gaben 1,02 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°; 730 mm)

0,006924 g Subst. gaben 12,828 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22°; 726 mm) und 0,006100 g H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 75,32 H 9,61 N 7,03%

Gef. „ 75,22 „ 9,85 „ 6,79%

*Benzal-chaulmoogryl-hydrazid.*



11 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) salzsaures Chaulmoograsäure-hydrazid (oder auch freies Hydrazid), in 30 cm<sup>3</sup> 90-proz. Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 3,3 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) Benzaldehyd in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol vermischt. Um die Kondensationsreaktion zu beschleunigen und zu Ende zu führen, wird die alkoholische Lösung noch eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung gelblich färbt. Beim Abkühlen auf 5° scheiden sich sphärische Krystalle ab. Sie werden von der Lösung getrennt und mit 50-proz. Alkohol gewaschen, in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und aus 90-proz. Alkohol bis zum konstanten Smp. von 89,5—91° umkrystallisiert. Erhalten 6 g analysenreiner Substanz. Die Benzalverbindung ist eine weisse, krystallinische Substanz; sie ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

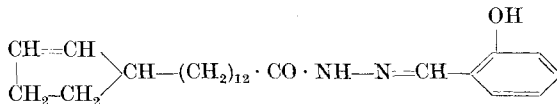
0,01049 g Subst. gaben 0,69 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 722 mm)

0,006230 g Subst. gaben 10,52 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21°; 719 mm) und 0,005684 g H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 78,47 H 10,01 N 7,33%

Gef. „ 78,30 „ 10,20 „ 7,19%

*o-Oxybenzal-chaulmoogryl-hydrazid.*



Das Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd wird genau so gewonnen, wie wir das für die Benzalverbindung geschildert haben.

Die Salicylalverbindung ist eine schwach grünliche, krystallinische Substanz vom Smp. 109°, löslich in Alkohol (etwas schwerer als die Benzalverbindung), in Benzol, Chloroform, schwerer in Äther.

0,012472 g Subst. gaben 0,76 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 735 mm)  
 0,006435 g Subst. gaben 10,293 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,2°; 727 mm) und 0,005754 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 75,32 H 9,61 N 7,03%  
 Gef. „ 74,98 „ 10,00 „ 6,80%

Es verbleibt uns nun noch die Beschreibung und Konstitutionsermittlung jener Verbindung vom Smp. 132—133°, welche stets neben dem Hydrazid der Chaulmoograsäure entstanden ist. Ihre Zusammensetzung (gef. C 77,65 H 11,98 N 9,15%), ihr Molekulargewicht (gef. 585) und ihre spezifische Drehung ( $[\alpha]_D^{22} = +21,54^\circ$ ) haben wir schon mitgeteilt (S. 639). Sie löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heissem Alkohol, nur wenig in Äther. Sie entsteht, wie aus den geschilderten Versuchen zu erkennen ist, bei der Darstellung des Chaulmoograsäurehydrazids in um so grösserer Menge, je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird. Das lässt vermuten, dass sie aus jenem Hydrazid erst sekundär sich bildet. Der Versuch hat das bestätigt.

Chaulmoograsäure-hydrazid (Smp. 92°) wurde während 5 Stunden auf 160° erhitzt. Es hatte sich dann, wie die Analyse zeigte, quantitativ der Körper vom Smp. 132—133° gebildet.

0,016232 g Subst. gaben 1,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 732 mm)  
 0,007211 g Subst. gaben 12,051 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22,7°; 727 mm) und 0,00789 g H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 77,89 H 12,24 N 9,11%

0,00426 g Subst. und 0,051327 g Campher gaben  $\Delta_t = 5,5^\circ$

Mol.-Gew. Gef. 603.

Ein Chlorhydrat war aus der Verbindung nicht zu erhalten. Weder aus ihrer Lösung in Chloroform, in Benzol, noch in Äther wurde durch trockenes Salzsäuregas ein Niederschlag erzeugt. Kondensationsprodukte mit Aldehyden oder Ketonen (wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Aceton) haben sich in alkoholischer Lösung nicht gebildet.

5 g Substanz wurden in 20 cm<sup>3</sup> warmem 96-proz. Alkohol gelöst, mit 3,5 g Benzaldehyd (in andern Versuchen mit Salicylaldehyd oder Aceton) vermischt und in einem Rundkolben am Rückfluss 3 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen in einer Kältemischung wurde die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Alkohol bis zum konstanten Smp. 132—133° umkrystallisiert. Erhalten 4 g. Die Substanz war mit dem Ausgangsmaterial identisch.

0,01123 g Subst. gaben 0,93 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°; 723 mm)  
 Ausgangsmaterial: N 9,15%  
 Gef.: „ 9,21%

Und ebenso war es unmöglich, mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid oder Chaulmoograsäure-chlorid in benzolischer Lösung eine primäre Aminogruppe nachzuweisen.

2,4 g Substanz wurden in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid (in anderen Versuchen mit Acetylchlorid oder Chaulmoograsäure-chlorid) 2 Stunden am Wasserbade erhitzt, das Benzol im Vakuum entfernt, die Substanz mit Äther gewaschen und aus Alkohol bis zum konstanten Smp. 132—133° umkrystallisiert.

0,009765 g Subst. gaben 0,81 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 719 mm)  
 Ausgangsmaterial: N 9,15%  
 Gef.: „ 9,20%



Ammoniakalische Silbernitratlösung und *Fehling'sche* Lösung wurden weder in der Kälte noch in der Wärme reduziert. Und schliesslich ist auch der Versuch, mit salpetriger Säure eine primäre Aminogruppe nachzuweisen, missglückt.

3 g der Verbindung wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und in die Kälte mit einer konz. wässrigen Natriumnitritlösung (0,7 g Natriumnitrit in 8 cm<sup>3</sup> Wasser) versetzt. Schon nach dem ersten Tropfen Salzsäure von 15% konnte freie salpetrige Säure nachgewiesen werden. Es wurden im ganzen 2 cm<sup>3</sup> Salzsäure zugesetzt und während 12 Stunden einwirken gelassen. Die salpetrige Säure wurde nicht verbraucht. Ein Teil der Lösung (50 cm<sup>3</sup>) wurde nun mit Wasser stark verdünnt, die abgeschiedene Substanz mit 0,5-proz. wässrigem Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und 3 mal aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert. Smp. 132—133°. Sie erwies sich auch durch Analyse als mit dem Ausgangsmaterial identisch.

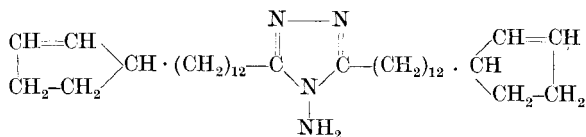
0,011115 g Subst. gaben 0,96 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 723 mm)  
 Ausgangsmaterial: N 9,15%  
 Gef.: „ 9,24%

Der zweite Teil der Lösung (50 cm<sup>3</sup>) wurde während einer Stunde auf 70° erwärmt. Sie enthielt dann immer noch freie salpetrige Säure, wurde nach dem Abkühlen mit Wasser (250 cm<sup>3</sup>) verdünnt und die ausgefällte Substanz wie oben aufgearbeitet. Sie erwies sich ebenfalls (Schmelzpunkt, Analyse) als mit dem Ausgangsmaterial identisch.

0,01352 g Subst. gaben 1,15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 725 mm)  
 Ausgangsmaterial: N 9,15%  
 Gef.: „ 9,17%

Die reine zurückgewonnene Menge betrug 2,2 g.

Und doch lässt das Studium der einschlägigen Literatur es als wahrscheinlich erscheinen, dass wir im Körper vom Smp. 132—133° das *3,5-Di-homohydnocarpyl-4-amino-1,2,4-triazol*,



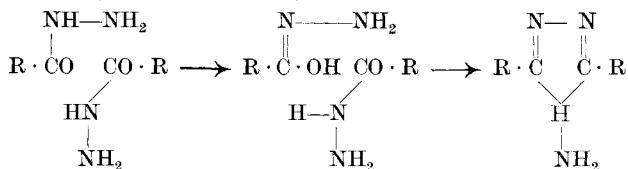
vor uns haben. Die gefundenen Analysenzahlen stimmen allerdings nicht besonders gut auf diese Formel.

Ber. C	78,19	H	11,68	N	10,13%	Mol.-Gew.	552
Gef. „	77,89	„	12,24	„	9,11%	„	585
„	77,65	„	11,98	„	9,15%		

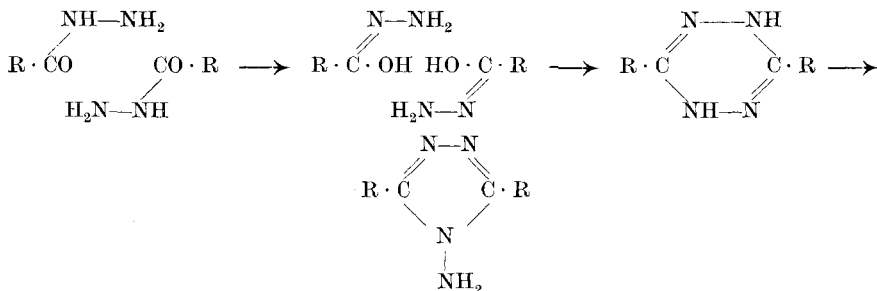
Aber die Abweichungen stimmen nach Richtung und Grösse auffallend mit jenen überein, welche *Curtius*<sup>1)</sup> beim entsprechenden Amino-triazol der Laurinsäure (wenigstens bei einer bestimmten Darstellungsmethode) gefunden hat. Auch dort zu wenig Kohlenstoff, etwas zu viel Wasserstoff und ca. 1% zu wenig Stickstoff.

<sup>1)</sup> *Th. Curtius* und *C. Schätzlein*, *J. pr.* [2] **89**, 514 (1914).

Am eindringlichsten für ein Amino-triazol spricht die Tatsache, dass beim Erhitzen der prim. Säurehydrazide offenbar ganz allgemein<sup>1)</sup> Amino-triazol-Körper sich bilden<sup>2)</sup>, sei es nach der Gleichung:



oder vielleicht auch nach primärer Bildung eines Isodihydro-tetrazinringes und erst sekundärer Ringverengerung:



Allerdings ist ihre Bildung bei der Darstellung der primäre Hydrazide (aus Ester und überschüssigem Hydrazin) nur einmal beobachtet worden (beim Isovaleriansäure-hydrazid von *Stolle*<sup>3)</sup> <sup>4)</sup>, und meist ist zudem für die Überführung der reinen Hydrazide eine wesentlich höhere als die von uns innegehaltene Temperatur erforderlich. Vergl. z. B. *Pellizzari*<sup>1)</sup> (180° beim Acethydrazid); *Stollé*<sup>5)</sup> (8 Stunden auf 180° beim Buttersäure-hydrazid); derselbe<sup>6)</sup> (270° beim Isobuttersäure-hydrazid); derselbe<sup>7)</sup> (24 Stunden auf 160° beim Laurinsäure-hydrazid).

<sup>1)</sup> *R. Stollé*, Ch. Z. **1898**, 1049 (Benzhydrazid); J. pr. [2] **68**, 466 (1903); **69**, (1904), und zwar S. 155 Benzhydrazid, 483 Isovaleriansäure-hydrazid, 488 Buttersäure-hydrazid, 498 Isobuttersäure-hydrazid, 505 Laurinsäurehydrazid; *R. Stollé* und *W. Kind*, J. pr. [2] **70**, 423 (1904) (Benzhydrazid); *G. Pellizzari*, Rend. (V) **8**, 827 (1899); C. **1899**, I, 1240; G. **39**, I, 520, 535 (1909); **41**, II, 28 (1911) (Acethydrazid); *A. Hantzsch* und *O. Silberrad*, B. **33**, 58 (1900) (Ameisensäure-hydrazid); *O. Silberrad*, Soc. **78**, 1185 (1900) (Acethydrazid, Benzhydrazid); *H. Hille*, „Über das primäre und sekundäre sym. Hydrazid der Propionsäure und Valeriansäure“, Diss. Heidelberg 1900.

<sup>2)</sup> Wie übrigens, abweichend von den andern sek. symmetrischen Hydraziden, auch Di-formhydrazid und Di-acethydrazid (*Pellizzari*<sup>1)</sup>; *Stollé*<sup>8)</sup>).

<sup>3)</sup> *R. Stollé* und *H. Hille*, J. pr. [2] **69**, 483 (1904).

<sup>4)</sup> Offensichtlich entsteht es aber auch bei der Darstellung des primären Hydrazides der Laurinsäure; denn anders als durch seine Gegenwart schon im Ausgangsmaterial ist dessen Auftreten bei der Darstellung des Acetessigester-laurinsäure-hydrazids (*Curtius*<sup>9a)</sup>) wohl nicht zu erklären.

<sup>5)</sup> *R. Stollé* und *G. Zinsser*, J. pr. [2] **69**, 488 (1904).

<sup>6)</sup> *R. Stollé* und *L. Gutmann*, J. pr. [2] **69**, 498 (1904).

<sup>7)</sup> *Th. Curtius* und *C. Schätzlein*, J. pr. [2] **89**, 510 (1914); a) 514.

<sup>8)</sup> *R. Stollé*, J. pr. [2] **68**, 139, 465 (1903).

Ferner hat sich nun aber gezeigt, dass alle diese Aminotriazol-Körper ein ganz eigenartiges chemisches Verhalten zeigen, welches häufig die Gegenwart einer primären Aminogruppe nicht vermuten lassen würde, und welches auch tatsächlich der Grund war, warum die wahre Natur der sogenannten Isodihydro-tetrazine (sym.-Dihydro-tetrazine) so lange nicht erkannt worden ist<sup>1)</sup>.

Besonders eingehend haben sich mit den Eigenschaften von am Stickstoffatom heterocyclischer Verbindungen hängenden Aminogruppen beschäftigt *Franzen*<sup>2)</sup> und *Bülow*<sup>3)</sup>. Nach ihnen zeichnen sich diese N-Aminogruppen heterocyclischer 5-Ringe vor allem dadurch aus, dass sie trotz der primären Aminogruppe nicht deutlich basisch reagieren, daher keine stabilen Salze liefern, dass die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe viel geringer ist als die eines primären C-Amines oder eines gewöhnlichen sekundären Hydrazins, und dass sie mit salpetriger Säure nicht diazotiert werden wie diese, sondern unter Abspaltung von Stickoxydul in die entaminierten cyclischen Grundkörper übergehen. Besonders ausgeprägt gilt alles dies für C,C-disubstituierte N-Aminotriazole. So reagieren sie nur sehr schwer, nach vielstündigem Kochen in absolut alkoholischer Lösung, mit aromatischen Aldehyden (C,C-Dibenzyl-N-aminotriazol reagiert überhaupt nicht mit Benzaldehyd<sup>4)</sup>), während Ketone und aliphatische Aldehyde meist gar nicht in Reaktion zu bringen sind. Sie lassen sich nicht zu Tetrazonen oxydieren, sie werden von salpetriger Säure nur schwer (Chlorhydrat in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit längere Zeit unter Salzsäurezusatz gekocht) angegriffen, addieren erst nach längerem Kochen Äthyljodid und Phenylsenföhl und reduzieren auch beim Kochen weder *Fehling's*che Lösung noch ammoniakalische Silbernitratlösung. Mit Essigsäure-anhydrid liefern sie Monoacetylverbindungen.

Weitere modifizierte Versuche müssen den exakten Nachweis erbringen, dass wir wirklich in unserer Verbindung den vermuteten Amino-triazol-Körper vor uns haben. Es wäre wohl möglich, dass die sperrigen und schweren Homohydnocarpylreste die Reaktionsfähigkeit der N-Aminogruppe noch weiter zurückgedrängt haben, als bei den oben erwähnten Verbindungen.

Nach Di-chaulmoograsäure-hydrazid, 2,5-Di-homohydnocarpyl-furo-3,4-diazol oder 2,5-Di-homohydnocarpyl-pyrro-3,4-diazol, deren Ana-

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. die Anmerkung in der Arbeit von *Pinner*<sup>5)</sup>; erst *Bülow*<sup>6)</sup> hat sie als Aminotriazole entlarvt.

<sup>2)</sup> *H. Franzen*, J. pr. [2] **73**, 547 (1906); *H. Franzen* und *R. Scheuermann*, J. pr. [2] **77**, 193 (1908); *H. Franzen* und *F. Krafft*, J. pr. [2] **84**, 125 (1911).

<sup>3)</sup> *C. Bülow* und *E. Klemann*, B. **40**, 4749 (1907); *C. Bülow* und *F. Weber*, B. **42**, 2715 (1909).

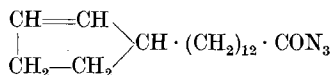
<sup>4)</sup> *H. Franzen* und *F. Krafft*, J. pr. [2] **84**, 125 (1911).

<sup>5)</sup> *A. Pinner*, B. **30**, 1875, Anm. 2 (1897).

<sup>6)</sup> *C. Bülow*, B. **39**, 2618, 4106 (1906); **42**, 1990 (1909).

loga beim Erhitzen primärer Hydrazide neben dem Amino-triazol entstehen<sup>1)</sup>, haben wir nicht geforscht; sie sind im Rohprodukt jedenfalls nur in geringen Mengen enthalten.

*Chaulmoograsäure-azid.*



Die besten Resultate erhielten wir nach der von *Curtius*<sup>2)</sup> zur Darstellung des Palmitinsäure-azids vorgeschlagenen Methode mit salpetriger Säure.

12,2 g reines Chaulmoograsäure-hydrazid werden in 200 cm<sup>3</sup> 90-proz. Alkohol gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung versetzt man mit 2,6 g Natriumnitrit, die in wenig Wasser gelöst enthalten sind und fügt tropfenweise unter Umrühren 5—6 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu, bis Kaliumjodidstärkepapier überschüssige salpetrige Säure anzeigt. Nach Zugabe von 800 cm<sup>3</sup> Eiswasser fällt das gebildete Azid, eine weisse feste Substanz, vollständig aus. Es wird nach einigem Stehen (½ Stunde) in der Kälte abgesaugt, mit Eiswasser, kalter 0,2-proz. Natriumcarbonatlösung, und zum Schluss noch einmal mit Eiswasser gewaschen, in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat oder Calciumchlorid getrocknet. Man muss das auf der Nutsche gesammelte Azid sofort in Äther aufnehmen, da es sich sehr bald unter Stickstoffabgabe zersetzt.

Eine genaue Analyse des Säureazids lässt sich daher nicht ausführen.

0,017967 g Subst. gaben 1,63 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°; 722 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 13,67%

Gef. „ 10,00%

Weder Erhitzen noch Schlag bringen das Azid zum Verpuffen. Wir haben seine Säureazidnatur durch direkte Überführung der in Äther gelösten Verbindung in das Urethan bezw. in den zugehörigen Harnstoff bewiesen (vergl. weiter unten).

Wie schon erwähnt, zerfällt das trockene Azid beim Stehen unter Stickstoffabgabe. Es verflüssigt sich hierbei zunächst, wird dann aber nach einiger Zeit wieder fest.

Ein kleines Volumen einer ätherischen Lösung des Azids, welches zwei Tage über wasserfreiem Äther getrocknet worden war, wurde in einem Vakuumexsikkator neben Phosphorpentoxyd vom Äther befreit. Der feste Rückstand (Azid) wurde nach einiger Zeit (1—2 Stunden) unter Gasentwicklung (wahrscheinlich Stickstoff) flüssig, nach weiteren 2—3 Tagen aber wieder fest und schmolz dann bei 42°. Die Analyse ergab, dass das Säureazid dabei über 50% seines Stickstoffes verloren hatte.

0,007888 g Subst. gaben 0,34 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 724 mm)

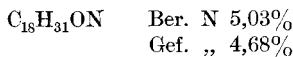
Gef. N 4,68%

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. *Stollé*<sup>3)</sup> beim Benzhydrazid.

<sup>2)</sup> *Th. Curtius* und *F. H. Dellschaft*, J. pr. [2] **64**, 435 (1901).

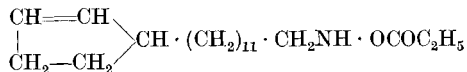
<sup>3)</sup> *R. Stollé* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **68**, 466, 467 (1903); **69**, 154, 155 (1904).

Nach der Entstehungsweise und nach dem Stickstoffwert der Substanz lässt sich schliessen, dass dabei Homohydnocarpyl-isocyanat entstanden ist.



Die kleine Menge der zur Verfügung stehenden Substanz verbietet eine nähere Untersuchung.

*Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester.*

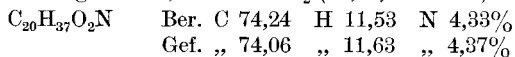


Die während 14 Stunden über Calciumchlorid getrocknete ätherische Lösung des Azids wird filtriert und in einem Rundkolben mit überschüssigem, absolutem Alkohol versetzt. Der Äther wird abdestilliert und die alkoholische Lösung des Azids eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Alsdann wird ein Teil des Alkohols (etwa ein Drittel) abdestilliert und die zurückbleibende alkoholische Lösung nach dem Abkühlen mit kaltem Wasser so lange verdünnt, als sich der Alkohol noch trübt. Zur völligen Abscheidung des Urethans kühlt man gut ab, sammelt die ausgeschiedene Substanz auf der Nutsche und krystallisiert sie aus 80-proz. Alkohol um, bis zum konstanten Schmelzpunkt von 48,5°. (Ausbeute ca. 50%, auf Hydrazid als Ausgangsmaterial bezogen).

Das Urethan ist eine weisse, mikrokrystallinische Substanz, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. Mit konz. Salzsäure im Einschlussrohr erhitzt, gibt sie das entsprechende Amin.

0,01009 g Subst. gaben 0,41 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 710 mm)

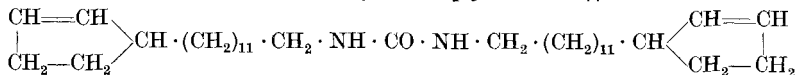
0,00753 g Subst. gaben 11,963 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22,3°, 727 mm) und 0,007826 g H<sub>2</sub>O



Bestimmung des Drehungsvermögens (in Chloroform):

0,7114 g Subst. in 25 cm<sup>3</sup> Lösung.  $l = 1 \text{ dm } \alpha_D^{23} = +1,355^\circ; [\alpha]_D^{22} = +47,62$

*Sym.-Homohydnocarpyl-harnstoff.*



Die ätherische Lösung des Azids lässt man tropfenweise in ein grosses Becherglas voll kochenden Wassers fallen. Der Äther verdampft und hinterlässt das Azid als Ölschicht, welche sich bald unter lebhafter Stickstoff- und Kohlendioxydentwicklung in den festen Harnstoff verwandelt. Wenn die Gasentwicklung aufhört, wird die feste Masse abgenutscht, in 96-proz. Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Smp. 113,5°. (Ausbeute etwas mehr als 50%, berechnet auf Hydrazid).

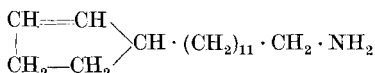
Der Harnstoff ist eine weisse, mikrokristallinische Substanz, leicht löslich in Chloroform, schwerer in heissem 96-proz. Alkohol, unlöslich in Äther.

0,010677 g Subst. gaben 0,53 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>o</sup>; 725 mm)  
 0,005628 g Subst. gaben 9,613 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22,2<sup>o</sup>; 725 mm)  
 und 0,006241 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 79,47 H 12,20 N 5,30%  
 Gef. „ 79,45 „ 12,41 „ 5,40%

Bestimmung des Drehungsvermögens (in Chloroform):

0,2456 g Subst. in 50 cm<sup>3</sup> Lösung.  $l = 1 \text{ dm } \alpha_D^{22} = +0,270^{\circ}$ ; somit  $[\alpha]_D^{22} = +54,96$ .

*Homohydnocarpylamin.*



a) Aus Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester mit Salzsäure (nach *Curtius*)<sup>1)</sup>.

2 g Urethan wurden mit 20 g 35-proz. Salzsäure im Einschlussrohr 8 Stunden lang auf 100<sup>o</sup> erhitzt. Der Rohrinhalt (eine braune Masse) wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, das so freigesetzte Amin in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Nacht mit Kali getrocknet, alsdann filtriert und das Amin vom Äther befreit. Es ist eine hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche im Hochvakuum, wenn auch wahrscheinlich nicht ohne Zersetzung (starkes Schäumen) destillierbar ist und welche an der Luft leicht ins Carbinat übergeht. Sie bildet ein Chlorhydrat, ein Pikrat und ein Platinchloriddoppelsalz. Erhalten 0,45 g (Ausbeute 26%). Die Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und bildet im Kühler und in der Vorlage eine voluminöse, rein weisse Emulsion.

Neben dem Amin bildet sich noch eine braune, ätherunlösliche, halbflüssige Substanz. Versuche, dieselbe durch Umkrystallisieren oder Destillieren zu reinigen, blieben erfolglos. Sie wurde durch erneutes Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr nicht weiter verändert.

Bei einem zweiten Versuch wurden drei Produkte beobachtet, von welchen zwei aus der alkalisch-wässrigen Lösung in den Äther gingen, die dritte aber unlöslich zurückblieb. Die beiden in Äther löslichen Substanzen konnten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung getrennt werden; denn nur das Amin fiel hiebei als unlösliches Chlorhydrat aus. Die zweite ätherlösliche Substanz färbte die Lösung tiefrot. Sie wurde vom Aminchlorhydrat durch Filtration getrennt, vom Äther befreit, aus Alkohol umkrystallisiert und analysiert. Sie besass keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei ca. 90—120<sup>o</sup>.

0,020955 g Subst. gaben 0,282 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>o</sup>; 728 mm)  
 Gef. N 1,48%  
 und nach erneuter Krystallisation:  
 0,013917 g Subst. gaben 0,20 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17<sup>o</sup>; 713 mm)  
 Gef. N 1,55%

Da wir dieses Produkt nur einmal und nur in kleinen Mengen bekommen hatten, haben wir es nicht näher untersucht.

<sup>1)</sup> *Th. Curtius* und *F. H. Dellschaft*, *J. pr.* [2] **64**, 435 (1901).

b) Aus sym.-Homohydnocarpyl-harnstoff und Calciumhydroxyd (nach *Turpin-Jeffreys*)<sup>1)</sup>.

10 Teile Harnstoff wurden mit 40 Teilen frisch bereitetem Calciumhydroxyd (aus 70 Teilen Calciumoxyd und 30 Teilen Wasser) gut durchgemischt und die so bereitete Mischung aus einer Glasretorte destilliert. Das dabei übergehende Homohydnocarpylamin wurde in gekühlter, verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung des Aminchlorhydrates mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute ca. 40%.

Zur Charakterisierung des Homohydnocarpylamins wurden folgende Verbindungen dargestellt:

#### *Chlorhydrat.*

In die trockene Lösung des Amins in Äther oder Petroläther leitet man Salzsäure bis zur Sättigung des Lösungsmittels, filtriert das ausgeschiedene salzsaure Salz, löst es in wenig warmem Wasser auf und lässt es auskrystallisieren.

Es sind weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln. Das Produkt zersetzt sich bei etwa 160° ohne zu schmelzen.

Das Chlorhydrat ist in Wasser löslich, ebenso in Alkohol. Beim Eindampfen einer salzsauren oder wässrigen Lösung wird es leicht unter Braunfärbung zersetzt, wobei die Löslichkeit in Wasser aufgehoben wird. Das erklärt uns die kleine Ausbeute bei der Darstellung des Amins aus dem Urethan mit Salzsäure.

0,016395 g Subst. gaben 0,64 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 729 mm)

0,1631 g Subst. gaben 0,0802 g AgCl

C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>NCl Ber. N 4,86 Cl 12,33%

Gef. 4,21 „ 12,16%

Da das Produkt weniger Stickstoff enthält als berechnet, wurde wiederholt umkrystallisiert und analysiert. Der Fehler liegt wahrscheinlich an der Analyse, denn die Substanz konnte nie vollständig verbrannt werden<sup>2)</sup>.

0,009208 g Subst. gaben 0,36 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 728 mm)

0,1585 g Subst. gaben 0,784 g AgCl

C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>NCl Ber. N 4,86 Cl 12,33%

Gef. „ 4,31 „ 12,24%

Bestimmung des Drehungsvermögens (in absolutem Alkohol)

0,8758 g Subst. in 25 cm<sup>3</sup> Lösung.  $l = 1 \text{ dm } d_D^{22} = +1,923^{\circ}$ ; somit  $[\alpha]_D^{22} = +54,90^{\circ}$ .

#### *Pikrat.*

Nach *Curtius*<sup>3)</sup>.

Die alkoholische Lösung des Homohydnocarpylamins wird mit einem kleinen Überschuss einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure neutralisiert. Das Pikrat scheidet

<sup>1)</sup> *G.-S. Turpin*, B. **21**, 2486 (1888); *E. Jeffreys*, Am. **22**, 14 (1899).

<sup>2)</sup> Ähnlichen Schwierigkeiten begegneten wir anfänglich beim Pentadecylaminchlorhydrat, über dessen Gewinnung aus Palmitinsäurechlorid wir in Kürze berichten werden.

<sup>3)</sup> *Th. Curtius* und *H. Clemm*, J. pr. [2] **62**, 208 (1900).

sich sofort als krystallinische Substanz aus. Dis alkoholische Lösung wird stark gekühlt, um eine vollständigere Ausscheidung des Salzes zu erreichen, das Pikrat auf der Nutsche gesammelt und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Pikrinsäure mehr enthält.

Das Pikrat ist eine gelbe, krystallinische Substanz, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und unlöslich in Wasser. Smp. 112°.

0,008102 g Subst. gaben 0,85 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 726 mm)

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 11,65%

Gef. „ 11,55%

*Platinchlorid-Doppelsalz des salzsauren Homohydnocarpylamins.*

In die 5-proz. wässrige Lösung des Homohydnocarpylamchlorhydrats wird eine 2,5-proz. Platinchloridlösung so lange unter Umrühren eingetropft, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das Doppelsalz wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen.

Das Chloroplatinat ist eine ziegelrote, mikrokrystalline Substanz, schwer löslich in heissem 96-proz. Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

0,1334 g Subst. gaben 0,0282 g Pt.

C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt Ber. Pt 20,93%

Gef. „ 21,14%

**B. Abbau der Chaulmoograsäure nach der vereinfachten Curtius'schen Methode.**

*Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester.*

32 g ( $\frac{1}{12}$  Mol.) Chaulmoograsäure-chlorid (erhalten mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid) wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und die Lösung mit 10 g ( $\frac{1}{7}$  Mol.) Natriumazid versetzt.

Das Natriumazid wurde frisch dargestellt nach der Vorschrift von *Thiele*<sup>1)</sup>.

50 g Hydrazinhydrat und 375 cm<sup>3</sup> 4-n. Natriummethylat (375 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 34,6 g Natrium) wurden mit 175,5 g Amylnitrit (*Thiele* verwendet Äthylnitrit) und 500 cm<sup>3</sup> absolutem Äther erst in Eis, dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das nach 24 Stunden ausgeschiedene Natriumazid wird erst mit einem Gemisch von Methylalkohol und Äther, dann mit Äther gewaschen.

Nach etwa 5 Minuten erwärmte sich das Gemisch von selbst und es fand Gasentwicklung statt. Das unter Feuchtigkeitsabschluss über Nacht gestandene Reaktionsgemisch wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stunde am Wasserbad zum Sieden des Äthers erhitzt, dann 170 cm<sup>3</sup> absoluter Äthylalkohol zugesetzt, der Äther abdestilliert und die alkoholische Lösung  $3\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurden 70 cm<sup>3</sup> Alkohol wegdestilliert, die zurückbleibende Lösung abgekühlt und mit 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser verdünnt. Die ausgeschiedene, schwach braun gefärbte Substanz wurde auf der Nutsche gesammelt, mit Wasser gewaschen und in 300 cm<sup>3</sup> heissem 96-proz. Alkohol mit Tierkohle entfärbt. Die aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällte Rohsubstanz hatte

<sup>1)</sup> *J. Thiele*, B. **41**, 2681 (1908).



dann einen Schmelzpunkt von 38°. Sie wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert, wobei zwei Substanzen erhalten wurden, und zwar 31,0 g (89,8%) Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester vom Smp. 48,5° und 2 g (8,2%) Homohydnocarpyl-harnstoff vom Smp. 113,5°.

Die beiden Substanzen konnten sehr gut getrennt werden, da das Urethan in Alkohol sehr leicht, der Harnstoff nur sehr schwer löslich ist. Die Bildung des Harnstoffes ist offenbar einem geringen Wassergehalt des Alkohols zuzuschreiben.

Urethan und Harnstoff sind mit den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Substanzen identisch, wie die Analyse und die Untersuchung ihrer Eigenschaften lehrten.

Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester.

0,017692 g Subst. gaben 0,72 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°; 726 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 4,33%

Gef. „ 4,47%

Homohydnocarpyl-harnstoff.

0,010762 g Subst. gaben 0,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°; 727 mm)

C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 5,30%

Gef. „ 5,10%

Auch mit gewöhnlichem wasserhaltigem Äther liess sich der Versuch ausführen, ergab aber natürlich entsprechend mehr Harnstoff. So konnten wir aus 10 g Chaulmoograsäure-chlorid und 5 g Natriumazid, welche 6 Stunden mit 50 cm<sup>3</sup> wasserhaltigem Äther erhitzt, dann mit 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol versetzt und nach dem Abdestillieren des Äthers noch weitere 4 Stunden mit dem Alkohol verkocht wurden, 5,0 g Urethan und 3,7 g Harnstoff gewinnen. Gesamtausbeute 87%.

In einem dritten Experiment wurde schliesslich versucht, die für den Umsatz benötigte Zeit möglichst abzukürzen. Dabei hat sich gezeigt, dass dreistündiges Erhitzen der ätherischen Lösung von Chlorid und Natriumazid und ein weiteres einstündiges Verkochen mit Alkohol die Ausbeute nicht merklich beeinflusst (Ausbeute an Urethan 84—87%, wenn wasserhaltiger Äther, 89—91%, wenn absoluter Äther verwendet wurde). Somit würden also 4—4½ Stunden genügen, um aus dem Chaulmoograsäure-chlorid den entsprechenden Carbaminsäure-äthylester zu gewinnen.

Einfacher und vorteilhafter ist es aber, das Chaulmoograsäureazid in den Homohydnocarpyl-harnstoff überzuführen, weil statt absolutem Alkohol Wasser Verwendung finden kann, und weil zudem nur eine Substanz erhalten wird.

*Homohydnocarpyl-harnstoff.*

5 g Chaulmoograsäure-chlorid (erhalten aus Chaulmoograsäure mit Thionylechlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid) in 50 cm<sup>3</sup> trockenem Äther wurden mit 5 g Natriumazid 3 Tage stehen gelassen

und nach dieser Zeit noch 8 Stunden lang zum Sieden des Äthers erhitzt. Darauf wurden 100 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, der Äther abdestilliert und der Rückstand ½ Stunde lang gekocht<sup>1)</sup>. Nach dem Abkühlen wurde der hellbraune Niederschlag abfiltriert und mit Wasser verrieben, gewaschen und getrocknet. Die so gewonnene Rohsubstanz hatte einen Schmelzpunkt von 105<sup>0</sup>. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte sie schon einen konstanten Smp. 113,5<sup>0</sup>.

Die Substanz ist, wie die Analyse und Überführbarkeit ins Amin zeigen, mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Harnstoff identisch.

0,016887 g Subst. gaben 0,795 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20<sup>0</sup>; 725 mm)

C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 5,30%  
Gef. „ 5,13%

Auch beim Harnstoff wurde mit Erfolg versucht, die Reaktionszeit zu verkürzen und käuflichen Äther zu verwenden.

5 g Säurechlorid in 50 cm<sup>3</sup> käuflichem Äther wurden mit 5 g Natriumazid 3 Stunden am Wasserbade zum Sieden des Äthers erhitzt und dann mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Der Äther wurde dann abdestilliert, die zurückbleibende Mischung 20 Minuten gekocht und im übrigen ebenso aufgearbeitet wie im vorigen Versuch. Gewonnen 4,5 g analysenreiner Harnstoff vom Smp. 113,5<sup>0</sup> (Ausbeute 92% der Theorie).

0,010907 g Subst. gaben 0,535 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>0</sup>; 710 mm)

C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 5,30%  
Gef. „ 5,27%

Zwei weitere nach dieser Vorschrift ausgeführte Versuche gaben sogar Harnstoffausbeuten von 96% der Theorie.

Und doch ist es uns später, nachdem wir genötigt waren, eine neue Portion Natriumazid herzustellen, lange Zeit nicht mehr gelungen, Urethan oder Harnstoff nach dieser Methode auch nur in kleinen Mengen zu isolieren. Es zeigte sich hier die ganz eigenartige Tatsache, dass nicht jedes Natriumazid für den Umsatz geeignet ist, dass die Gegenwart oder Abwesenheit irgend einer bisher leider noch nicht ausfindig gemachten Beimengung für das Gelingen der Reaktion verantwortlich ist.

Die Oberflächenbeschaffenheit oder Teilchengröße des Natriumazids, welche ja im übrigen bei dieser in einem heterogen System verlaufenden Reaktion sicherlich für die Reaktions-Geschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist, konnte hier nicht in Frage kommen, da das neue Azid nach genau derselben Methode gewonnen worden war und geringe Schwankungen im Teilchendurchmesser doch höchstens quantitative Unterschiede hätte zeitigen können.

<sup>1)</sup> Verpuffen des Azids oder auch nur stürmische Zersetzung konnte unter solchen Verhältnissen nie beobachtet werden. (Wohl aber, wenn das Säurechlorid ohne Lösungsmittel mit festem Natriumazid zusammengebracht wurde.) Das Verkochen wurde aber trotzdem immer mit der nötigen Vorsicht ausgeführt.

Über die Notwendigkeit, ein Azid bestimmter Herkunft zu verwenden, hatten wir bisher in der Literatur keinen Hinweis finden können. Vor kurzem hat nun aber auch *Curtius*<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass es für die Darstellung des Sulfuryl-azids, für dessen Bildung er übrigens schon früher<sup>2)</sup> luftfeuchtes Natriumazid als erforderlich gefunden hatte, notwendig sei, technisches, nicht umkrystallisiertes Salz zu verwenden, da sich reines Azid mit Chloriden allgemein nur schlecht umsetze. Eine weitere Begründung fehlt. *Jones*<sup>3)</sup> andererseits (und auch *Curtius*<sup>4)</sup> in andern Fällen) verwendet mit Erfolg besonders von ihm gereinigtes Natriumazid des Handels. Wir dürfen hier vielleicht darauf aufmerksam machen, dass wir dieselben oben geschilderten Schwierigkeiten manchmal auch bei der Darstellung des Benzazids aus Benzoylchlorid angetroffen haben und dass wir damit beschäftigt sind, die Ursache des Misslingens der Reaktion aufzuklären. Möglicherweise, dass die allerdings selten in der Liteartur registrierten Misserfolge bei Anwendung der Reaktion, oder wenigstens die manchmal als sehr lang befundenen Umsatz-Zeiten oder schlechten Ausbeuten<sup>5)</sup> z. T. auf der Verwendung ungeeigneten Natriumazids beruhen.

Wir suchten anfänglich die Ursache für das Misslingen auch im Säurechlorid, haben dessen Darstellung (mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid) in allen möglichen Richtungen variiert, haben den Wassergehalt des Äthers systematisch verändert, die Kochdauer mit Äther und mit Alkohol (bezw. Wasser) in weiten Grenzen schwanken lassen, den Äther selbst durch höher siedende, inerte Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol, Isoamyläther (gereinigt), Tetralin ersetzt, immer erhielten wir an Stelle der gewünschten Verbindungen die unten kurz charakterisierten, in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärten Produkte.

Das Natriumazid hatten wir wieder nach *Thiele* dargestellt. Es hatte zwar schon zwei Monate gestanden, roch vielleicht etwas schwächer nach Amylnitrit und stärker nach Hydrazin als das erstmalig gewonnene Produkt, unterschied sich aber sonst nicht von diesem. Wir vermuteten, dass vielleicht dem zweiten Azid doch irgend eine Verunreinigung fehlte, welche das früher gewonnene enthalten hatte und welche für den Eintritt der Reaktion mit Chaulmoograsäure-chlorid verantwortlich sei. Wir setzten daher verschiedenen Ansätzen je etwas Amylnitrit, Natriummethylat, Hydrazinhydrat, Natronlauge, Ammoniak zu;

<sup>1)</sup> *Th. Curtius* und Mitarbeiter, B. **60**, 1717 (1927).

<sup>2)</sup> *Th. Curtius* und Mitarbeiter, B. **55**, 1576 (1922); vergl. auch *K. F. Schmidt*, B. **58**, 2411 Anm. (1925).

<sup>3)</sup> *L. W. Jones* und *F. J. Phillip*, Am. Soc. **49**, 2528 (1927).

<sup>4)</sup> *Th. Curtius* und *G. Erhardt*, B. **55**, 1565 (1922).

<sup>5)</sup> Vergl. z. B. *Slotta*<sup>6)</sup>, der die guten Ausbeuten *Schroeter*'s<sup>7)</sup> an Methylisocyanat nicht zu reproduzieren vermocht hat.

<sup>6)</sup> *K. H. Slotta* und *L. Lorenz*, B. **58**, 1320 (1925).

<sup>7)</sup> *G. Schroeter*, B. **42**, 3357 (1908).

aber ein reproduzierbarer Erfolg blieb aus. Auch käufliches reines Natriumazid (*Raschig*) zeigte keine besseren Resultate. Erst nachdem wir schliesslich noch eine dritte Portion Natriumazid, auch diesmal wieder nach *Thiele*, hergestellt hatten, und mit diesem frisch bereiteten Azid die Versuche ansetzten gelang es uns, in vier aufeinander folgenden Versuchen jedesmal den gewünschten Harnstoff in 90—97% Ausbeute zu isolieren. Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Analyse und Überführbarkeit ins Amin bewiesen seine Identität.

Und nun noch eine kurze Charakteristik der in den oben geschilderten Versuchen erhaltenen Substanzen.

An Stelle des Urethans schied sich immer eine halbflüssige, dunkelbraune Masse ab, welche in Alkohol und Chloroform leicht, in Äther schwerer löslich war. Sie konnte nicht zum Erstarren gebracht und mit Tierkohle nicht entfärbt werden, war im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar und wurde daher nicht weiter untersucht.

An Stelle des Harnstoffes erhielten wir einen Körper, der in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert bei 110° schmolz. Er wurde in einer Ausbeute von 80% der Einwaage erhalten. Er ist weiss, krystallin, im Gegensatz zum Harnstoff leicht löslich in Alkohol, löst sich auch in Chloroform, schwerer in Äther. Mit Salzsäure oder Calciumhydroxyd erhitzt, liefert er kein Amin.

0,003957 g Subst. gaben 0,011278 g CO<sub>2</sub> und 0,004022 g H<sub>2</sub>O

0,013337 g Subst. gaben 0,535 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°; 729 mm)

Gef. C 77,78 H 11,32 N 4,41%

Wiederholt umkrystallisiert:

0,006385 g Subst. gaben 10,644 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,2°; 730 mm) und 0,006562 g H<sub>2</sub>O

0,01242 g Subst. gaben 0,492 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 730 mm)

Gef. C 77,63 H 11,50 N 4,34%

Bestimmung des Molekulargewichtes:

0,00405 g Subst. in 0,05447 g Campher.  $\Delta_t = 5,5^{\circ}$

0,005235 g Subst. in 0,04489 g Campher.  $\Delta_t = 8,0^{\circ}$

Gef. Mol.-Gewicht: 540; 583.

Bestimmung des Drehungsvermögens (in Chloroform):

0,1492 g in 50 cm<sup>3</sup> Lösung.  $l = 1 \text{ dm } \alpha_D^{25} = +0,130^{\circ}$ ; somit  $[\alpha]_D^{25} = +43,56^{\circ}$ .

Die Elementaranalyse lässt keine einfache Bruttoformel für die Verbindung finden. Einem Stickstoffwerte von 5,0% dagegen würde genau die Verbindung C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> entsprechen, deren Mol.-Gewicht (556) auch mit dem gefundenen Wert übereinstimmen würde.

Wurde für den Umsatz an Stelle des Äthers Toluol oder Xylol benützt, so sank die Ausbeute an diesem Körper mit zunehmendem Siedepunkt des Lösungsmittels, während die Lösung und die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Substanz stark braun gefärbt ist. Aus den Lösungen in Amyläther oder Tetralin konnten wir überhaupt keine Substanz vom Smp. 110° mehr isolieren.

### C. Versuche, die Chaulmoograsäure nach der von Weerman<sup>1)</sup> und von Rinkes<sup>2)</sup> abgeänderten Hofmann'schen Methode abzubauen.

Erster Versuch: 10 g analysenreines Chaulmoograsäure-amid<sup>3)</sup> vom Smp. 104° wurden in 200 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, in der Kältemischung auf 0° abgekühlt und

<sup>1)</sup> R. A. Weerman, R. **37**, 1 (1918).

<sup>2)</sup> I. J. Rinkes, R. **45**, 819 (1926).

<sup>3)</sup> Aus Chaulmoograsäure-chlorid und wässrigem Ammoniak (20%) nach Power<sup>4)</sup> Als Nebenprodukt entsteht reichlich Ammoniumchaulmoograt, welches dem Amid sehr ähnlich ist (Smp. 110°) und durch Aufnehmen des Amids in Petroläther, in welchem das Ammoniumsalz unlöslich ist, abgetrennt werden muss (Extraktionsapparat).

<sup>4)</sup> F. B. Power und F. H. Gornall, Soc. **85**, 855 (1904).

in diese Lösung die berechnete Menge (53 cm<sup>3</sup>) eiskalten Natriumhypochlorits (von der Stärke: 1 Mol. Natriumhypochlorit und 1 Mol. Natronlauge in 1290 cm<sup>3</sup> Wasser) langsam eingerührt. Nach etwa 12 Stunden (bei 4—5°) war die Reaktion auf Kaliumjodidstärkepapier sehr schwach geworden. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser auf 780 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, wobei sich eine feste Substanz ausschied. Dieselbe wurde abgentscht, mit Wasser gut gewaschen und zum Schluss aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Smp. 104°. Die Analyse zeigte, dass das Produkt unverändertes Amid war. Erhalten 4,6 g.

0,013623 g Subst. gaben 0,66 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 725 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>ON Ber. N 5,03%

Gef. „ 5,25%

Die mit Wasser verdünnte, vom Amid befreite Lösung wurde mehrmals (15 mal mit je 60 cm<sup>3</sup>) Äther ausgeschüttelt. (Das Methylurethan sollte dabei in den Äther übergehen, da das Äthylurethan darin gut löslich ist.) Es gingen aber in die Ätherschicht nur Spuren einer Substanz, die in Alkohol sehr schwer, in methylalkoholischer Natronlauge leicht löslich war. Dagegen konnte aus der mit 15-proz. Salzsäure angesäuerten Hypochloritlösung die darin enthaltene Substanz fast quantitativ ausgeäthert werden. Die ätherische Lösung wurde über Nacht mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, dann filtriert und der Äther und der in Äther übergegangene Methylalkohol im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Produkt war eine schwach gelbliche, mikrokrystallinische Substanz, leicht löslich in Aceton, alkoholischer Natronlauge, etwas schwerer in Äther, schwer in Äthylalkohol (1—2 g in 1 Liter 96-proz. heissem Alkohol). Erhalten 4,2 g.

In einem zweiten Versuch wurde die oben genannte Vorschrift beibehalten, nur wurde der ganze Prozess bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Er gab dieselben Resultate.

Ein dritter Versuch wurde in der Wärme (bei 75°) ausgeführt, wobei das Kaliumjodidstärkepapier das Verschwinden des Natriumhypochlorits schon nach 1½ Stunden anzeigte. Auch in diesem Versuch konnte der erwartete Homohydnicarpyl-carbaminsäure-methylester nicht erhalten werden, sondern nur (und zwar in kleiner Ausbeute) der oben genannte Körper, während die Hauptmenge der isolierten Substanz unverändertes Amid war.

Die aus den vorstehenden Versuchen gewonnene Verbindung wurde mehrmals aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und zeigte schon nach zweimaligem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 80°. Die Stickstoffwerte waren aber trotzdem nicht konstant; sie zeigten (Substanz jedesmal getrocknet) folgende Werte: Gef. N 4,67; 5,20; 4,08; 4,64; 4,24%.

Da der Körper aus Alkohol also nicht einheitlich zu erhalten war, wurde er viermal aus Aceton umkrystallisiert. Er zeigte dann einen Smp. 81,5° und wurde nach jeder Krystallisation auf den Stickstoffgehalt untersucht.

0,006680 g Subst. gaben 10,552 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22,3°; 730 mm) und 0,006467 g H<sub>2</sub>O

0,005412 g Subst. gaben 8,621 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (21,8°; 730 mm) und 0,00545 g H<sub>2</sub>O

0,012381 g Subst. gaben 0,475 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 723 mm)

0,011742 g Subst. gaben 0,47 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 721 mm)

0,015650 g Subst. gaben 0,425 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 722 mm)

0,013552 g Subst. gaben 0,54 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 721 mm)

Gef. C 74,52; 74,73 H 11,09; 11,26 N 4,12; 4,30; 4,35; 4,31%

Bestimmung des Molekulargewichtes:

0,004152 g Subst. und 0,056379 g Campher.  $\Delta_t$  4,5°

0,005230 g Subst. und 0,032132 g Campher.  $\Delta_t$  7,5°

Gef. Mol.-Gew.: 841; 868.

Die optische Drehung wurde wegen der kleinen Menge der zur Verfügung stehenden reinen Substanzen nicht bestimmt.

Die Analysen würden eigentlich ganz gut auf das gesuchte Methylurethan passen,

$C_{19}H_{35}O_2N$	Ber. C 73,8	H 11,3	N 4,5 %
	Gef. „ 74,52	„ 11,09	„ 4,35%

nicht aber das (in Campher) gefundene Molekulargewicht (Ber. 309). Auch der Schmelzpunkt der Verbindung liegt, verglichen mit jenem des Äthylurethans (48,5°), zu hoch, und die Löslichkeitseigenschaften stimmen nicht mit jenen eines Methylurethans überein. Die Schwerlöslichkeit in Äthylalkohol teilt sie zwar mit dem Pentadecyl-carbaminsäure-äthylester (aus Palmitinsäure-amid<sup>1</sup>), nicht aber mit dem Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester; die Löslichkeit in alkoholischer Kalilauge und die Tatsache, dass die Substanz erst nach dem Ansäuern ihrer alkoholisch-alkalischen Lösung in Äther übergang, deuten auf eine Säure.

Ergänzende Experimente sollen in erster Linie versuchen, Zwischenprodukte darzustellen, etwa die Halogenylverbindung nach der Methode von *Rinkes*<sup>2</sup>), und hieraus das Urethan oder das Bariumcarbinat. Das Verschwinden des Hypochlorits aus der Lösung in unsern Versuchen und die gleichzeitige Unberührtheit von ca. 50% des Amids lassen allerdings wenig Hoffnung auf bessere Resultate.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.

## II. Dimethyl-octylenaldehyd, Tertiärbutyl-methyl-acrolein und Versuche mit dem Acetylen-carbinol aus Acetophenon

von H. Rupe und Louisa Giesler.

(21. V. 28.)

In der ersten Mitteilung über die Bildung von Aldehyden aus Acetylen-carbinolen, in der die Darstellung des Cyclohexylden-acetaldehydes<sup>3</sup>) beschrieben wurde, konnte schon darauf hingewiesen werden, dass wir es hier mit einer ganz allgemeinen Reaktion zu tun haben, welche, wenn auch nach Ausbeuten graduell verschieden, sich auf alle tertiären Acetylen-carbinole erstreckt. Im Nachfolgenden möge nun eine erste derartige Umlagerung aus der Reihe der aliphatischen Verbindungen behandelt werden. Als Anhang bringen wir noch Versuche, die mit dem Acetylen-alkohol aus Acetophenon ausgeführt wurden.

Zur Darstellung des Methyl-isohexyl-äthynyl-carbinoles II gingen wir von dem käuflichen Methyl-isohexyl-ke-ton I aus. Das Carbinol wurde schon von *Loquin* und *Sung*<sup>4</sup>) vor einiger Zeit dargestellt, wir konnten ihre Ausbeute etwas verbessern.

Versucht man, den Acetylen-alkohol durch Erwärmen mit Ameisensäure in den Aldehyd umzulagern, so beobachtet man, wie in allen

<sup>1</sup>) *E. Jeffreys*, *Am.* **22**, 20 (1899).

<sup>2</sup>) *I. J. Rinkes*, *R.* **39**, 704 (1920).

<sup>3</sup>) *Helv.* **11**, 449 (1928).

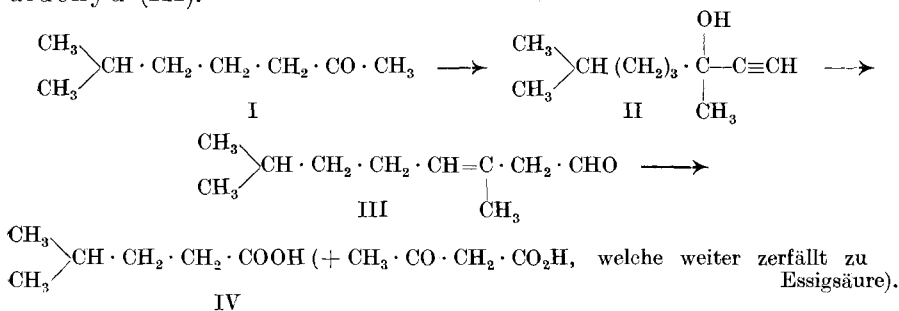
<sup>4</sup>) *Ann. chim.* [10] **1**, 369 (1924).

solchen Fällen, eine länger dauernde spontane Reaktion unter Aufkochen, die ohne äussere Wärmezufuhr verläuft.

Was den Mechanismus dieser Reaktion betrifft, so ist schon in der ersten Abhandlung darüber diskutiert worden; in jedem einzelnen Falle müssen die optimalen Bedingungen: Konzentration und Menge der Ameisensäure, Dauer des Kochens ausprobiert werden; als solche wurden hier gefunden: Ameisensäure von 86% in der 6—7fachen Menge vom angewandten Carbinol und eine halbe Stunde Kochen nach beendeter spontaner Reaktion. Verwendet man weniger Ameisensäure, so gehen die Ausbeuten stark zurück; die maximale Ausbeute betrug 66,6% der Theorie.

Der neue Aldehyd ist nicht einheitlich, er besteht aus wenigstens zwei Aldehyden, A und B, welche strukturisomer sind, und vielleicht noch aus einem dritten, dessen Vorhandensein auf geometrische Isomerie zurückzuführen ist. Die Trennung geschah durch fraktionierte Krystallisation des rohen Semicarbazones; das eine, schwer lösliche und hoch schmelzende A, konnte leicht rein erhalten werden, aus ihm besteht weitaus die Hauptmenge; das zweite, leichter lösliche und tiefer schmelzende B, war nicht so leicht rein darzustellen, da in ihm möglicherweise zwei Semicarbazone stecken. Aus diesen Substanzen konnten die Aldehyde gewonnen werden, Aldehyd A bildet etwa 90% des Reaktionsproduktes, Aldehyd B höchstens 10%, so dass wir von ihm wegen der schlechten Ausbeuten keine weiteren Derivate gewinnen konnten, während vom Aldehyd A noch ein Oxim und Phenylhydrazon hergestellt wurden.

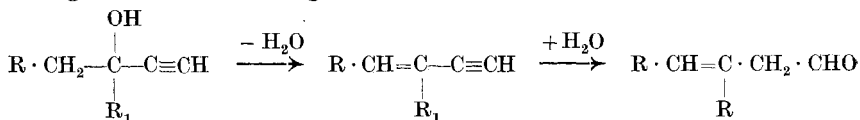
Um die Konstitution der Aldehyde, vorerst des Körpers A aufzuklären, suchten wir Oxydationsprodukte zu erhalten, zunächst mit Hilfe von Ozon; hier zeigte sich aber, was schon in anderen Fällen von uns beobachtet wurde, dass die Ozonoxydation weniger gute Resultate lieferte, als die mit Kaliumpermanganat ausgeführte. Das Hauptprodukt der oxydativen Spaltung war eine Fettsäure, welche mit aller Sicherheit, über ihr p-Toluidinderivat, als Isocaprönsäure (IV) erkannt werden konnte. Dadurch ist die Konstitution des ersten Aldehydes A genau bestimmt, es ist der 2,6-Dimethyl-octylen-2-aldehyd (III).



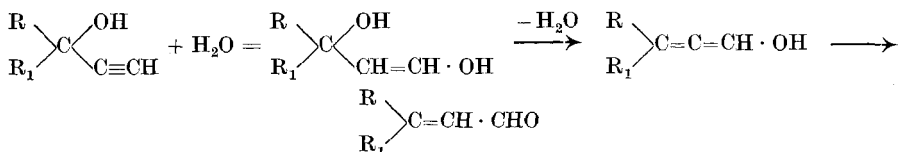
Es ist in der Tat sehr bemerkenswert, wie hier die Doppelbindung, die sich zuerst unbedingt in der  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Aldehydgruppe befinden musste, fast vollständig rückwärts in die  $\beta,\gamma$ -Stellung verschoben worden ist.



Eine derartige Umlagerung einer Äthylenbindung, welche unter dem Einflusse einer verdünnten organischen Säure zustande kommt, ist jedenfalls eine sehr seltene Erscheinung; es wird aber später gezeigt werden, dass dieser Fall bei allen bisher von uns untersuchten Umlagerungen eintritt, sobald es sich um Verbindungen mit offener Kette handelt, und zwar ist das Hauptprodukt der Reaktion stets der Körper mit der Doppelbindung in der  $\beta,\gamma$ -Stellung. Umgekehrt scheint in der Reihe der cyclischen Verbindungen, so weit wir sie wenigstens bisher untersuchten, eine derartige Umlagerung zu den Ausnahmen zu gehören. In der ersten Mitteilung über Aldehyde aus Acetylen-alkoholen<sup>1)</sup> wurde, im Hinblick auf die Bildung der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Aldehyde in den offenen Ketten, noch eine zweite Gleichung für die Entstehung dieser Verbindungen diskutiert:



Es wurde aber dort schon gesagt, dass wir der ersten Auffassung den Vorzug geben, wonach zuerst ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyd entsteht:



weil nämlich bei der Bildung der Aldehyde aus cyclischen Verbindungen nur solche mit der Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung gefunden wurden.

Die nur sehr geringe Menge des zweiten Aldehydes, B, die uns zur Verfügung stand, genügte leider nicht, um eine Bestimmung der Konstitution auszuführen. Da aber bei der Darstellung von Aldehyden aus dem Acetylen-carbinol des Isobutyl-methyl-ketones auch der zweite Aldehyd in genügender Menge erhalten wurde<sup>2)</sup>, so dass seine Konstitution aufgeklärt werden konnte, wobei es sich zeigte, dass die Doppelbindung in der  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Aldehydgruppe sich befindet, so können wir nach Analogie diese Struktur hier auch annehmen (V).

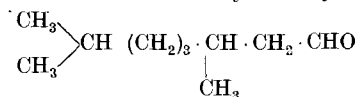
<sup>1)</sup> Helv. **11**, 450 (1928).

<sup>2)</sup> Noch nicht veröffentlichte Arbeit.

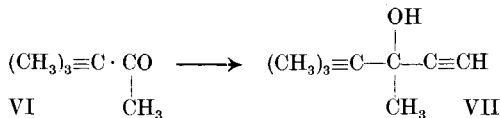


Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, dass der Aldehyd B aus zwei Körpern besteht, was oben schon angedeutet wurde, die, geometrisch isomer, eine cis- und eine trans-Form besitzen, wie wir in dem ähnlich konstruierten Citral zwei solche Formen haben.

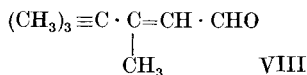
Das Gemisch der Aldehyde liess sich leicht katalytisch mit Wasserstoff und Nickel hydrieren, die Wasserstoffaufnahme hörte auf, als ein Mol. H<sub>2</sub> absorbiert worden war, die Aldehydgruppe wurde nicht angegriffen, so dass der reine 2,6-Dimethyl-octylaldehyd entstand.



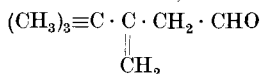
Wir dehnten sodann unsere Untersuchung auf den Acetylenalkohol aus, der aus Pinakolin (VI) gewonnen werden kann, und den schon *Loquin* und *Sung*<sup>1)</sup> beschrieben haben. Die Umlagerung zum Aldehyd geht hier mit nur sehr schlechter Ausbeute vor sich, wir sind bisher nie über 18% der Theorie gekommen, während der isomere Alkohol aus dem Isobutyl-methyl-keton 66% an Aldehyden liefert. Es



scheint also hier auf die Länge der Kette anzukommen. Der tertiäre Acetylen-alkohol, das Methyl-tertiärbutyl-äthynyl-carbinol (VII) lässt bei der Umlagerung mit Ameisensäure ebenfalls zwei Aldehyde entstehen, welche durch ihre Semicarbazone getrennt werden können. Wendet man verdünnte Säure an, so erhält man fast nur den Aldehyd A, der ein schwerer lösliches, höher schmelzendes Semicarbazon gibt, und nur eine Spur des zweiten Aldehydes B, nimmt man dagegen technische konz. Ameisensäure, so ist die Gesamtausbeute dieselbe, aber es bildet sich dann etwas mehr vom Aldehyd B der ein leichter lösliches, niedriger schmelzendes Semicarbazon liefert. Aldehyd A konnte rein dargestellt werden, er wird zweifellos die Formel



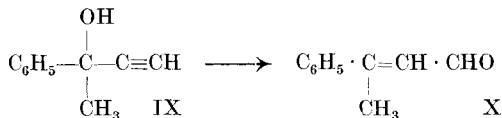
des  $\beta$ -Tertiärbutyl- $\beta$ -methyl-acroleins haben; was den zweiten Aldehyd betrifft, so ist er entweder stereo-isomer mit dem ersten, oder aber, was uns weniger wahrscheinlich erscheint, da wir dafür keine Analogie bis jetzt aufgefunden haben, er hat die Formel:



Bei den Versuchen, aus Acetophenon ein Acetylen-carbinol darzustellen, stiessen wir auf grosse Schwierigkeiten, welche vorläufig noch

<sup>1)</sup> A. a. O.

nicht überwunden werden konnten. Bei der Verwendung von Natriumamid oder Natrium zu dieser Synthese sind, zweifellos wegen weitgehender Kondensation des Ketones zu Pinakon-artigen Verbindungen und zum Pinakon, die Ausbeuten an Acetylen-carbinol (IX) sehr schlechte. Des weiteren ist die Umlagerung des tertiären Acetylen-carbinols zum Aldehyd in so hohem Masse von unerwünschten Nebenreaktionen, welche zur Verharzung führen, begleitet, dass auch hier die Ausbeuten minimale waren, so dass wir den gesuchten  $\beta$ -Methyl-zimt-aldehyd (X) nur in sehr kleiner Menge erhalten konnten. Als schliesslich Propiophenon statt Acetophenon verwendet wurde, gelang es ebenfalls nicht, ein Acetylen-carbinol anders als in verschwindend kleiner Ausbeute zu gewinnen, so dass diese Untersuchungen hier abgebrochen wurden. Es wird später gezeigt werden, dass, wenn man die Kette verlängert, d. h. wenn man von Benzyl-methyl-keton ausgeht<sup>1)</sup>, die Reaktionen viel besser verlaufen, die Ausbeuten sowohl an Acetylen-alkohol als an Aldehyd werden viel beträchtlicher und es ist zu erwarten, dass sie immer besser werden, je länger die Kette wird.



## Experimenteller Teil.

### I.

Acetylen-carbinol aus Isohexyl-methyl-keton.

*Isohexyl- $\alpha$ -methyl-äthynyl-carbinol* (Formel II).

Das käufliche Isohexyl-methyl-keton, dargestellt durch Reduktion von Methylheptenon<sup>2)</sup>, musste zunächst gereinigt werden, da es noch ziemlich beträchtliche Mengen des ungesättigten Ketones enthält. Unter Kühlung mit Eiswasser und Zusatz von Eisstücken wurde das Öl mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung so lange turbiniert, bis kein Permanganat mehr verbraucht wurde. Auf 100 g des Ketones waren 800 cm<sup>3</sup> Permanganatlösung notwendig. Sodann wird mit Wasserdampf destilliert, abgehoben und getrocknet. Das nunmehr gegen Permanganat ganz beständige Keton hatte den Sdp. 161—162° unter 726 mm Druck und lieferte fast momentan ein Semicarbazon vom Smp. 151°.

100 g des reinen Ketones wurden mit 36 g fein pulverisiertem Natriumamid in Äther-Lösung portionenweise versetzt, wobei mit Eis gut gekühlt wurde. In die dunkelgefärbte Lösung leitete man nach einigen Stunden Acetylen bis zur Sättigung ein, wobei beständig geschüttelt wurde. Man liess dann über Nacht stehen, nachdem der Druck in der Schüttelflasche etwas vermindert worden war. Am andern Tage wurde auf Eis gegossen, mit verdünnter Salzsäure durch-

<sup>1)</sup> Eine Untersuchung, die von Herrn Dr. Wirz ausgeführt wurde, noch nicht veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Bezogen von Givaudan & Co. in Genf.

gewaschen, in Äther aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet<sup>1)</sup>. Nach dem Abdestillieren des Äthers schüttelte man den Rückstand noch mit Bisulfitlösung, um evtl. noch unverändertes Keton zu entfernen (die Ausscheidung einer festen Bisulfitverbindung konnte indessen nie beobachtet werden). Nun wurde neuerdings ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Aus 75 g Keton erhielten wir einen 21 g betragenden Vorlauf, der bei der Destillation unter 10 mm Druck von 30—75° übergang. Von 76—81° folgte die 60 g betragende Hauptfraktion, der Rückstand betrug nur 3 g. Nach mehrfachem Rektifizieren konnte der reine Acetylen-alkohol vom Sdp. 80—82° unter 10 mm Druck erhalten werden. Die Ausbeute schwankte etwas zwischen 66—70% der Theorie. Keine der drei Fraktionen gab ein Semicarbazon, unverändertes Keton war demnach nicht mehr vorhanden. Das Acetylen-carbinol gibt, wenn man es mit ammoniakalischer alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, ein zunächst ölig ausfallendes Silberderivat, das nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade pulvrig und gelb wird. Schüttelt man den Acetylen-alkohol mit konz. Natronlauge, so entsteht eine weisse, voluminöse Natriumverbindung, aus welcher das Carbinol nach Zusatz von verdünnten Säuren zurückgewonnen werden kann. Es liess sich ferner ein Benzoylderivat darstellen, als man zu 10 g Carbinol, gelöst in 8 g Pyridin, unter Kühlung 14 g Benzoylchlorid hinzutropfen liess. Der auf die gewöhnliche Art isolierte Ester konnte durch Destillation unter vermindertem Druck nicht vollkommen rein dargestellt werden, da immer etwas Benzoesäure abgespalten wurde. Unter 10 mm Druck siedet das Benzoat bei ungefähr 64°.

*Aldehyde aus dem Acetylen-carbinol des Methyl-heptanons*  
(Formel III und V).

Beim Erhitzen mit Ameisensäure lagert sich das Acetylen-carbinol zu Aldehyden um. Nach einer grösseren Reihe von solchen Versuchen, welche angestellt wurden, um die günstigsten Verhältnisse für diese Umlagerung festzustellen, ergab es sich, dass die 6—7fache Gewichtsmenge Ameisensäure und halbstündiges Kochen die besten Ergebnisse lieferte. Verwendet man bloss die doppelte Gewichtsmenge Ameisensäure bei gleicher Heizdauer, so sinkt die Ausbeute auf 26,8%; die 5fache Menge gibt nach 3stündigem Kochen 51,3% Aldehyd, während unter Einhaltung der oben angegebenen Vorschrift die Ausbeute 66,6% beträgt. Wie in allen Fällen, konnte auch hier beobachtet werden, dass, bevor der Siedepunkt der Säure erreicht ist, eine momentane Reaktion unter Aufkochen eintritt, welche ohne Wärmezufuhr 5—10 Minuten andauert; schliesslich wurde noch eine halbe Stunde gekocht. Die Mischung hatte sich dann tief dunkelrot gefärbt; es wurde nun auf Eis gegossen

<sup>1)</sup> Ann. chim. [10] 1, 369 (1924).

und das Öl von der wässrig-sauren Lösung abgetrennt, letztere wurde ausgeäthert und der Ätherauszug mit dem abgehobenen Öl vereinigt. Er musste nun noch mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und konnte nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert werden. Aus 50 g des Acetylen-carbinols wurden erhalten: 5 g Vorlauf, bis 82° übergehend und dann 39 g Hauptfraktion von 82—97° unter 11 mm Druck. Indessen enthält dieser Teil noch etwas Acetylenverbindung, da beim Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung eine kleine Menge eines Silbersalzes ausfiel. Zur vollkommenen Reinigung und Trennung der bei der Umlagerung entstandenen Aldehyde verwandelten wir das ganze Destillat von 82—97° in das Semicarbazon, von dem ein grosser Teil nach 24stündigem Stehen ausgefallen war. Durch Zusatz von Wasser wurde alles Gelöste ausgefällt, abgesogen und mit Wasser nachgewaschen; nach dem Trocknen hinterblieben glänzende Blättchen, die den Smp. 154—160° zeigten. Jetzt musste dieses rohe Semicarbazon der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen werden, wobei zuerst ein schwerlösliches Produkt ausfiel, das nach weiterer Umkrystallisation aus Alkohol den Smp. 170° zeigte.

0,1394 g Subst. gaben 24,05 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 741 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 19,89 Gef. N 19,95%

Aus dem Filtrat vom ersten Semicarbazon konnte man mit Wasser ein zweites ausfällen, das höchstens 10% der gesamten Menge ausmachte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol besass es den Smp. 122°.

0,1151 g Subst. gaben 20,00 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 741 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 19,89 Gef. N 20,00%

Die Ausbeute aus dem Gemisch der beiden Semicarbazone zeigte, dass im günstigsten Falle bei der Umlagerung des Acetylen-carbinols 88% Aldehyde sich gebildet hatten. Aus den beiden Semicarbazonen wurden durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Oxalsäure die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Das als Hauptmenge entstandene Semicarbazon vom Smp. 170° lieferte einen Aldehyd A, der bei 13 mm Druck den Sdp. 94° hatte. Farbloses Öl von eigentümlichem, nicht angenehmem, dumpfem, an Citral erinnernden Geruch. Er gibt mit Fuchsin-schwefliger Säure und dem Reagenz von *Angeli-Rimini* kräftige Farbenreaktionen.

0,1555 g Subst. gaben 0,4454 g CO<sub>2</sub> und 0,1612 g H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,77%  
Gef. „ 78,12 „ 11,60%

Das zweite, bei 122° schmelzende Semicarbazon gab einen ganz ähnlich riechenden Aldehyd B, der unter 11 mm Druck bei 98—100° überging.

0,1453 g Subst. gaben 0,4143 g CO<sub>2</sub> und 0,1471 g H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,77%  
Gef. „ 77,76 „ 11,33%

Die beiden Aldehyde entstanden bei der Umlagerung des Acetylen-carbinols im Verhältnis von 90:10. Der zweite Aldehyd entstand in so geringer Menge, dass weitere Derivate von ihm nicht dargestellt werden konnten.

Phenylhydrazon des Aldehydes A: Vermischt man molekulare Mengen des Aldehydes und frisch destillierten Phenylhydrazins mit einigen Tropfen Eisessig, so färbt sich die Lösung bald dunkel und wird dann unter starker Selbsterwärmung trübe, so dass mit Eis gekühlt werden muss. Nach einer Stunde ist das Ganze zu einer gelblich-weißen, krümligen Masse erstarrt. Man presst sofort auf Ton ab und lässt in der Kälte stehen. Durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser erhält man glänzende, weisse Schuppen oder Nadeln. Die Substanz ist aber sehr unbeständig, da sie sich schon nach kurzem Stehen in ein rotbraunes Harz verwandelt<sup>1)</sup>.

Oxim des Aldehydes A: Das Oxim, auf die gewöhnliche Weise dargestellt mit Hydroxylamin-chlorhydrat und einem kleinen Überschuss von Natronlauge, fällt beim Ausgießen auf Wasser nach 24stündigem Stehen als gelbes Öl aus. Es bildet nach mehrmaligem Rektifizieren ein farbloses, nach Kümmel riechendes Öl vom Smp. 131—132° unter 11 mm Druck.

3,42 mg Subst. gaben 0,274 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 722 mm)  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON Ber. N 8,28 Gef. N 8,57%

Wir haben anfangs angenommen, die doppelte Bindung liege in diesem Aldehyd in der  $\alpha, \beta$ -Stellung. Wäre dies der Fall gewesen, so hätte der Körper sich durch Kochen mit Kaliumcarbonat in derselben Weise müssen aufspalten lassen, wie das *Verley*<sup>2)</sup> beim Citral durchführen konnte, welches dabei in Acetaldehyd und Methylheptenon zerlegt wurde. Als wir aber unsern Aldehyd in derselben Weise mit Kaliumcarbonat und Wasser kochten, konnte keine Spaltung beobachtet werden; er wurde unverändert zurückgewonnen, wie das durch die Darstellung eines Semicarbazones bewiesen werden konnte. Es hat sich dann später herausgestellt, dass wahrscheinlich nur die sehr kleine Menge des Aldehydes B die Doppelbindung in der Citralform hat.

Ozonisation des Aldehydes A: 10 g Aldehyd in 100 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden unter Eiskühlung während 12 Stunden mit Ozon-haltigem Sauerstoff behandelt. Man liess über Nacht stehen und erwärmte tags darauf die hellgrüne Lösung mit Wasser während 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade; sodann neutralisierte man mit Soda und verjagte das Lösungsmittel mit Wasserdampf. Die bei der Oxydation entstandene Säure befand sich in der alkalischen Lösung des Rückstandes; sie wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Phosphorsäure versetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde an einer Kolonne, mit *Raschig*-Ringen gefüllt, destilliert. Erst ging bis ca. 120° ein Vorlauf über, bestehend aus Essigsäure, dann kam eine Zwischenfraktion und schliesslich eine Fraktion von 194—200°, die den unangenehmen Geruch der Isobutter-

<sup>1)</sup> Dieselbe Erfahrung wurde auch schon bei anderen derartigen Aldehyden gemacht wie z. B. beim Phenylhydrazon des Cyclo-hexylden-acetaldehydes (vgl. Helv. 11, 455 (1928)).

<sup>2)</sup> Bl. [3], 17, 175 (1897).

säure hatte. Die Ausbeute war aber bei diesem Verfahren so unbefriedigend, dass wir es vorzogen, den Aldehyd mit Permanganat zu oxydieren.

15 g Aldehyd, mit etwas Sodalösung vermischt, wurden unter kräftigem Rühren unter Eiskühlung tropfenweise mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Verbraucht werden 500—700 cm<sup>3</sup> des Oxydationsmittels. Unter Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei eine kleine Menge von unverändertem Aldehyd überging. Die bei der Oxydation entstandenen Säuren wurden nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Lösungsmittels destilliert. Die Hauptfraktion bestand auch hier wieder aus einer Säure, welche zunächst von 192—197° überging, nach der Rektifikation aber den Sdp. 192—195° besass oder, unter 12½ mm Druck, 96—99°. Da die Siedepunkte, welche in der Literatur für Isocaprone Säure (Formel IV) angegeben sind, etwas von einander abweichen, so haben wir die Säure durch ihr p-Toluidinderivat charakterisiert. Sie wurde zunächst mit dem doppelten Volumen Thionylchlorid versetzt, wobei ohne Wärmezufuhr Sieden eintrat. Darauf wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbade zum Kochen erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann destilliert. 4 g Säure lieferten 3½ g Chlorid vom Sdp. 129—130°.

Durch Vermischen des Säurechlorides in ätherischer Lösung mit 2 Mol. p-Toluidin unter Wasserkühlung und darauffolgendes Durchschütteln mit viel Wasser wurde eine Ätherlösung des Toluidinderivates erhalten, aus welchem nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein Öl zurückblieb. Man löste es in Äthylalkohol und fügte Wasser bis zur Trübung hinzu. Beim Stehen im Kühltisch bildeten sich lange, weisse Nadeln vom Smp. 61—62°.

0,1561 g Subst. gaben 9,43 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 735,5 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. N 6,83 Gef. N 6,89%

Dieses p-Toluidinderivat erwies sich als vollkommen identisch mit einem p-Toluidid, das aus reiner, synthetischer Isocaprone Säure dargestellt worden war. Das Hauptprodukt der Oxydation bestand also aus Isocaprone Säure.

### Katalytische Hydrierung des Aldehydes A:

#### *2,6-Dimethyl-octylaldehyd.*

Eine Lösung von 25 g des aus dem Semicarbazon gewonnenen, frisch destillierten Aldehydes, in der 5fachen Menge Alkohol und 100 g Wasser, wurde mit 50 g Nickelkatalysator vermischt und mit Wasserstoff geschüttelt. Schon nach 50 Minuten war etwas mehr als die theoretische Menge Wasserstoff absorbiert. Berechnet waren für 1 H<sub>2</sub>: 3,63 Liter; wir unterbrachen die Hydrierung, als 4,3 Liter aufgenommen worden waren. Die Figur 1 zeigt den Verlauf der Kurve für zwei

Hydrierungen. Nun wurde vom Nickel abgesogen und dieses mit Alkohol und Äther gründlich durchgewaschen oder mit Alkohol ausgekocht. Aus dem vereinigten Filtrate wurde der Alkohol an einer langen Kolonne abdestilliert, bis der Rückstand trübe wurde, dann wurde die

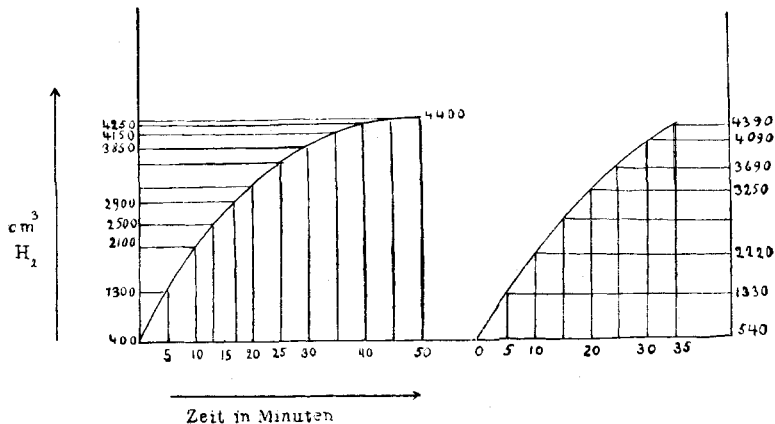


Fig. 1.

Lösung ausgeäthert. Wir erhielten 22 g eines unter 11 mm Druck von 78—79° übergehenden, leicht beweglichen Öles<sup>1)</sup>, welches mit Semicarbazid-chlorhydrat in quantitativer Ausbeute ein Semicarbazon lieferte, woraus hervorgeht, dass eine Reduktion der Aldehydgruppe nicht stattgefunden hatte.

0,1538 g Subst. gaben 0,4342 g CO<sub>2</sub> und 0,1763 g H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 76,85 H 12,91%  
 Gef. „ 76,99 „ 12,83%

Das Semicarbazon bildet weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 97° zeigen.

0,0998 g Subst. gaben 16,90 cm<sup>3</sup> N (12°, 738 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 19,71 Gef. N<sub>2</sub> 19,69%

Das Oxim ist ein farbloses, etwas dickflüssiges Öl vom Sdp. 131—132° bei 17 mm Druck.

0,0741 g Subst. gaben 5,19 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 740 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ON Ber. N 8,18 Gef. N 8,11%

## II.

### Isobutyl-methyl-äthynyl-carbinol (Formel VII)

(Acetylen-alkohol aus Pinakolin)

Das Acetylen-carbinol aus Pinakolin ist schon von *Locquin* und *Sung*<sup>2)</sup> dargestellt worden. Wir versuchten zunächst ihre Methode zu ändern, indem wir eine Mischung von Acetylen und Pinakolindämpfen in einen Kolben leiteten, welcher die berechnete Menge feinpulverisierten Natriumamids, suspendiert in absolutem Äther, enthält. Das

<sup>1)</sup> Dieser Aldehyd, der keine Bisulfitverbindung liefert, hat einen erfrischenden, aber wenig anhaftenden Geruch.

<sup>2)</sup> *R. Locquin* und *W. Sung*, Bl. [4] **35**, 597 (1924) und C. r. **174**, 1427 (1922).

Pinakolin tropfte langsam in ein auf 98° erwärmtes U-Rohr ein; es zeigte sich jedoch, dass die Methode von *Locquin* und *Sung* bessere Ausbeuten gab. Es ist hier am vorteilhaftesten, als Lösungsmittel reines Benzol anzuwenden. Campherartig riechendes Öl vom Sdp. 143—145°.

*2-Methyl-2-tertiärbutyl-acrolein* (Formel VIII).

Um die besten Ausbeuten bei der Umlagerung des Carbinols beim Kochen mit Ameisensäure zu ermitteln, wurde eine grössere Reihe von Versuchen angesetzt. Es ergab sich dabei folgendes: Beim Anwärmen ist auch hier eine spontane Reaktion zu bemerken, wobei die Farbe der Lösung dunkelrot wird. Die Ausbeuten sind immer schlecht und gehen nie über 18% der Theorie. Die Dauer des Kochens scheint nicht von grossem Einfluss zu sein. Arbeitet man mit 60-proz. Säure, so erhält man ein Rohprodukt, das von 55—175° unter gewöhnlichem Druck übergeht. Die erste Fraktion, welche unter 11 mm Druck zwischen 55—69° übergeht, besteht, wie die Bildung einer Silberverbindung zeigt, zum grössten Teil aus Acetylen-alkohol. — Die zweite Fraktion von 69—70° unter 11 mm gibt 1,8 g Aldehyd, der ein bei 193° schmelzendes Semicarbazon liefert. Von 118—122° geht ein gelbes Öl über, das noch eine kleine Menge Aldehyd enthält. Mit der verdünnten Säure erhält man fast nur den Aldehyd A. Kochen mit 86-proz. Ameisensäure während 2—3 Stunden ergab eine Fraktion von 144—173° unter gewöhnlichem Druck, welche hauptsächlich aus dem Aldehyd B besteht, der ein Semicarbazon vom Smp. 148° liefert. Beim weiteren Fraktionieren unter 11 mm Druck konnte als Hauptfraktion der Aldehyd A isoliert werden (Semicarbazon vom Smp. 193°). Wurde schliesslich das Acetylen-carbinol mit der 8fachen Menge Ameisensäure während 3 Stunden gekocht, so wurden die beiden Aldehyde A und B im Verhältnis von 2:1 erhalten. Ausserdem sind immer noch hochsiedende Öle entstanden, welche zum Teil krystallisierten, vermutlich Kondensationsprodukte der Aldehyde. Das Semicarbazon des Gemisches der beiden Aldehyde wurde aus verdünntem Alkohol fraktioniert krystallisiert, das viel schwerer lösliche Semicarbazon des Aldehydes A krystallisiert zuerst aus in feinen, weissen Nadelchen vom Smp. 193°. In Äthylalkohol ziemlich leicht löslich.

0,1383 g Subst. gaben 28,15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 738,5 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 22,94 Gef. N 22,94%

Aus diesem Semicarbazon wurde der reine Aldehyd durch Zersetzung mit Oxalsäure und Destillation mit Wasserdampf dargestellt. Farblose Flüssigkeit von starkem, an Cumarin erinnernden Geruch. Oxydiert sich sehr leicht an der Luft und wurde deshalb stets in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre destilliert<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> *Locquin* und *Sung* erhielten diesen Aldehyd schon früher durch Oxydation von Tertiärbutyl-vinyl-carbinol und Tertiärbutyl-allylalkohol. Sie geben den Sdp. 75—78° unter 15 mm Druck an und für das Semicarbazon den Smp. 205°. Da dieser 12° höher ist, als der von uns gefundene, so ist es zweifelhaft, ob diese beiden Aldehyde identisch sind.



0,0994 g Subst. gaben 0,2769 g CO<sub>2</sub> und 0,0967 g H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,13 H 11,19%  
 Gef. „ 75,97 „ 10,89%

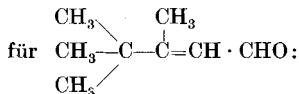
Refraktometrische Bestimmungen:

t = 20°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8822

C = 43°29,5' . . . . . n<sub>α</sub> = 1,46329

D = 43°45' . . . . . n<sub>D</sub> = 1,46718

F = 44°23,4' . . . . . n<sub>β</sub> = 1,47707



	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>β-α</sub>
Gef. . . . .	39,40	39,69	40,41	1,00
Ber. . . . .	38,47	38,68	39,18	0,71
E. M. . . . .	+0,93	+1,00	+1,22	+0,29
E. Σ . . . . .	+0,74	+0,79	+0,96	+40,8%

Die recht beträchtliche Exaltation weist auf eine etwas „gestörte“ Konjugation hin, der Befund stimmt demnach gut mit der Formel des Aldehydes überein.

Das Oxim bildet ein dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 131° unter 10 mm Druck.

0,3015 g Subst. gaben 26,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 741 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON Ber. N 9,92% Gef. N 10,08%

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Semicarbazon konnte in kleiner Menge ein zweites Semicarbazon gewonnen werden, und zwar das des Aldehydes B. Es ist in Äthylalkohol viel leichter löslich und zeigt den Smp. 148—149°.

0,1275 g Subst. gaben 25,72 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 739,5 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 22,94% Gef. N 22,96%

Aus diesem Semicarbazon musste der Aldehyd B dargestellt werden. Die sehr kleinen Mengen des von uns schliesslich erhaltenen Körpers erlaubten nicht, diesen zweiten Aldehyd genauer zu charakterisieren. Sein Sdp. liegt etwa bei 150° unter gewöhnlichem Druck.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass sich die Umlagerung des Acetylen-carbinols zum Aldehyd auch mit Schwefelsäure durchführen lässt. 10 g Acetylen-carbinol wurden tropfenweise mit 3 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden stehen gelassen; die tief dunkelrote Flüssigkeit wurde nach dem Neutralisieren mit Kalkmilch mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat behandelt; hierbei entstand zuerst das Semicarbazon A, 1,1 g. Nach längerem Stehen schied sich aus der Mutterlauge ungefähr gleich viel vom Semicarbazon B aus. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass mit stärkerer Säure mehr von dem zweiten Aldehyd gebildet wird.

III.

*Phenyl-methyl-äthynyl-carbinol* (Formel IX).

*Darstellung vermittelt Natriumamid:* 50 g Acetophenon, 250 g Äther und 16 g fein pulverisiertes Natriumamid wurden miteinander vermischt. Die Lösung hatte nach 6—7stündigem Rühren unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine dunkel-rotbraune Farbe angenommen. Noch am gleichen Tage wurde gereinigtes Acetylen unter einem kleinen Überdruck von 15—20 cm Quecksilber eingeleitet, worauf man 12 Stunden im Eisschrank stehen liess. Nach der Zersetzung mit Eiswasser und verdünnter Säure wurde fraktioniert unter Verwendung einer langen, mit Ringen gefüllten Kolonne. Unter einem Druck von 12—13 mm ging von 86—90° ein Vorlauf über, der 3 g betrug, dann von 90—105° die Hauptfraktion, 27 g betragend und von 105—110° ein teilweise in der Vorlage erstarrender Nachlauf von 4 g. Im Kolben verblieb viel harziger Rückstand. Alle 3 Fraktionen enthielten, wie die Prüfung mit Silberlösung ergab, Acetylderivat, aber auch noch viel unverändertes Keton. Schliesslich gelang es doch durch oft wiederholtes Fraktionieren der Hauptfraktion mit einer langen Kolonne das Acetylen-carbinol in reiner Form zu erhalten. Unter 12 mm Druck siedet es von 102—103°, erstarrt dann zu langen, weissen Nadeln vom Smp. 49°; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther; durch Verdunsten einer ätherischen Lösung konnte es in prächtig ausgebildeten, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten werden. Indessen eignet sich zur Reindarstellung am besten die Destillation unter vermindertem Druck. Die beste Ausbeute betrug 5 g aus 40 g Acetophenon, also 10% der Theorie.

4,16 mg Subst. gaben 12,49 mg CO<sub>2</sub> und 2,65 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	Ber. C 82,15	H 6,90%
	Gef. „ 81,88	„ 7,13%

2. *Darstellung vermittelt Natrium:* In einem Kolben mit 2fach tubuliertem Aufsatz, der mit Stopfbüchse, Metallrührer und Calciumchloridrohr versehen ist, lässt man 40 g Acetophenon, gelöst in der 4fachen Menge Äther, unter Kühlung mit Eiswasser, mit 8 g feingekörntem Natrium, das in mehreren Portionen zugegeben wird, unter dauerndem Rühren reagieren. Das Natrium ist nach 6—7 Stunden verschwunden. Dann wird sofort Acetylen unter Druck eingeleitet. Die Aufarbeitung ergab ein günstigeres Resultat, als hier kein unverändertes Keton mehr vorhanden war. Die Ausbeute an destilliertem, krystallisierendem Acetylen-carbinol betrug jetzt 16%. Beide Darstellungsmethoden lieferten nach dem Abdestillieren grosse Mengen dicken, gelben Öles, das allmählich zu einer festen Masse erstarrte. Das Produkt konnte aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert werden; man erhält farblose Krystalle vom Smp. 121—122°.

0,1398 g Subst. gaben 0,4071 g CO<sub>2</sub> und 0,0948 g H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 79,33	H 7,44%
	Gef. „ 79,42	„ 7,59%

Die Substanz ist das schon lange wohlbekannte Pinakon des Acetophenons<sup>1)</sup> Auf der Bildung dieser grossen Menge von Pinakon beruht auch die schlechte Ausbeute an Acetylderivat.

Die Silberverbindung des Phenyl-methyl-äthynyl-carbinols fällt als weisser Niederschlag aus und färbt sich bald gelb. Durch Zersetzung mit Ammoniumrhodanid und Ausschütteln mit Äther konnte das ganz reine Acetylderivat gewonnen werden.

*Umlagerung des Phenyl-methyl-äthynyl-carbinols zu einem Aldehyd.*

10 g des Alkohols wurden in 50 g technischer Ameisensäure gelöst, wobei die Mischung eine intensiv grüne Farbe annahm. Nach einigen Minuten vorsichtigen Erwärmens am Rückflusskühler trat die bekannte spontane Reaktion ein, und zwar mit so grosser Heftigkeit, dass gekühlt werden musste. Nach dem Abflauen der Reaktion wurde noch 10 Minuten weiter erhitzt. Die Ameisensäure wurde sodann mit verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung neutralisiert und der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Es gelang nicht, mehr als 1 g eines stark und angenehm nach Zimtaldehyd riechenden Öles herauszuarbeiten, das unter 12 mm Druck zwischen 122—130° überging. (Formel. X). Auch konnte ein Semicarbazon daraus dargestellt werden, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol, in dem es nicht sehr löslich ist, gelbliche Nadeln bildet vom Smp. 201°.

0,1211 g Subst. gaben 21,89 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 740 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 20,69 Gef. N 20,61%

Wir haben diese Untersuchung nicht weiter ausgedehnt, denn da schon die Ausbeute an Acetylenalkohol unter aller Kritik war und die an Aldehyd noch schlechter, so hätte eine weitere Verfolgung dieses Gebietes riesige Opfer an Zeit und an Material erfordert. Wir erwähnen nur noch, dass analoge Versuche auch mit Propiophenon ausgeführt wurden. Es gelang, eine kleine Menge des zu erwartenden Acetylen-carbinols zu erhalten, das unter 10 mm Druck den Sdp. 108° zeigte. Da aber die Ausbeuten hier womöglich noch schlechter waren als beim Arbeiten mit Acetophenon, so wurde auch hier die Untersuchung bald abgebrochen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

<sup>1)</sup> *Emmerling, Engler, B. 4, 147 (1871); B. 6, 1005 (1873); Buchka, B. 10, 1714 (1877); Ciamician, Silber, B. 33, 2912 (1900).*

### Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XI<sup>1)</sup>.

#### Über den 10-, 11-, 20- und 22-gliedrigen Kohlenstoffring und über die Bildung aliphatischer Ketone neben den cyclischen bei der Zersetzung von Metallsalzen der Polymethylen-dicarbonensäuren

von L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz.

(21. V. 28.)

Gelegentlich früherer Untersuchungen wurden bei der Bildung hochgliedriger monocyclischer Ketone aus polymethylen-dicarbon-säuren Salzen verschiedenartige Nebenprodukte beobachtet, die hier zunächst kurz erwähnt seien. Aus dem Calciumsalz der Azelainsäure bildeten sich neben dem in normaler Weise zu erwartenden Cyclo-octanon noch das um 2 Ringglieder ärmere Cyclo-hexanon, ferner das um 1 Kohlenstoffatom reichere aliphatische Methyl-ke-ton, das Methyl-heptyl-ke-ton<sup>2)</sup> und schliesslich das Diketon mit der doppelten Zahl Ringglieder, das Cyclo-hexadecan-1,9-dion<sup>3)</sup>. Bei der Zersetzung des Thoriumsalzes der Azelainsäure wurden die gleichen Verbindungen, allerdings in anderem Mengenverhältnis, beobachtet mit Ausnahme des aliphatischen Ketons, das trotz sorgfältigen Suchens nicht nachgewiesen werden konnte. Die Zersetzung des Thoriumsalzes der Sebacinsäure lieferte neben Cyclo-nonanon alle die entsprechenden Nebenprodukte wie sie aus azelain-saurem Calcium isoliert worden waren<sup>3)</sup><sup>4)</sup>.

Bei der Bildung der Ringketone mit kleinerer Ringgliederzahl wurden bisher noch keine Nebenprodukte von Ketonnatur nachgewiesen. Aus dem Gebiete der höhergliedrigen Ketone liegen bisher nur Beobachtungen beim Cyclo-pentadecanon vor, wo als hochsiedende Nebenprodukte das Cyclo-triakontan-dion aufgefunden wurde neben dem aliphatischen Keton mit 29 Kohlenstoffatomen, dem Di-tetradecyl-ke-ton, dessen Analoga bei den oben erwähnten zwei Fällen noch nicht nachgewiesen sind.

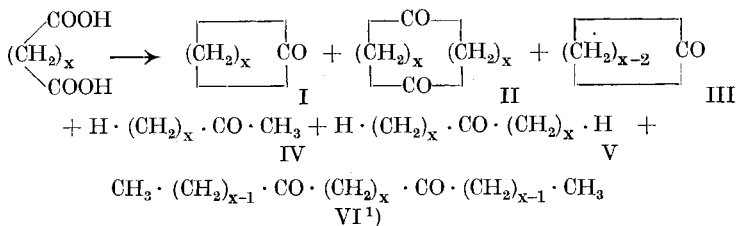
Der besseren Übersicht halber seien alle die bisher beobachteten Nebenprodukte hier in Form eines idealen Beispiels zusammengestellt<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> X. Mitt. Helv. **11**, 496 (1928).

<sup>2)</sup> Ruzicka und Brugger, Helv. **9**, 339 (1926).

<sup>3)</sup> Ruzicka und Brugger, Helv. **9**, 389 (1926).

<sup>4)</sup> Alle sechs Produkte nebeneinander wurden bisher noch in keinem Falle nachgewiesen, was aber wohl nur auf die Unzulänglichkeit unserer Untersuchungsmethoden zurückzuführen ist.



Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, zu untersuchen, wie weit sich neben höhergliedrigen Ketonen einzelne dieser Nebenprodukte isolieren lassen. Es war von vornherein ausgeschlossen, in allen Fällen auf alle die einzelnen Produkte mit einiger Aussicht auf Erfolg prüfen zu können. Da die höhergliedrigen Ketone, vom Neunerring angefangen, nur in geringer Ausbeute aus den Dicarbonsäuren entstehen, so war natürlich in solchen Fällen der Nachweis der um zwei Ringglieder ärmeren Ringketone (Formel III) mit den bisher zur Verfügung stehenden Mengen<sup>2)</sup> nicht möglich. Ferner konnte noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob neben den Ringketonen von mittlerer Ringgliederzahl (etwa 8—9) auch die aliphatischen Ketone der Formel V gebildet werden, da diese keine schwerlöslichen Semicarbazone geben<sup>3)</sup>. Es ist auch anzunehmen, dass die vorliegenden Mengen dieser Ketone nicht besonders gross sein werden, da höhere Fettsäuren bei der Destillation der Salze nur schlechte Ausbeuten an Ketonen geben. Einfacher war es, auf die Anwesenheit der aliphatischen Methylketone der Formel IV zu prüfen, da dieselben, wenn auch sehr langsam, mit Natriumbisulfit reagieren und so von den ähnlich siedenden cyclischen Ketonen getrennt werden können. Es konnten so in allen untersuchten Fällen, d. h. neben den 10-, 11-, 12-, 13-, 15-, 16-, 17- und 18-gliedrigen Ringketonen, die entsprechenden aliphatischen Methylketone nachgewiesen werden.

Noch interessanter war es, zu sehen, ob die Entstehung der cyclischen Diketone der Formel II eine allgemeine Erscheinung ist. Diese lassen sich über die fast unlöslichen Disemicarbazone sehr leicht auch in Anwesenheit grosser Mengen gleich siedender Verunreinigungen nachweisen und sie waren auch in allen Fällen, angefangen von der Bildung neben dem Cyclo-octanon an aufwärts, die danach untersucht wurden, anwesend<sup>4)</sup>. Wir waren dabei bestrebt, auch die relativen Ausbeuten an den Diketonen im Vergleich zu denen der Monoketone zu bestimmen. Die Diketone des 16-, 18- und 30-gliedrigen Ringes entstanden alle in etwa 0,5—1proz. Ausbeute. Da nun die Ausbeuten

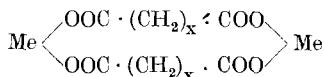
<sup>1)</sup> Über die Bildung eines solchen Ketons vergl. *Helv.* **11**, 497 (1928).

<sup>2)</sup> Die Vorläufe von der technischen Herstellung des Cyclo-pentadecanons (Exalton) werden uns wohl die Prüfung auf Cyclo-tridecanon erlauben.

<sup>3)</sup> Die Isolierung des Di-tetradecylketons neben Exalton war durch die Abscheidung desselben aus den Nachläufen in Krystallform leicht durchführbar.

<sup>4)</sup> Andere Beispiele werden wir in einer späteren Mitteilung näher beschreiben.

der daneben gebildeten cyclischen Monoketone wesentlich beträchtlicher schwanken (angefangen von der etwa 2—3proz. des Cyclo-nonanons bis zur etwa 25proz. des Cyclo-octanons), so sieht man zunächst, dass die Ausbeuten bei beiden Gruppen von einander ziemlich unabhängig sind. Da die Ausbeuten der höhergliedrigeren Monoketone, angefangen etwa vom 17-Ring, meistens in der Gegend von 2—3% liegen, davon jedenfalls nicht wesentlich abweichen, so folgt ferner aus der immer etwa ein Drittel davon betragenden Ausbeute der cyclischen Diketone von 16, 18 und 30 Ringgliedern, dass die anwesende Menge des Salzanteiles, bestehend aus 2 Mol Dicarbonsäure in einem Ringe,



bei den verschiedenen Dicarbonsäuren annähernd von der gleichen Grössenordnung ist. Vorausgesetzt ist dabei, dass auch die aus 2 Mol Dicarbonsäure bestehenden Salze in allen Fällen annähernd die gleiche Ausbeute an cyclischem Diketon geben.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden die Verhältnisse bei den beiden Ketonen, die aus den dicarbonsauren Salzen in geringster Ausbeute entstehen, nämlich dem Cyclo-decanon und dem Cyclo-undecanon, geprüft. Wir hatten früher<sup>1)</sup> bei der Zersetzung der Thoriumsalze der entsprechenden Dicarbonsäuren diese beiden Ketone in etwa 0,1 bis 0,2-proz. Ausbeute erhalten. Bei der Anwendung der Yttriumsalze entstand jetzt das Cyclo-decanon in etwas über 0,2-proz. und das Cyclo-undecanon in kaum 0,1-proz. Ausbeute und daneben konnten die Diketone mit doppelter Ringgliederzahl in fast 1-proz. Ausbeute erhalten werden. Man sieht also, dass allgemein die Ausbeuten an den Diketonen annähernd dieselben sind, während die der Monoketone innerhalb weiter Grenzen schwanken können.

Der besseren Übersicht halber befinden sich in der nebenstehenden Tabelle<sup>2)</sup> die bisher bei der thermischen Zersetzung Polymethylen-dicarbonsaurer Salze gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

Die Konstitution der neu gewonnenen Diketone wurde in der gleichen Weise bewiesen, wie bei den früher untersuchten analogen Fällen<sup>3)</sup>. Aus dem Cyclo-eikosan-1,11-dion (Formel II,  $x = 9$ ) wurde durch Ozonisation der Benzylidenverbindung die 9-Keto-octadecan-1,18-dicarbonsäure erhalten, die bei der Reduktion nach *Clemmensen* die Octadecan-1,18-dicarbonsäure gab, die mit synthetischer Säure identifiziert wurde. Analog wurde das Cyclo-dokosan-1,12-dion (Formel II,  $x = 10$ ) in die Eikosan-1,20-dicarbonsäure übergeführt, die gleichfalls mit dem synthetisch gewonnenen Produkt identisch war.

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 251 (1926).

<sup>2)</sup> Die Formeln I—V beziehen sich auf das Formelschema S. 671.

<sup>3)</sup> Helv. **11**, 498 (1928).

Übersicht der Ausbeuten an verschiedenen Ketonen:					
Aus Dicarbonsäure $C_{x+1}H_{2x}O_4$	Keton $x-2$ -Ring (Formel III)	Keton $x$ -Ring (Formel I)	Aliphat. Keton $x+1$ (Formel IV)	Diketon $2x$ -Ring (Formel II)	Aliphat. Keton $2x-1$ (Formel V)
$C_6H_{10}O_4$ <sup>1)</sup>	? <sup>2)</sup>	gut <sup>3)</sup>	nicht beob.	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>
$C_7H_{12}O_4$	? <sup>2)</sup>	sehr gut	„ „	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>
$C_8H_{14}O_4$	nicht beob. <sup>4)</sup>	gut	„ „	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>
$C_9H_{16}O_4$	sehr gering	gut	„ „	sehr gering	? <sup>6)</sup>
„ Ca-salz	gering	gering	gering	sehr gering	? <sup>6)</sup>
$C_{10}H_{18}O_4$	gering	gering	gering	sehr gering	? <sup>6)</sup>
$C_{11}$ und $C_{12}$	? <sup>5)</sup>	sehr gering	gering	sehr gering	? <sup>6)</sup>
$C_{13}$ und $C_{14}$	? <sup>5)</sup>	gering	gering	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>
$C_{15}H_{28}O_4$	? <sup>5)</sup>	gering	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>
$C_{16}H_{30}O_4$	? <sup>5)</sup>	gering	gering	sehr gering	gering
$C_{17}$ bis $C_{19}$	? <sup>5)</sup>	gering	gering	? <sup>6)</sup>	? <sup>6)</sup>

Aus dem Cyclo-eikosan-dion wurde noch durch partielle Reduktion nach *Clemmensen* das Cyclo-eikosanon gewonnen. In einer späteren Mitteilung soll noch eingehender über die Produkte der Reduktion dieser beiden Diketone nach *Clemmensen* berichtet werden.

#### Beitrag zur Kenntnis der Japansäure und des Japanwachses.

Das Cyclo-eikosanon wurde auch durch Zersetzung des Thoriumsalzes der Japansäure gewonnen und mit dem aus Cyclo-eikosan-dion erhaltenen Präparat identifiziert. Man erhält so eine weitere Stütze für die Konstitution dieser im Japanwachs enthaltenen Dicarbonsäure. *Schaal*<sup>7)</sup> hatte schon aus der Bildung von Nonadecan beim Erhitzen der Japansäure mit Barythydrat den Schluss gezogen, dass hier eine

<sup>1)</sup> Es sind hier überall die bei der Zersetzung der Salze mit Kationen der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems erhaltenen Resultate eingetragen. Nur bei der Säure C 9 ist auch das Resultat aus dem Ca-Salz berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Die neben dem 5- und 6-Ring schematisch zu erwartenden 3- und 4-Ring sind unter den Versuchsbedingungen bekanntlich nicht existenzfähig, man kann sie ja auch nicht aus bernsteinsäuren oder glutarsäuren Salzen gewinnen.

<sup>3)</sup> Anstatt zahlenmässiger Angaben, die bei verschiedenen Versuchen und verschiedenen Metallen etwas schwanken, sind etwas allgemein gehaltene Angaben eingetragen. Zur Orientierung sei angegeben, dass unter „sehr gut“ eine etwa 80-proz., unter „sehr gering“ eine etwa 0,1—1-proz. unter „gut“ eine etwa 20—50-proz. Ausbeute zu verstehen ist. Unter „gering“ sind dann zwischen 1—20% liegende Werte gemeint.

<sup>4)</sup> Neben dem 7-Ring wäre die Entstehung des 5-Ringes wohl denkbar. Es wurde aber noch nicht darauf mit der nötigen Sorgfalt geprüft.

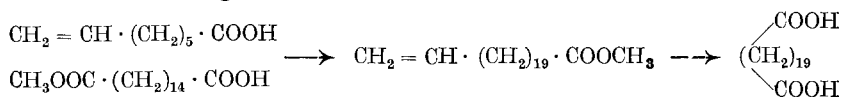
<sup>5)</sup> Noch nicht geprüft. Der Nachweis dieser Ketone dürfte sehr schwierig sein wegen der geringen zu erwartenden Ausbeuten.

<sup>6)</sup> Noch nicht genauer untersucht.

<sup>7)</sup> B. 40, 4787 (1907).

Nonadecan-1,19-dicarbonsäure vorliegt. Durch diese Zersetzung war allerdings nicht ausgeschlossen, dass die Carboxylgruppen sich vielleicht in anderen Stellungen des Nonadecans befinden könnten. Man hätte früher um so eher zu einer solchen Annahme geneigt sein können, da *Geitel* und *v. d. Want*<sup>1)</sup> beim Erhitzen der Japansäure auf 200° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser ein Keton C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O vom Smp. 82° erhalten haben wollen, dessen Formel allerdings von der unrichtigen Formel C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> der Japansäure abgeleitet wurde. Wir konnten dieses Keton bei verschiedenen Versuchen, wobei wir die Japansäure auf 200° und höher erhitzten, nicht erhalten. Der angegebene Schmelzpunkt liegt übrigens mehr als 20° über dem des Cyclo-eikosanons. Da auch die von *Geitel* und *Want* angegebenen Analysenwerte nicht gut auf die angenommene Ketonformel stimmen, so muss es dahingestellt bleiben, woraus die von diesen Forschern erhaltene Substanz bestand.

Um vollständige Klarheit über die Konstitution der Japansäure zu erreichen, haben wir die Nonadecan-1,19-dicarbonsäure synthetisch hergestellt durch Elektrolyse eines Gemisches der Natriumsalze von Octen-1-säure-8 und von der Estersäure der Tetradecan-1,14-dicarbonsäure und nachherige Ozonisation der erhaltenen Dokosen-1-säure-22.



Diese synthetische Säure erwies sich mit der Japansäure tatsächlich als identisch.

*Schaal*<sup>2)</sup> isolierte noch aus dem Japanwachs in unreinem Zustand zwei Säuren, die er als die nächstniedrigeren Homologen der Japansäure betrachtete: die Heptadecan-1,17-dicarbonsäure und die Octadecan-1,18-dicarbonsäure. Wir konnten für die Anwesenheit von nennenswerten Mengen dieser Säuren in dem von uns untersuchten Japanwachs keinen Anhaltspunkt beobachten. Bei der fraktionierten Destillation der Ester der durch Verseifung des Japanwachses gewonnenen Säuren erhält man zwar Zwischenfraktionen zwischen Palmitinsäure- und Japansäure-ester. Aber bei dem Cyclisationsversuche durch Erhitzen der Thoriumsalze dieser Säurefraktion konnten wir nur die Bildung von Cyclo-eikosanon andeuten.

### Experimenteller Teil.

#### *Cyclo-decanon*<sup>3)</sup>.

1200 g Nonan-1,9-dicarbonsäure wurden in üblicher Weise in das Yttriumsalz verwandelt. Das resultierende Salz wurde in einem elektrisch

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 61, 153 (1900).

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Diese Beschreibung dient als Ergänzung der früheren Angaben in *Helv.* 9, 252 (1926).



geheizten Etagenofen bei einem Vakuum von 18 mm Druck sorgfältig zersetzt. Die Zersetzungstemperatur betrug 350—500°. Die Hauptmenge der Dämpfe wurde in einem mit Xylol gefüllten Waschapparat gewaschen und die letzten Spuren mit Eis- und Kohlendioxyd-Äther kondensiert.

Durch fraktionierte Destillation mit einer *Widmer*-kolonne wurde das Xylol und der Vorlauf bis zu 70° bei 17 mm abgetrennt. Von da ab wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1) 70—85°, 3,65 g, 2) 85—100°, 18,5 g. Im *Ladenburg*-Kolben bei 13 mm weiter destilliert: 3) 100—120°, 48,9 g, 4) 120—150°, 30,7 g, 5) 150—180°, 50 g. Schliesslich wurde im *Claisen*-Kolben bei 0,1 mm ausdestilliert: 6) 145—190°, 47 g, 7) 190—250°, 130 g. Der Rückstand betrug 30 g.

Die Fraktionen 1, 2, 3, 4 und 7 wurden mit 10-proz. alkoholischer essigsaurer Semicarbazidlösung versetzt und in Schalen eindunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Semicarbazone wurden mit Wasser und hierauf mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen. Die erhaltenen Semicarbazonmengen und die zugehörigen Schmelzpunkte waren:

Frakt. 1)	0,76 g	Smp. 135—155°
„ 2)	4,5 g	„ 95—110°
„ 3)	13,7 g	„ 117—160°
„ 4)	0,15 g	„ 155—165°
„ 7)	45 g	„ 228°

Durch Zerlegen mit Oxalsäure und nachfolgendes Schütteln mit gesättigter Bisulfitlösung konnte das aliphatische Keton fast vollständig entfernt werden<sup>1)</sup>. Das nun neuerdings dargestellte Semicarbazon hatte einen Smp. von 180—190°. Ausbeute 5,5 g. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt nicht mehr weiter erhöht werden und zeigte den konstanten Wert von 205—207°. Ausbeute 3 g.

Aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure regeneriert, stellt das Keton ein farbloses, unter 13 mm Druck bei 106—107° überggehendes Öl dar, das in Eis vollständig erstarrt und bei 16—17° schmilzt.

$$d_4^{19} = 0,9576 \quad n_D^{19} = 1,4790 \quad M_D \text{ ber. für } C_{10}H_{18}O = 46,21; \text{ gef.} = 45,63$$

Nach längerem Stehen bei etwa 10° krystallisiert die Hauptmenge des Ketons aus dem flüssigen Präparat aus. Dasselbe wurde abfiltriert und gut abgesaugt, wonach der Smp. bei 28° liegt. Nach dem Liegengelassen des Präparats auf Ton ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Davon wurden wiederum die Daten bestimmt:

$$d_4^{20} = 0,9654^2) \quad n_D^{30} = 1,4782 \quad (\text{daraus ber. } n_D^{20} = 1,4827) \quad M_D \text{ gef.} = 45,57$$

Vom flüssigen Anteil wurde gefunden  $n_D^{30} = 1,4733$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Seite 684.

<sup>2)</sup> Bestimmt in unterkühltem Zustande.

*Cyclo-eikosan-1,11-dion.*

Die beim Cyclodecanon, aus Fraktion 7 erhaltenen 45 g des bei 228° schmelzenden, in Alkohol äusserst schwer löslichen Semicarbazons wurden mit konz. Oxalsäure gespalten. Das schon in rohem Zustande gut krystallisierende Keton destillierte man bei 0,3 mm. Man erhielt so 15 g einer bei 193° übergelenden Mittelfraktion, die in der Vorlage sofort erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert entsteht ein in schönen Säulen krystallisierendes Produkt, das bei 49—51° schmilzt.

0,1012 g Subst. gaben 0,2885 g CO<sub>2</sub> und 0,1102 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 77,84	H 11,77%
	Gef. „ 77,75	„ 12,19%

$d_4^{50} = 0,9232$      $n_D^{50} = 1,4662$      $M_D$  für C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> ber. = 92,43; gef. = 92,53.

Dioxim. 0,5 g Keton wurden mit 0,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,6 g Soda in Methylalkohol einige Stunden am Wasserbad gekocht. Nach dem Verdünnen mit heissem Wasser und darauffolgendem Filtrieren erhält man das Dioxim als weisses Pulver, welches aus Alkohol umkrystallisiert in kugeligen Aggregaten anschiesst. Der konstante Smp. liegt bei 147—148°.

4,604 mg Subst. gaben 12,000 mg CO<sub>2</sub> und 4,54 mg H<sub>2</sub>O

4,680 mg Subst. gaben 12,240 mg CO<sub>2</sub> und 4,67 mg H<sub>2</sub>O

3,172 mg Subst. gaben 0,242 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 714 mm)

3,390 mg Subst. gaben 0,255 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19,0°, 714 mm)

C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 71,0	H 11,2	N 8,3%
	Gef. „ 70,96; 71,34	„ 11,04; 11,16	„ 8,39; 8,26%

*Abbau des Cyclo-eikosan-1,11-dions zur Octadecan-1,18-dicarbonssäure.*

3 g Diketon wurden mit 1 g Benzaldehyd und einer Lösung von 0,8 g Natrium in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt und zwei Wochen stehen gelassen, wobei sich etwas Schmierien abscheiden. Durch Aufnehmen in Äther und Waschen mit Wasser kann das Produkt vollständig von Alkali befreit werden. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde kurz mit Wasserdampf destilliert, um den überschüssigen Benzaldehyd zu entfernen. Den Destillationsrückstand nahm man in Äther auf und wusch ihn mit Sodalösung, trocknete über Natriumsulfat und verjagte den Äther. Durch Erhitzen während einer Stunde mit 2 g Natriumbisulfat auf 200° konnte eine vollständige Wasserabspaltung erreicht werden. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 3,1 g einer zähen, amorphen Substanz. Diese wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und während 8 Stunden mit Ozon behandelt. Die ozonisierte Lösung versetzte man nun direkt mit Chromsäure, entsprechend 1 Atom Sauerstoff. Die grün gefärbte Lösung wurde mit Salzsäure und Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Durch Veresterung der so gewonnenen Substanz mit 10 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 2 g konz. Schwefelsäure erhielt man 2 g Methylester. Dieser wurde bei 0,1 mm destilliert und die

1,5 g betragende Fraktion vom Sdp. 210—230° aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der bei 59—60° C schmelzende Dimethylester der 9-Keto-octadecan-1,18-dicarbonsäure bildet feine weisse Blättchen.

5,05 mg Subst. gaben 12,76 mg CO<sub>2</sub> und 4,80 mg H<sub>2</sub>O  
 5,18 mg Subst. gaben 13,09 mg CO<sub>2</sub> und 4,91 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{40}O_5$  Ber. C 68,7 H 10,5%  
 Gef. „ 68,91; 68,92 „ 10,65; 10,64%

Der Ester wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die durch Ansäuern ausgefällte Säure mit Benzol ausgezogen und nach *Clemmensen* reduziert. 1,3 g Säure wurden zu 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure gegeben und mit 20 g amalgamiertem Zink während 4 Stunden unter kräftigem Durchleiten von Salzsäuregas gekocht. Durch Ausziehen mit Benzol und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel konnte die Octadecan-1,18-dicarbonsäure rein gewonnen werden. Sie schmolz bei 119—121° und gab mit der bei 117—119° schmelzenden, mittelst der *Kolbeschen* Synthese<sup>1)</sup> gewonnenen Säure keine Schmelzpunktsdepression.

5,158 mg Subst. gaben 13,310 mg CO<sub>2</sub> und 5,17 H<sub>2</sub>O  
 4,660 mg Subst. gaben 11,985 mg CO<sub>2</sub> und 4,66 H<sub>2</sub>O  
 $C_{20}H_{38}O_4$  Ber. C 70,2 H 11,1%  
 Gef. „ 70,38; 70,19 „ 11,22; 11,20%

*Reduktion des Cyclo-eikosan-1,11-dions zum Cyclo-eikosanon.*

3 g reines Diketon wurden während 13 Stunden mit 25 g amalgamiertem Zink und 15 cm<sup>3</sup> Salzsäure (5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Wasser) bei 130° Ölbadtemperatur gekocht, dann mit Äther ausgezogen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und vom Äther befreit. Der 3 g betragende Rückstand wurde mit Semicarbazid behandelt und das erhaltene Produkt oft mit heissem Alkohol ausgewaschen, in welchem das Disemicarbazon fast unlöslich ist. Rückstand 3,1 g.

Aus den Mutterlaugen konnte durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren 0,3 g des Monosemicarbazons gewonnen werden. Dasselbe wurde durch tiefsiedenden Petroläther erschöpfend gewaschen und so von einer geringen Menge beigemengtem Kohlenwasserstoff befreit. Das durch mehrmaliges Umkrystallisieren in Form von Blättchen erhaltene Semicarbazon des Cyclo-eikosanons zeigte den konstanten Smp. von 179—180°.

5,141 mg Subst. gaben 13,48 mg CO<sub>2</sub> und 5,06 mg H<sub>2</sub>O  
 3,729 mg Subst. gaben 9,790 mg CO<sub>2</sub> und 3,64 mg H<sub>2</sub>O  
 1,388 mg Subst. gaben 0,156 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 726 mm)  
 1,009 mg Subst. gaben 0,117 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 726 mm)  
 $C_{21}H_{41}ON_3$  Ber. C 71,73 H 11,76 N 11,95%  
 Gef. „ 71,54; 71,60 „ 11,03; 10,93 „ 12,64; 12,79%

Das Semicarbazon wurde mit 15-proz. Salzsäure zerlegt und das erhaltene Keton bei 0,3 mm destilliert. Bei diesem Druck geht es als

<sup>1)</sup> Vergl. eine spätere Mitteilung.

farbloses, rasch erstarrendes Öl vom Sdp. 170—171° über. Aus Alkohol krystallisiert es in feinen harten Blättchen, die bei 58—59° schmelzen.

4,030 mg Subst. gaben 12,03 mg CO<sub>2</sub> und 4,80 mg H<sub>2</sub>O

5,479 mg Subst. gaben 16,39 mg CO<sub>2</sub> und 6,44 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O Ber. C 81,50 H 13,04%

Gef. „ 81,44; 81,57 „ 13,34; 13,16%

*Aufarbeitung des Japanwachses auf die höheren Säuren und Gewinnung des Cyclo-eikosanons.*

3 kg Japanwachs wurden mit 1 Liter 50-proz. Kalilauge, 3 Liter Wasser und 3 Liter Alkohol mehrere Stunden am Wasserbade erwärmt, wonach sich eine klare braune Lösung gebildet hatte. Der Alkohol wurde darauf durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten erhält man eine feste Masse, die durch mehrmaliges Schmelzen unter frischem Wasser gereinigt wurde. Darauf trennte man den bei 0,5 mm bis 195° siedenden Anteil, der die Hauptmenge der im Japanwachs anwesenden Fettsäuren enthält, durch Destillation ab. Der etwa 700 g betragende braune Rückstand wurde durch mehrtägiges Kochen mit 3,5 Liter Alkohol und 450 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure, worin er nur zum Teil gelöst ist, vollständig verestert<sup>1)</sup>. Nachdem man sich durch das Aufarbeiten einer kleinen Probe überzeugt hatte, dass keine sauren Anteile mehr vorhanden sind, wurde durch Abdestillieren eines Teils Alkohol, Verdünnen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Waschen der ätherischen Lösung mit Natronlauge und Wasser das Estergemisch isoliert und dann bei 0,5 mm destilliert. Dabei gingen 470 g eines kontinuierlich von 160—230° siedenden Estergemisches über. Da der ca. 200 g betragende Rückstand infolge starker Zersetzung nicht weiter destilliert werden konnte, wurde er mehrmals mit zusammen 1,5 Liter Petroläther ausgezogen, wobei schwerlösliche Schmierer ungelöst blieben. Durch Destillation des in Petroläther löslichen Anteils wurden wieder etwa 10 g Substanz vom Sdp. 220—235° (0,5 mm) gewonnen. Da infolge heftiger Zersetzung nicht weiter destilliert werden konnte, wurde der Rückstand einige Mal heiss mit Alkohol digeriert, jedesmal rasch mit kaltem Wasser abgekühlt und abgossen. Durch Destillation der in Alkohol löslichen Substanz konnten wieder 20 g vom Sdp. 220—235° (0,5 mm) erhalten werden. Eine nochmalige Behandlung des Rückstandes, dessen weitere Destillation wegen eintretender Zersetzung abgebrochen wurde, mit Alkohol gab ein Extrakt, der nicht mehr destillierbar war.

Durch Fraktionierung der gesamten Destillate erhielt man schliesslich folgende Fraktionen (bei 0,2 mm):

1) 147—158°, 240 g, 2) 158—175°, 45 g, 3) 175—185°, 50 g, 4) 185—195°, 30 g, 5) 195—200°, 40 g, 6) 205—210°, 31 g, 7) 210—220°, 38 g, 8) 220—230°, 20 g.

<sup>1)</sup> E. Tassilly, Bl. [4] 9, 613 (1911) isolierte auch die Japansäure über den Ester.

Während die ersten Fraktionen dickflüssige Öle darstellen, sind die von Fraktion 4 an salbenartig. Von den Fraktionen 4—8 wurden die Äquivalentgewichte durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge bestimmt:

- 4) 0,345 g Subst. verbrauchen 10,9 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge, Äquiv.-Gew. = 316
- 5) 0,669 g Subst. verbrauchen 34,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge, Äquiv.-Gew. = 195
- 6) 0,410 g Subst. verbrauchen 17,7 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge, Äquiv.-Gew. = 233
- 7) 0,823 g Subst. verbrauchen 34,1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge, Äquiv.-Gew. = 241

Für C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (Japansäure-diäthylester) Ber. Äquiv.-Gew. 206

Für C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> " " " 234

Die einzelnen Fraktionen wurden durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und mit den erhaltenen Säuren einige Versuche ausgeführt, worüber in folgendem berichtet wird.

Fraktion 4. Die daraus gewonnene Säure ist nur z. T. fest. Ein Teil besteht aus einer salbigen Masse. Sowohl beim Zersetzen des Säuregemisches durch Erhitzen auf 380—420<sup>o</sup>, wie auch beim trockenen Destillieren des Thoriumsalzes derselben konnten über das Semicarbazon nur Spuren von Keton erhalten werden, das sich nicht genügend reinigen liess.

Fraktion 5. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Säure bei 100—110<sup>o</sup>. Durch weiteres Umkrystallisieren kann der Schmelzpunkt bis auf 110—111<sup>o</sup> und schliesslich auch bis 115<sup>o</sup> gebracht werden. Aus der so gewonnenen Japansäure wurde noch der Dimethylester hergestellt und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt (Smp. der Blättchen 60—61<sup>o</sup>). Diese beiden Präparate wurden mit synthetischer Nonadecan-1,19-dicarbonsäure<sup>1)</sup> (Smp. 112 bis 113<sup>o</sup>) bzw. dem daraus hergestellten Dimethylester (Smp. 57—58<sup>o</sup>) durch Mischproben verglichen und identisch befunden.

Man muss hier allerdings bei der Beurteilung des Wertes der Mischproben von nicht ganz reinen Präparaten vorsichtig sein. Wir hatten schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass in der Reihe der höhermolekularen Polymethylen-dicarbonsäuren und ihrer Derivate nur durch ungewöhnlich oftmaliges Umkrystallisieren das Maximum des Schmelzpunktes erreicht werden kann<sup>2)</sup>. Und die zur Verfügung stehenden Mengen der Präparate erlauben nicht immer bis zum Höchstschmelzpunkt vorzudringen. Die wiederholte Ausführung von Mischschmelzpunkten bei den nächsten Homologen der Japansäure mit Präparaten verschiedenen Schmelzpunktes und Reinheitsgrades zeigte uns, dass beim Mischen unreiner Präparate zweier benachbarter Dicarbonsäuren nicht immer Schmelzpunkt-Depression auftritt, wohl aber wenn man die betreffenden reinen Präparate mengt. So gibt z. B. Japansäure vom Smp. 111<sup>o</sup> mit der nächst höheren Homologen, der Eikosan-1,20-dicarbonsäure<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe S. 681.

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 683 (1927).

<sup>3)</sup> Über die Synthese dieser Säuren vergl. eine spätere Mitteilung.

vom Smp. 118<sup>o</sup>, im Verhältnis 1:1 gemischt, keine Depression (Schmelzpunkt des Gemisches ca. 115<sup>o</sup>). Nimmt man zu dieser Mischprobe dagegen ein bei 115<sup>o</sup> schmelzendes Präparat der Japansäure, so beobachtet man einen Mischschmelzpunkt von etwa 110—112<sup>o</sup>. Mit der niedrigeren Homologen, der Octadecan-1,18-dicarbonsäure<sup>1)</sup> vom Smp. 124<sup>o</sup>, gibt auch die bei 111<sup>o</sup> schmelzende Japansäure eine etwas unterhalb 110<sup>o</sup> schmelzende Mischprobe.

Die rohe Japansäure vom Smp. 100—110<sup>o</sup> wurde ins Thoriumsalz verwandelt und dieses zersetzt. Die bei 150—190<sup>o</sup> (0,3 mm) siedende Fraktion der Zersetzungsprodukte wurde mit Semicarbazid behandelt und das erhaltene Semicarbazon mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach es bei 170—171<sup>o</sup> schmolz. Die Mischprobe mit einem bei 176—177<sup>o</sup> schmelzenden Präparat des Semicarbazons des synthetischen Cyclo-eikosanons<sup>2)</sup> gab keine Depression des Schmelzpunkts. Im ganzen wurde aus 17 g der angewandten rohen Japansäure 0,45 g Semicarbazon vom Smp. 165—170<sup>o</sup> erhalten.

Analyse des Semicarbazons vom Smp. 170—171<sup>o</sup>:

3,523 mg Subst. gaben	9,235 mg CO <sub>2</sub> und	3,56 mg H <sub>2</sub> O
1,081 mg Subst. gaben	0,116 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20 <sup>o</sup> , 710 mm)	
1,278 mg Subst. gaben	0,137 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20 <sup>o</sup> , 710 mm)	
C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 71,73	H 11,76 N 11,95%
	Gef. „ 71,52	„ 11,31 „ 11,73; 11,71%

Aus dem reinsten Semicarbazon wurde das Keton durch Erhitzen mit konzentrierter Oxalsäurelösung regeneriert. Es siedet bei etwa 170<sup>o</sup> (0,3 mm) und schmilzt bei 56—57<sup>o</sup>. Die Mischprobe mit dem bei 58—59<sup>o</sup> schmelzenden synthetischen Cyclo-eikosanon<sup>2)</sup> gibt keine Depression.

3,075 mg Subst. gaben	9,155 mg CO <sub>2</sub> und	3,56 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O	Ber. C 81,50	H 13,04%
	Gef. „ 81,25	„ 12,95%

Fraktion 6 und 7. Beim Verseifen und Umkrystallisieren wurde aus beiden Fraktionen Dicarbonsäure vom Smp. 110<sup>o</sup> erhalten. Durch Zersetzung des Thoriumsalzes wurde auch hier schliesslich nach der oben beschriebenen Arbeitsweise das bei 170<sup>o</sup> schmelzende Semicarbazon erhalten, das mit dem aus Fraktion 4 erhaltenen Präparatgemisch keine Schmelzpunkt-Depression zeigt.

*Oxydation des Cyclo-eikosanons aus Japansäure.* 0,5 g des Ketons wurden mit einer Lösung von 0,4 g Chromtrioxyd in 1 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> Eisessig 12 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Die dabei gebildete Dicarbonsäure schmolz nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 102—104<sup>o</sup>.

4,051 mg Subst. gaben	10,390 mg CO <sub>2</sub> und	3,939 mg H <sub>2</sub> O
4,284 mg Subst. gaben	10,940 mg CO <sub>2</sub> und	4,064 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 70,11	H 11,19%
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	„ „ 69,44	„ 11,06%
	Gef. „ 69,95; 69,69	„ 10,86; 10,61%

<sup>1)</sup> Über die Synthese dieser Säuren vergl. eine spätere Mitteilung.

<sup>2)</sup> Siehe S. 677.

Da die bei der Oxydation des Cyclo-eikosanons zu erwartende Octadecan-1,18-dicarbonsäure bei 124° schmilzt, so war anzunehmen, dass das analysierte Präparat vom Smp. 102—104° stark durch niedrigere Homologe verunreinigt sein muss. Ein Gemisch etwa gleicher Teile reiner Octadecan-1,18-dicarbonsäure und der Heptadecan-1,17-dicarbonsäure (Smp. 119°) schmilzt bei etwa 110°. Mischt man von diesen beiden Säuren etwa  $\frac{1}{3}$  zu unserem Analysenpräparat (Smp. 102—104°), so bedingt die erstere eine Depression des Schmelzpunktes auf etwa 99—102° und die zweite führt zu einem Mischschmelzpunkt von 102—105°.

Beim Dimethylester der analysierten Säure vom Smp. 102—104° lagen die Ergebnisse der analogen Mischproben mit den Dimethylestern der beiden synthetischen Dicarbonsäuren umgekehrt:

- a. Der Dimethylester der Säure vom Smp. 102—104° schmilzt bei 51—53°.
- b. Der Dimethylester der Säure  $C_{20}H_{38}O_4$  schmilzt bei 61—62°.
- c. Der Dimethylester der Säure  $C_{19}H_{36}O_4$  schmilzt bei 59—60°.

Der Mischschmelzpunkt von a und b liegt bei ca. 52—54° und der von a und c bei 48—50°. Die Analyse von a stimmt auf den Dimethylester der Säure  $C_{20}H_{38}O_4$ :

3,168 mg Subst. gaben	8,328 mg $CO_2$ und	3,194 mg $H_2O$
4,262 mg Subst. gaben	11,190 mg $CO_2$ und	4,353 mg $H_2O$
$C_{22}H_{42}O_4$	Ber. C 71,3	H 11,3%
	Gef. „ 71,68; 71,58	„ 11,28; 11,43%

#### *Synthese der Nonadecan-1,19-dicarbonsäure (Japanensäure).*

Durch Elektrolyse eines Gemisches von Octen-1-säure<sup>81)</sup> und der Estersäure von Tetradecan-1,14-dicarbonsäure wurde zunächst der Äthylester der Dokosen-1-säure-22 hergestellt, woraus durch Ozonisation die Nonadecan-1,19-dicarbonsäure entstand.

Die angewandte Methylestersäure schmilzt bei 60—62° und wurde durch partielle Verseifung des Dimethylesters der Tetradecan-1,14-dicarbonsäure gewonnen. Elektrolysiert wurde ein Gemisch der Natriumsalze von 14 g der Octylensäure und 5 g Estersäure. Die Produkte der Elektrolyse wurden in saure und neutrale Anteile zerlegt. Die neutralen Teile wurden durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und durch Destillation mit Wasserdampf zunächst der bei der Elektrolyse entstandene Kohlenwasserstoff abgetrieben. Der Destillationsrückstand wurde mit Äther ausgezogen, um geringe Mengen eines schwerflüchtigen Esters zu entfernen. Beim Stehen schied die Seifenlösung etwas des schwerlöslichen Kaliumsalzes der Octakosan-1,28-dicarbonsäure aus, welches durch Filtration leicht abgetrennt werden konnte. Das Filtrat wurde nun mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers mit alkoholischer Schwefelsäure verestert. Nach der üblichen Aufarbeitung

<sup>1)</sup> Diese Säure ist von *Fairweather*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **46**, 71 (1926) (C. 1926, II. 188) beschrieben. Sie wird als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Azelaestersäure erhalten.

wurden die Ester bei 0,5 mm fraktioniert, wonach etwa die Hälfte bei 185—215° sott. Diese Fraktion enthielt den Dokosensäure-ester neben geringen Mengen Tetradecan-1,14-dicarbonsäure-ester. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wurde eine ziemlich unreine Säure gewonnen, die jedoch durch sukzessive Krystallisation aus Alkohol und Benzol in reiner Form erhalten werden konnte. Die Säure krystallisiert in mikroskopisch feinen Blättchen und schmilzt scharf bei 68—69°. Gegen Brom ist sie ungesättigt.

1,2 g der reinen Dokosensäure wurden in 20 g Kohlenstofftetrachlorid gelöst und in der Kälte mit einem schwachen Ozonstrom behandelt. Nachdem die Lösung gegen Brom in Schwefelkohlenstoff vollständig gesättigt war, wurde sie mit Wasser überschichtet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die resultierende Säure wurde mit Benzol ausgezogen und einmal krystallisieren gelassen. Sie schmolz danach bei 80—90°. Um sie weiter zu reinigen, wurde sie in ihren Methylester übergeführt und destilliert. Der Ester wurde dann 4 mal aus Methylalkohol krystallisiert; er bildet feine, glänzende Blättchen, welche bei 56—57° schmolzen. Diese wurden mit alkoholischem Kali wieder verseift und die Säure von neuem aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert. Sie war sehr schwer zu reinigen und der Schmelzpunkt stieg nur sehr langsam. Nachdem er ungefähr gleich war wie derjenige der Japansäure (111—113°), wurde das Präparat analysiert.

4,550 mg Substanz gaben 11,770 mg CO<sub>2</sub> und 4,59 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 70,8	H 11,2%
	Gef. „ 70,55	„ 11,27%

Die Mischprobe mit einem Präparat der Japansäure vom Smp. 111 bis 113° gab keine Depression. Auch die Ester gaben gar keine Depression.

#### *Cyclo-undecanon*<sup>1)</sup>.

810 g Decan-1,10-dicarbonsäure wurden in das Yttriumsalz verwandelt und dieses nach dem Trocknen im Vakuum von 10 mm bei 300—450° zersetzt. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers bei 10 mm Druck sehr sorgfältig fraktioniert destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1) 65—80°, 40 g, 2) 80—100°, 10,9 g, 3) 100—120°, 44,8 g, 4) 120—150°, 28,7 g. Der Rückstand wurde auf Cyclo-dokosandion verarbeitet (vergl. nächsten Abschnitt). Die Fraktionen 2, 3 und 4 wurden mit der dreifachen Menge 10-proz. alkoholischer Semicarbazidlösung versetzt und verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Semicarbazone konnten durch Waschen mit Wasser und tiefsiedendem Petroläther von öligen Verunreinigungen befreit werden. Man erhielt aus Fraktion 2) 0,7 g Semicarbazon vom Smp. 106—111°, aus 3) 7,1 g vom Smp. 106—112° und aus 4) 0,3 g vom Smp. 170—187°.

<sup>1)</sup> Diese Beschreibung ist eine Ergänzung der früheren Angaben in *Helv.* **9**, 254 (1926).



Durch Spalten mit Oxalsäure und Schütteln des Ketongemisches mit konz. Bisulfitlösung konnte das cyclische Keton zum grössten Teil vom aliphatischen Keton<sup>1)</sup> befreit werden, dessen Bisulfitverbindung abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Das in Äther gelöste Cyclo-decanon wurde ins Semicarbazon verwandelt. Mehrmalige Krystallisation desselben aus Alkohol erhöhte schliesslich den Smp. auf 202—203°. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Durch Spaltung des reinen Semicarbazons mit konz. Oxalsäurelösung und darauffolgendes Destillieren bei 10 mm konnten 0,8 g eines farblosen, bei 108°C übergelenden Öles erhalten werden. Das reine Keton hat einen ganz eigentümlichen Geruch, der an Campher und Schimmel erinnert. Bei 0° erstarrt es vollständig und schmilzt bei 9—10°.

Die Dichte wurde mit zwei verschiedenen Pyknometern bestimmt.

$$d_4^{17,5} = 0,9468 \quad d_4^{17} = 0,9466 \quad n_D^{17} = 1,4786$$

$$M_D \text{ für } C_{11}H_{20}O \text{ Ber. } 50,81; \text{ Gef. } 50,32.$$

*Cyclo-dokosan-1,12-dion.*

Der Nachlauf von der Zersetzung des Yttriumsalses der Decan-1,10-dicarbonsäure wurde bei 1 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt:

1) 130—190°, 42 g, 2) 190—240°, 80 g, 3) 240—250°, 56 g. Der Rückstand betrug nur 5 g. Die Fraktionen 2 und 3 wurden mit 300 cm<sup>3</sup> 10-proz. alkoholischer Semicarbazidlösung kurz erwärmt und dann längere Zeit stehen gelassen. Aus der Fraktion 3 hatten sich sofort Flocken ausgeschieden, während sich aus 2 nur wenig Schmierien isolieren liessen. Durch Auskochen mit 2 Litern Alkohol konnte schliesslich das Semicarbazon als weisses, sich bei 228—230° zersetzendes Pulver erhalten werden. Durch Abdestillieren des Alkohols konnte nur wenig braunes Öl erhalten werden, das nicht mehr mit Semicarbazid in Reaktion trat.

Die Zerlegung der 12 g des erhaltenen Disemicarbazons des Cyclo-dokosan-1,12-dions gelang durch Erhitzen mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung. Das rohe Diketon wurde bei 1 mm Druck rektifiziert. Man erhielt so 8 g einer bei 230° siedenden Fraktion, die ganz erstarrt und aus Alkohol umkrystallisiert in langen Nadeln anschoss und bei 53—54° schmolz. Nach zweimaligem Umkrystallisieren änderte das Diketon seinen Schmelzpunkt nicht mehr. Er lag bei 55—56°. Die Ausbeute beträgt 1%.

0,1463 g Subst. gaben 0,4231 g CO<sub>2</sub> und 0,1595 g H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,50 H 11,98%

Gef. „ 78,84 „ 12,20%

$$d_4^{61} = 0,9114 \quad n_D^{61} = 1,4633 \quad M_D \text{ für } C_{22}H_{40}O_2 \text{ ber. } = 101,64; \text{ gef. } = 101,6.$$

<sup>1)</sup> Vergl. S. 685.

Dioxim: 0,3 g Diketon wurden mit 0,3 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 4 Mol Soda in Methylalkohol gekocht. Nach dem Verdünnen mit heissem Wasser wird das Dioxim gefällt. Es krystallisierte aus Alkohol in feinen Wäzchen, welche bei 150—153° schmolzen, und beim nochmaligen Umkrystallisieren den konstanten Smp. von 151—153° zeigten.

	4,511 mg Subst. gaben 11,950 mg CO <sub>2</sub> und 4,59 mg H <sub>2</sub> O
	4,641 mg Subst. gaben 12,285 mg CO <sub>2</sub> und 4,70 mg H <sub>2</sub> O
	3,03 mg Subst. gaben 0,208 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 714 mm)
	3,42 mg Subst. gaben 0,228 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (17°, 726 mm)
C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 72,1                      H 11,4                      N 7,7%
	Gef. „ 72,27; 72,25    „ 11,40; 11,34    „ 7,57; 7,50%

*Abbau des Cyclo-docosan-1,12-dions zur Eikosan-1,20-dicarbonsäure.*

Dieser Abbau wurde mit den gleichen Substanzmengen wie beim Cyclo-eikosan-1,11-dion ausgeführt. Die Methode blieb genau dieselbe. Die Ausbeute an Dimethylester der 11-Eikosanon-1,20-dicarbonsäure betrug 0,8 g. Er sott unter 0,5 mm Druck etwa bei 240°. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert schmolz der Ester endlich konstant bei 68—70°.

	5,33 mg Subst. gaben 13,72 mg CO <sub>2</sub> und 5,12 mg H <sub>2</sub> O
	4,67 mg Subst. gaben 12,02 mg CO <sub>2</sub> und 4,57 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 69,8                      H 10,76%
	Gef. „ 70,25; 70,20    „ 10,75; 10,95%

Der Ester wurde nun wie früher verseift und nach *Clemmensen* reduziert. Die entstandene Dicarbonsäure wurde in sehr verdünnter Lösung aus Benzol umkrystallisiert, wobei feine weisse harte Wäzchen erhalten werden. Der Smp. lag bei 120—122°. Die Mischprobe mit der auf elektrolytischem Wege gewonnenen, bei 123—124° schmelzenden Eikosan-1,20-dicarbonsäure<sup>1)</sup> lag bei 120—123°.

*Über die neben den cyclischen Ketonen entstehenden aliphatischen Methylketone.*

Die Trennung dieser Ketone kann durch Schütteln der bei der Cyclisation erhaltenen Fraktion, die zur Darstellung des Semicarbazongemisches dient, mit gesättigter Natriumbisulfitlösung bewirkt werden. Da jedoch die höheren aliphatischen Methylketone besonders in Verdünnung nur äusserst langsam mit Bisulfit reagieren, so ist es viel zweckmässiger, die Behandlung mit Bisulfit bei dem Ketongemisch durchzuführen, das durch Spaltung des Roh-semicarbazons gewonnen wird. Um eine annähernd quantitative Trennung durchzuführen, muss in manchen Fällen wiederholt einige Wochen mit konzentrierter Bisulfitlösung geschüttelt werden. Man machte dabei auch die Beobachtung, dass die Umsetzung mit dem Bisulfit bei verschiedenen Ansätzen des

<sup>1)</sup> Vergl. eine spätere Mitteilung.

gleichen Ketongemisches nicht immer gleich schnell verläuft, und dass das Mengenverhältnis zwischen cyclischem und aliphatischem Keton bei verschiedenen Zersetzungsversuchen des gleichen Salzes schwanken kann.

Methyl-nonyl-keton. Das neben Cyclo-decanon aus der Bisulfid-Verbindung regenerierte Keton gab ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei etwa 115° schmolz. Infolge der kleinen vorhandenen Menge konnte das Produkt wohl nicht in ganz reiner Form erhalten werden.

3,710 mg Subst. gaben 8,605 mg CO<sub>2</sub> und 3,51 mg H<sub>2</sub>O

2,775 mg Subst. gaben 0,462 mg N<sub>2</sub> (24°, 728 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 63,4 H 11,0 N 18,5%  
 Gef. „ 63,28 „ 10,58 „ 18,32%

Methyl-decyl-keton (neben Cyclo-undecanon). Auch hier war die Menge der Substanz für eine völlige Reinigung des Semicarbazons zu gering. Der Schmelzpunkt (104—105°) des analysierten Präparats ist jedenfalls zu tief.

3,572 mg Subst. gaben 0,524 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 731 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 17,42 Gef. N 16,55%

Methyl-undecyl-keton (neben Cyclo-dodecanon). Das Semicarbazon schmilzt bei 115—116°.

3,22 mg Subst. gaben 0,48 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 729 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 16,4 Gef. N 16,61%

Methyl-dodecyl-keton (neben Cyclo-tridecanon). Der Schmelzpunkt des Semicarbazons lag bei 115—117°.

2,515 mg Subst. gaben 0,358 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 726 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 15,6 Gef. N 15,90%

Methyl-tetradecyl-keton (neben Cyclo-pentadecanon). Der Schmelzpunkt des Semicarbazons lag bei 117—118°.

4,636 mg Subst. gaben 11,710 mg CO<sub>2</sub> und 4,905 mg H<sub>2</sub>O

3,785 mg Subst. gaben 0,483 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 729 mm)

C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 68,61 H 11,88 N 14,13%  
 Gef. „ 68,93 „ 11,84 „ 14,12%

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton schmolz bei 38°. *Krafft*<sup>1)</sup> gibt für das Keton, das er durch Destillation eines Gemisches von essigsäurem und pentadecansäurem Baryum gewann, den Smp. 43° an. Um ein Vergleichspräparat zu haben, stellten wir es synthetisch auf einem anderen Wege her. Es wurde zunächst aus dem käuflichen Dodecylalkohol Tridecylbromid gewonnen und dann der damit bereitete Tridecyl-acetessigester gespalten.

In auf 100° erhitzten Dodecylalkohol wurde bis zur Sättigung trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Das Dodecylbromid siedet bei 145° (15 mm). Dieses Bromid wurde in wässrig-alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid 15 Stunden gekocht, das so entstandene Nitril

<sup>1)</sup> B. 15, 1707 (1882).

direkt mit Kalilauge in der Hitze verseift und die Tridecansäure mit alkoholischer Schwefelsäure verestert. Der Siedepunkt des Esters liegt bei 155° (12 mm). 12,8 g dieses Esters wurden weiter mit 15 g Natrium und 200 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohol reduziert, wobei man 8,5 g Tridecylalkohol vom Sdp. 155° (13 mm) erhielt. Das daraus bereitete Bromid sott bei 150° (12 mm) und erstarrte vollständig. Beim Kochen einer Lösung von 0,7 g Natrium in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol und 5 g Acetessigester mit 7,7 g des Bromids bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus erhält man ca. 6 g eines bei 150° (12 mm) siedenden, vollständig bromfreien Öls, das wohl aus dem Äthyl-tridecyl-äther besteht und nach kurzer Zeit völlig erstarrt, und 1,2 g eines dickflüssigen, bei 150—160° (1 mm) siedenden Öls, das wohl den Tridecyl-acetessigester darstellt, da es beim Kochen mit 4 g Baryumhydroxyd in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und 30 cm<sup>3</sup> Wasser das bei 165° (12 mm) siedende Methyl-tetradecyl-keton liefert, dessen Semicarbazon bei 120° schmolz und mit dem Semicarbazon des bei 117—118° schmelzenden, neben Cyclo-pentadecanon entstandenen Methyl-tetradecyl-ketons keine Schmelzpunkt-Depression gibt.

Methyl-pentadecyl-keton (neben Cyclo-hexadecanon). Dessen Semicarbazon schmilzt bei 116—118°.

4,530 mg Subst. gaben 0,545 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 725 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON<sub>3</sub> Ber. 13,49 Gef. N 13,29%

Methyl-hexadecyl-keton (neben Cyclo-heptadecanon). Das Semicarbazon schmilzt bei 114—116°.

Methyl-heptadecyl-keton (neben Cyclo-octadecanon). Der Schmelzpunkt des Semicarbazons liegt bei 117—119°.

3,002 mg Subst. gaben 0,335 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 725 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 12,40 Gef. N 12,40%

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co., A.-G.*

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

### Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XII<sup>1)</sup>.

## Über die Herstellung methylierter 14-, 15- und 17-gliedriger cyclischer Ketone

von *L. Ruzicka, H. Schinz und M. Pfeiffer.*

(21. V. 28.)

Da das Muscon als 1-Methyl-cyclopentadecan-3-on aufzufassen ist, war es von Interesse, den Geruch von Methylderivaten derjenigen höhergliedrigen Ketone kennen zu lernen, die schon an und für sich einen Moschusgeruch aufweisen, also hauptsächlich der vom 14- bis zum

<sup>1)</sup> XI. Mitt. vergl. Helv. **11**, 670 (1928).

17-gliedrigen Ring. Deren Darstellung wurde nun in einer Reihe von Fällen durch Erhitzen von Thorium- oder Yttriumsalzen von Methylderivaten der Polymethylen-dicarbonsäuren versucht. Bei den untersuchten Beispielen befanden sich Methylgruppen in 1-, 2-, 3- und 4-Stellung vom Carboxyl. Man machte nun die bemerkenswerte Beobachtung, dass sich nur aus denjenigen Dicarbonsäuren cyclische Ketone isolieren liessen, welche die Methylgruppen in 3- oder 4-Stellung aufweisen. Die in 1- oder 2-Stellung substituierten Säuren gaben dagegen überhaupt keine nachweisbaren Mengen cyclischen Ketons oder in einigen Fällen so wenig, dass deren Anwesenheit gerade durch den Moschusgeruch angedeutet werden konnte. Diese Hinderung des Ringschlusses durch benachbarte Methylgruppen bildet ein weiteres Beispiel einer oft beobachteten Erscheinung, dass Alkylgruppen an bestimmter Stelle gewisse Ringbildungsreaktionen hemmen können. Umgekehrt kennt man aber auch wieder Fälle, wo die Entstehung eines Ringes gerade durch der Ringschlussstelle benachbarte Alkylgruppen gefördert wird. Bei den hochgliedrigen Ketonen ist letzteres jedenfalls nicht die Regel, da in unseren positiven Fällen die Ausbeute nicht höher war als bei der Entstehung der nicht methylierten Ringe.

Im Folgenden sei zunächst eine kurze Übersicht der untersuchten Beispiele gegeben. Negative Ergebnisse wurden erzielt in folgenden Fällen:

13-Ring. 1,3-Dimethyl-cyclo-tridecan-2-on, 1-Methyl-cyclo-tridecan-3-on.

14-Ring. 1-Methyl-cyclo-tetradecan-2-on.

15-Ring. 1-Methyl-cyclo-pentadecan-2-on, 1,3-Dimethyl-cyclo-pentadecan-2-on. 1-Methyl-cyclo-pentadecan-3-on, 1,5-Dimethyl-cyclo-pentadecan-3-on.

Nur in den letzteren beiden Fällen war es möglich, im Reaktionsprodukt die Anwesenheit von Spuren dieser Ketone durch den Geruch wahrscheinlich zu machen. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Hier soll nur noch hervorgehoben werden, dass es in einigen Fällen gelang, krystallisierte Semicarbazone zu erhalten, die aber beim Spalten keine nach Moschus riechenden Ketone gaben und der Analyse nach wahrscheinlich aus den Methylderivaten der aliphatischen Methylketone der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{CH}_3$  bestanden, wie sie als Nebenprodukte bei der Bildung hochgliedriger Ringe fast immer beobachtet wurden<sup>1)</sup>.

Positiv verliefen folgende Ringschlussversuche:

14-Ring. 1-Methyl-cyclo-tetradecan-4-on.

15-Ring. 1-Methyl-cyclo-pentadecan-4-on, 1-Methyl-cyclo-pentadecan-5-on.

<sup>1)</sup> Siehe darüber Helv. 11, 670 (1928).

Diese drei Ketone zeigen den gleichen Moschusgeruch, wie die nicht-methylierten Grundkörper. Sogar die Nuance des Geruches stimmt in beiden Fällen weitgehend überein.

Um auch noch den Einfluss der 1-ständigen Methylgruppe auf den Geruch kennen zu lernen, wurden das 1-Methyl-cyclo-pentadecanon und das 1-Methyl-cyclo-heptadecanon durch Methylierung des Exaltons bzw. des Dihydro-zibetons mit Natriumamid und Methyljodid nach der Methode von *Haller* hergestellt. Der Geruch der so gewonnenen Ketone ist wieder weitgehend derselbe, wie bei den nichtmethylierten Produkten, aber eher etwas schwächer.

Im Anschluss an diese Versuche ist im experimentellen Teil noch die Darstellung des Methyl-cyclo-pentadecans beschrieben, ausgehend von dem durch Umsetzung des Exaltons mit Methylmagnesiumjodid gewonnenen tertiären Alkohol, ferner Wasserabspaltung zum Methyl-cyclo-pentadecan und katalytische Hydrierung des letzteren. Das Methyl-cyclo-pentadecan war benötigt als Vergleichskörper bei der Konstitutionsaufklärung des Muscons<sup>1)</sup>.

Es sei noch erwähnt, dass der oben durch den Geruch geführte Nachweis für die Entstehung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-3-ons als Synthese des d,l-Muscons betrachtet werden kann.

Die für diese Versuche benötigten methylierten Dicarbonsäuren wurden von den Herren *Ph. Chuit* und seinen Mitarbeitern *F. Boelsing*, *J. Hausser* und *G. Mallet*<sup>2)</sup> hergestellt. Für diese ebenso wertvolle wie mühsame Hilfe sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Bemerkungen über die optische Aktivität der aus Citronellal gewonnenen Methyl-polymethylen-dicarbonsäuren.

*R. Steiger* und der eine von uns<sup>3)</sup> beschrieben die Gewinnung von methylierten Polymethylen-dicarbonsäuren durch Kettenverlängerung und Oxydation ausgehend von d-Citronellal. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, dass mit zunehmender Kettenlänge die optische Aktivität der Zwischenprodukte sukzessive abnahm und bei den Dicarbonsäuren konnte mit dem zur Verfügung stehenden Polarimeter überhaupt keine Drehung der polarisierten Lichtebene beobachtet werden. Man konnte daraus entweder die Schlussfolgerung ziehen, dass diese Säuren latent bzw. unmessbar optisch aktiv seien oder aber, dass im Verlauf der synthetischen Operationen in Gegenwart starken Alkalis Racemisation eingetreten sei. Wir neigten zur letzteren Annahme, da man am Beispiel der durch Abbau des Muscons gewonnenen 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure, die ein  $[\alpha]_D = \text{ca.} + 5,0^{\circ}$  besitzt, eine

<sup>1)</sup> Vergl. *Helv.* **9**, 1008 (1926).

<sup>2)</sup> *Helv.* **10**, 167 (1927) und eine spätere Mitteilung.

<sup>3)</sup> *Helv.* **10**, 680 (1927). Bei dieser Gelegenheit sei auch noch auf einen Druckfehler auf Seite 682 hingewiesen. In Zeile 8 von unten soll es statt „3-Methyl-tridecan“ heissen: „3-Methyl-dodecan“.

relativ beträchtliche optische Aktivität einer methylierten Polymethylen-dicarbonsäure mit langer Kette kennen gelernt hatte.

Wir haben nun das 1-Methyl-cyclo-pentadecan-5-on, dessen Synthese oben aus der von inaktivem Ausgangsmaterial hergestellten Dicarbonsäure erwähnt ist, auch ausgehend von der aus Citronellal gewonnenen Säure durchgeführt und beobachteten beim so gewonnenen Keton ein  $[\alpha]_D = \text{ca. } + 3,5^\circ$ . Wir haben dann die Drehung der angewandten Dicarbonsäure nochmals in einem sehr empfindlichen Polarimeter in 25-proz. alkoholischer Lösung geprüft und sie als vollständig inaktiv gefunden. Die Bildung eines optisch aktiven Ketons zeigt aber, dass diese 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure latent optisch aktiv sein muss. Daraufhin wurde die Polarisierung einiger anderer der aus Citronellal seinerzeit hergestellten Dicarbonsäuren nochmals im empfindlichen Polarimeter untersucht und bei der 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure und der 4-Methyl-pentadecan-1,15-dicarbonsäure schwache Linksdrehungen konstatiert. Bedenkt man noch, dass  $[\alpha]_D$  des Muscons  $= - 12^\circ$  beträgt, so sieht man hier allgemein, dass durch die Entfernung der Methylgruppe vom Carbonyl die Höhe der Drehung abnimmt. Die Annahme einer Racemisierung scheint uns also zur Erklärung der scheinbaren Inaktivität oder sehr geringen optischen Aktivität dieser Dicarbonsäuren nicht mehr nötig zu sein; wir möchten es aber dahingestellt sein lassen, ob nicht doch vielleicht partielle Racemisierung bei den synthetischen Operationen stattfand. Sehr wahrscheinlich scheint jedoch eine solche Annahme nicht zu sein, da es uns nicht gelungen ist, die aus Citronellal hergestellte 1-3-Methylkorksäure oder die durch Oxydation des Muscons gewonnene d-2-Methyl-1,13-tridecan-dicarbonsäure durch Erhitzen im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure auf  $160^\circ$  oder mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge auf die gleiche Temperatur zu racemisieren<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

*Versuch zur Gewinnung des 1,3-Dimethyl-cyclo-tridecan-2-ons aus Tetradecan-2,13-dicarbonsäure<sup>2)</sup>.*

Es wurden 93 g eines bei  $103\text{--}104^\circ$  schmelzenden Präparates und 80 g eines bei  $96\text{--}102^\circ$  schmelzenden (aus dem Gemisch der beiden Stereoisomeren der Tetradecan-1,13-dicarbonsäure bestehend) ins Thoriumsalz verwandelt. Beim Eingießen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure in die Lösung von überschüssigem Thoriumnitrat fällt erst nach einigen Minuten das gelatinöse Thoriumsalz aus, das

<sup>1)</sup> Die Hely. **10**, 683 (1927) gemachte Angabe, dass die ohne Anwendung von Alkali hergestellte 1-3-Methylkorksäure ein höheres Drehungsvermögen besitzen soll, erwies sich bei der Nachprüfung im empfindlichen Polarimeter als unrichtig.  $[\alpha]_D$  von allen Präparaten ist ca.  $- 1,3^\circ$  (in ca. 25-proz. alkohol. Lösung).

<sup>2)</sup> Über die Gewinnung dieser Säure vergl. eine spätere Publikation von Ph. Châtit, F. Boelsing, J. Hausser und G. Mallet.

sich beim Stehen zusammenballt und dann gut filtrieren lässt. Beim Waschen desselben mit Wasser geht es wieder teilweise gallertartig durchs Filter. Die erhaltenen Gewichtsmengen des Thoriumsalzes entsprechen genau den für das neutrale Salz berechneten.

Bei der Hitzezersetzung des Thoriumsalzes der höherschmelzenden Säure erhielt man 42 g neutraler Produkte, wovon 21 g bei 12 mm von etwa 40—210° sieden. Ausser den bis 110° siedenden 5 g wurden die anderen Fraktionen mit methylalkoholischer Semicarbazidlösung mehrere Tage geschüttelt; den Alkohol liess man dann verdunsten, der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit Sodalösung und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende ölige Produkt, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisieren wollte, enthält etwa 10% N<sub>2</sub>, während sich für das Semicarbazon des Dimethyl-cyclo-tridecanons C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub> 14,9% berechnen. Um das Gemisch der Semicarbazone von den Beimengungen möglichst zu befreien, wurde etwa 20 Stunden Wasserdampf durchgeleitet, wonach aber immer noch geringe Mengen öli-ger Stoffe übergehen. Man erhielt so 8,5 g flüchtiger Produkte und nach dem Zersetzen des Rückstandes der Wasserdampfdestillation durch Erhitzen mit konzentrierter Oxalsäurelösung sieden 5,4 g des regenerierten Ketongemisches kontinuierlich von etwa 130° (12 mm) bis 170° (1 mm).

Es wurde dann versucht, aus diesem Ketongemisch ein Thiosemicarbazon zu bereiten. Zu diesem Zwecke wurde es in wässrig-alkoholischer Lösung mit Thiosemicarbazid erwärmt. Da aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt keine krystallisierten Teile zu isolieren waren, wurde mit Silbernitrat gefällt, und den Niederschlag (etwa 1 g) zersetzte man durch Erwärmen mit Salzsäure. Das so regenerierte Keton sott bei etwa 125° (1 mm) und zeigt einen wenig charakteristischen, angenehmen, aber jedenfalls nicht an Moschus erinnernden Geruch.

Das wohl nicht ganz einheitliche Keton besitzt 79,5% C und 13,0% H. Für das Dimethyl-cyclo-tridecanon C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O berechnen sich 80,3% C und 12,6% H und für das aus der Tetradecan-dicarbonsäure sich ableitende Methylketon C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O: 80,3% C und 13,3% H.

*Versuch zur Gewinnung des 1-Methyl-cyclo-tridecan-3-ons aus 2-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonsäure<sup>1)</sup>.*

Aus 34 g der Dicarbonsäure hergestelltes Thoriumsalz wurde der Hitzezersetzung unterworfen. Von den dabei erhaltenen 17 g der Zersetzungsprodukte sieden 7,5 g von 40—230° (12 mm). Alle diese Fraktionen wurden mit Semicarbazid behandelt, dabei jedoch nur aus der bei 130—150° (12 mm) siedenden ein krystallisiertes Semicarbazon (etwa 0,1 g) gewonnen. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung dieser Säure vergl. *Chuit, Boelsing, Hausser und Mallet*, Helv. 10, 178 (1927).



Alkohol bei 120°. Es ist nicht sicher, ob dieses Produkt einheitlich ist; die Analysen stimmten jedenfalls nicht genau für eines der aus Analogiegründen anzunehmenden Ketone.

$C_{15}H_{29}ON_3$ (aus cycl. Keton)	Ber. C 67,4	H 10,9	N 15,7%
$C_{16}H_{33}ON_3$ (aus aliph. Methylketon)	„ „ 67,8	„ 11,7	„ 14,8%
	Gef. „ 68,4	„ 11,5	„ 14,9%

Am wahrscheinlichsten ist also, dass unreines aliphatisches Keton vorliegt. Beim Spalten des Semicarbazon mit Oxalsäure wird ein Keton erhalten, das keinen charakteristischen Geruch aufweist.

Die anderen erwähnten, mit Semicarbazon behandelten Fraktionen (unter 130° und über 150°, 12 mm) wurden auf neutrale Anteile aufgearbeitet und Wasserdampf so lange durchgeleitet, bis fast keine flüchtigen Stoffe mehr übergehen. Der Destillationsrückstand bestand aus 3 g eines dicken Öls, das 8,8% N enthält, also etwa zur Hälfte aus einem Semicarbazongemisch bestehen kann. Das daraus durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung regenerierte Ketongemisch siedet wieder unscharf von 130° (12 mm) bis gegen 200° (1 mm) und besitzt keinen charakteristischen Geruch. Der bei 130—160° (12 mm) siedende Anteil wurde ins Oxim verwandelt, das flüssig ist und 5,6% N enthält, während sich für das Oxim des aliphatischen Methylketons  $C_{15}H_{31}ON$  5,9% N berechnen.

*Versuch zur Gewinnung des 1-Methyl-cyclo-tetradecan-2-ons aus Tetradecan-1,13-dicarbonensäure<sup>1)</sup>.*

Das Yttriumsalz aus 16,5 g der Dicarbonensäure wurde zersetzt. Von den erhaltenen 9 g neutraler Produkte sieden etwa 4 g kontinuierlich von 80° (12 mm) bis 190° (1 mm) und weisen keinen charakteristischen, jedenfalls aber keinen Moschusgeruch auf. Aus keiner der Fraktionen konnte auch nur eine Spur eines festen Semicarbazon gewonnen werden.

*Darstellung des 1-Methyl-cyclo-tetradecan-4-ons aus 3-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonensäure<sup>2)</sup>.*

111 g der Dicarbonensäure wurden in wässriger Lösung über das Natriumsalz ins Yttriumsalz verwandelt. Dieses stellt ein weisses Pulver dar, war schon beim Trocknen bei 110° stark gesintert, und bildete nach dem Erkalten eine glasige kolophoniumartige Masse, deren Gewicht (133 g) genau dem für das neutrale Yttriumsalz berechneten entspricht. Die Umwandlung des Yttriumsalzes in die glasige Masse geht bei raschem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 170—180° vor sich, nach vorherigem Sintern bei etwa 120—130°, ein eigentliches Schmelzen findet dabei jedoch nicht statt. Von den erhaltenen 59 g der neutralen Zersetzungsprodukte (saure entstehen wie bei allen diesen Salzzersetzungen höchstens in geringen Spuren) wurden folgende Frak-

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung dieser Säure vergl. *Chuit, Boelsing, Hausser und Mallet*, Helv. **10**, 180 (1927). Ferner *Ruzicka und Steiger*, Helv. **10**, 691 (1927).

<sup>2)</sup> Vergl. Helv. **10**, 185 (1927).

tionen abgetrennt: 1) 65—130° (12 mm) 10 g, 2) 130—150° (12 mm) 4 g, 3) 120—140° (1 mm) 2,2 g, 4) 140—160° (1 mm) 5,5 g, 6) 160—180° (1 mm) 2,8 g. Die Fraktion 4 gab am meisten krystallisiertes Semicarbazon, die daran sich anschliessenden 3 und 5 etwas weniger und schliesslich 2 und 6 nur noch Spuren. Das Roh-semicarbazon wurde mit Petroläther gewaschen. Der Schmelzpunkt steigt bei fünfmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bis auf 182—183°, und ändert sich bei weiterem Umlösen nicht mehr. Aus der Mutterlauge des beim ersten Umkrystallisieren erhaltenen 160°-Semicarbazons scheiden sich beim Konzentrieren noch tiefer schmelzende Anteile aus. Um eine weitere Trennung zu erzielen, wurde daher aus allen Semicarbazonanteilen, die unter 175° schmolzen, das Ketongemisch regeneriert, und dieses 8 Tage mit Bisulfittlösung geschüttelt. Dabei bildet etwa  $\frac{1}{4}$  eine Bisulfidverbindung. Das daraus regenerierte Keton gibt ein Semicarbazon, das nach einmaligem Umkrystallisieren bei 115—116° schmilzt und nach weiterem dreimaligen Umlösen ein konstant bei 118—119° schmelzendes Produkt liefert.

*Analyse des bei 182—183° schmelzenden Semicarbazons des Methyl-cyclo-tetradecanons.*

3,954 mg Subst.	gaben	9,935 mg CO <sub>2</sub>	und	4,024 mg H <sub>2</sub> O
3,867 mg Subst.	gaben	9,706 mg CO <sub>2</sub>	und	3,899 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> ON <sub>3</sub>	Ber.	C 68,28	H	11,10%
Gef.	„	68,52; 68,45	„	11,39; 11,28%

*Analyse des bei 118—119° schmelzenden Semicarbazons des Methyl-(x-methyl-tridecyl)-ketons*

3,706 mg Subst.	gaben	9,345 mg CO <sub>2</sub>	und	4,02 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ON <sub>3</sub>	Ber.	C 68,61	H	11,88%
Gef.	„	68,80	„	12,14%

Das aus reinem Semicarbazon vom Schmelzpunkt oberhalb 180° regenerierte Keton siedet bei 155° (12 mm) und erstarrt nach einigem Stehen. Nach dem Abpressen auf Ton liegt der Smp. bei 28—29°. Der Geruch ist musconartig.

6,146 mg Subst.	gaben	17,980 mg CO <sub>2</sub>	und	7,13 mg H <sub>2</sub> O
4,545 mg Subst.	gaben	13,300 mg CO <sub>2</sub>	und	5,20 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O	Ber.	C 80,30	H	12,58%
Gef.	„	79,80; 79,81	„	12,98; 12,80%

*Versuch zur Gewinnung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-2-ons aus Penta-decan-1, 14-dicarbonensäure<sup>1)</sup>.*

25 g der Dicarbonensäure wurden ins Thoriumsalz verwandelt, das in etwas gelatinösem Zustand erhalten wird und beim Filtrieren teilweise durchs Filter geht. Das Gewicht des trockenen Thoriumsalzes entspricht dem für ein normales Salz berechneten. Die Zersetzung ergab 10 g neutrales Öl, wovon 4,5 g zwischen 100° (12 mm) und 160° (1 mm) sieden. Die innerhalb dieses Siedintervalls aufgefangenen 4 Fraktionen wurden gesondert ins Semicarbazon verwandelt, wobei

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung dieser Säure vergl. Chuit, Boelsing, Hausser und Mallet, l. c. 188.

man jedoch nur ölige Produkte erhielt. Diese wurden zusammen in Äther aufgenommen und nach dem Ausschütteln der Essigsäure durch Sodalösung mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand enthält danach noch etwa 12% N, während sich für ein Semicarbazon  $C_{17}H_{33}ON_3$  14,2% N berechnen. Dieses flüssige Semicarbazongemisch wurde durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung gespalten und das gewonnene Öl dann im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge siedet bei 150—180° (12 mm) und besitzt keinen Moschuseruch. Das daraus hergestellte Oxim war auch flüssig.

4,770 g Subst. gaben 0,210 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 727 mm)

$C_{16}H_{31}ON$  (Oxim des Methyl-cyclo-pentadecanons) Ber. N 5,5%

$C_{17}H_{35}ON$  (Oxim des aliphatischen Methyl-ketons) „ „ 5,2% Gef. N 4,92%

*Darstellung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-2-ons durch Methylierung des Cyclo-pentadecanons.*

4 g Cyclo-pentadecanon wurden in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung zu 4 g unter Benzol fein verriebenen Natriumamids zugegeben. Es wurde so einige Stunden unter oftmaligem Umschütteln stehen gelassen und dann 2 Tage auf einer Schüttelmaschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei der Kolben mit einer Kapillare verschlossen war. Das Cyclo-pentadecanon wandelt sich dabei in eine flockige Natriumverbindung um, die zusammen mit dem Äther von dem überschüssigen am Boden bleibenden Natriumamid abdekantiert wird und durch mehrmaliges Nachspülen mit etwas absolutem Äther vollständig von der Hauptmenge des Natriumamids getrennt werden kann. Die ätherische Suspension der Natriumverbindung wurde 2 Tage mit überschüssigem Methyljodid gekocht und dann durch Zusatz von Wasser aufgearbeitet. Das methylierte Keton siedet bei 171—173° (12 mm). Das daraus entstehende Semicarbazon schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 145—146° und nach noch zweimaligem Umlösen steigt der Schmelzpunkt bis auf den konstant bleibenden Wert von 149—150°.

3,596 mg Subst. gaben 9,075 mg CO<sub>2</sub> und 3,54 mg H<sub>2</sub>O

$C_{17}H_{33}ON_3$  Ber. C 69,10 H 11,28%

Gef. „ 68,85 „ 11,01%

Das aus dem reinsten Semicarbazon durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung regenerierte Keton besitzt den unveränderten Siedepunkt. Der Geruch ist der gleiche wie beim nicht methylierten Keton, aber etwas schwächer.

$d_4^{16} = 0,9213$   $n_D^{16} = 1,4812$   $M_D$  ber. für  $C_{16}H_{30}O = 73,90$ , gef. = 73,60

5,200 mg Subst. gaben 15,400 mg CO<sub>2</sub> und 5,96 mg H<sub>2</sub>O

5,221 mg Subst. gaben 15,440 mg CO<sub>2</sub> und 6,00 mg H<sub>2</sub>O

$C_{16}H_{30}O$  Ber. C 80,60 H 12,68%

Gef. „ 80,83; 80,68 „ 12,85; 12,86%

Versuch zur Gewinnung des 1,3-Dimethyl-cyclo-pentadecan-2-ons aus Hexadecan-2,15-dicarbonsäure<sup>1)</sup>.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt durch Erhitzen der Yttriumsalze der höherschmelzenden (110—111°) und der tiefer schmelzenden (86—87°) Modifikation der Dicarbonsäure. Die Yttriumsalze sind gelatinös und werden in der berechneten Menge erhalten. Die daraus gewonnenen Zersetzungsprodukte gaben nach fraktionierter Destillation keine festen Semicarbazone und weisen auch keinen Moschusgeruch auf.

Versuch zur Gewinnung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-3-ons (dl-Muscon) aus 2-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure<sup>1)</sup>.

Gearbeitet wurde sowohl mit dem Thoriumsalz aus 70 g Dicarbonsäure wie mit dem Yttriumsalz von 76 g. Die Salze sind nach der Darstellung voluminös und werden beim Trocknen bei etwa 100° hart und spröde.

Thoriumsalz. Von den erhaltenen 40 g Zersetzungsprodukte destillieren etwa 23 g von 40° (12 mm) — 230° (1 mm). Geringe Mengen krystallisierten Semicarbazons konnten nur erhalten werden aus den von 110—150° (1 mm) siedenden Anteilen. Dasselbe schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 117° und nach dreimaligem konstant bei 122°. Nach der Analyse liegt hier das Semicarbazon des Methyl-(x-methyl-tetradecyl)-ketons vor.

2,977 mg Subst. gaben 7,561 mg CO<sub>2</sub> und 3,096 mg H<sub>2</sub>O  
 4,268 mg Subst. gaben 10,860 mg CO<sub>2</sub> und 4,493 mg H<sub>2</sub>O  
 3,029 mg Subst. gaben 0,367 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 730 mm)  
 2,912 mg Subst. gaben 0,355 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 729 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 69,4            H 11,9            N 13,5%  
 Gef. „ 69,29; 69,44 „ 11,63; 11,78 „ 13,44; 13,57%

Die öligen Semicarbazone aus allen von 100° (12 mm) bis 200° (1 mm) siedenden Fraktionen wurden nach der Entfernung der Essigsäure mit Wasserdampf destilliert, solange noch nennenswerte Mengen Öl übergingen, und der erhaltene Rückstand durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung zersetzt. Bei mehrtägigem Schütteln des Ketongemisches mit Bisulfitlösung bildet sich wenig eines voluminösen Niederschlages, woraus das Keton durch Erwärmen mit Lauge regeneriert und ins Semicarbazon umgewandelt wurde; dieses erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem oben beschriebenen bei 122° schmelzenden Semicarbazon identisch. Von dem nicht mit Bisulfit reagierenden Anteil sieden gleiche Mengen von 160—180° (12 mm) und von 140—160° (1 mm). Besonders die tiefere Fraktion besitzt schwachen, aber deutlichen Muscongeruch. Auch die aus beiden Fraktionen bereiteten Oxime sind flüssig und weisen 5,5% bzw. (bei der höheren) 4,5% N auf, während sich z. B. für das Oxim des Muscons C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>ON 5,5% und für das des Methyl-(methyl-tetradecyl)-ketons C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>ON 5,2% N berechnen.

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung dieser Säure vergl. *Chuit* und Mitarbeiter, l. c. 191.

Yttriumsalz. Von den erhaltenen 50 g ölicher Zersetzungsprodukte wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1) 50—150° (12 mm) 7,5 g, 2) 110—150° (1 mm) 3,5 g, 3) 150—170° (1 mm) 3 g. Es wurden sowohl diese, wie auch noch höhersiedende Fraktionen mit Semicarbazid behandelt, wobei nur aus den Fraktionen 2 und 3 krystallisierte Stoffe zu erhalten waren. Man erhält so nach dem Waschen mit Petroläther und einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ein oberhalb 110° schmelzendes Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umlösen auf 122° steigt. Dieses Semicarbazon ist mit dem aus dem Thoriumsalz erhaltenen vom gleichen Schmelzpunkt identisch. Aus den amorphen Anteilen der Semicarbazone wurde das Keton regeneriert und mit Bisulfitlösung geschüttelt, wobei etwa  $\frac{2}{3}$  in Reaktion treten. Das mit Bisulfit reagierende Keton gibt wieder festes Semicarbazon, woraus nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol das bei 122° schmelzende Produkt erhalten wird. Das nicht mit Bisulfit in Reaktion getretene Keton gibt geringe Mengen eines festen Semicarbazons, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 83° schmilzt. Die Menge war aber für eine genaue Untersuchung zu gering. Auch bleibt es unsicher, ob das Produkt einheitlich ist. Die Analyse stimmt für das Semicarbazon des Methyl-(*x*-methyl-tetradecyl)-ketons. Es wäre denkbar, dass hier das andere der beiden möglichen Isomeren vorliegt.

3,714 mg Subst. gaben	9,406 mg CO <sub>2</sub>	und	3,897 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 69,4	H 11,9%	
	Gef. „ 69,08	„ 11,74%	

Beim Regenerieren des Ketongemisches aus der Mutterlauge dieses Semicarbazons wird ein Öl erhalten, das einen starken Muscongeruch aufweist, also wohl d,l-Muscon in geringen Mengen enthält.

*Versuche zur Gewinnung des 1,5-Dimethyl-cyclo-pentadecan-3-ons aus 2,13-Dimethyl-tetradecan-1,14-dicarbonensäure<sup>1)</sup>.*

Es wurden zwei Versuche ausgeführt, ausgehend von 26 g der höherschmelzenden (bei 80°) und 57 g der tiefer schmelzenden (63—64°) Modifikation der Dicarbonensäure. Beim Eingießen der konzentrierten wässrig-alkoholischen Lösung des Dinatriumsalzes in überschüssige Lösung von Yttriumnitrat entsteht zuerst eine gelatinöse Fällung, die sich bei kurzem Schütteln plötzlich zusammenballt. Das Gewicht der Yttriumsalze entspricht dem berechneten.

Aus den 57 g der Säure vom Smp. 63—64° wurden 30 g Zersetzungsprodukte erhalten, wovon etwa die Hälfte bis 230° (1 mm) siedet. Aus den von 120—170° (1 mm) siedenden Anteilen wurden geringe Mengen krystallisierten Semicarbazons erhalten. Dasselbe schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 76—78° und weist

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung derselben vergl. eine spätere Mitt. von P. Chuit und Mitarbeiter.

nach nochmaligem Umlösen den konstant bleibenden Smp. von 78—79° auf. Die Analyse der in Blättchen krystallisierenden Substanz stimmt für das Semicarbazon des Methyl-(2,13-dimethyl-tetradecyl)-ketons.

4,751 mg Subst. gaben 12,185 mg CO<sub>2</sub> und 5,09 mg H<sub>2</sub>O

4,520 mg Subst. gaben 11,635 mg CO<sub>2</sub> und 4,83 mg H<sub>2</sub>O

3,642 mg Subst. gaben 0,420 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 729 mm)

3,243 mg Subst. gaben 0,380 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 729 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 70,2 H 12,0 N 12,9%

Gef. „ 69,95; 70,20 „ 12,00; 11,96 „ 12,84; 13,04%

Aus der höherschmelzenden Säure wurde das gleiche Semicarbazon erhalten. In beiden Fällen weisen die Fraktionen, woraus man das Semicarbazon gewann, einen schwachen, aber deutlichen Moschusgeruch auf.

*Darstellung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-4-ons aus 3-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure<sup>1)</sup>.*

81 g der Dicarbonsäure wurden ins Thoriumsals verwandelt, das beim Zusammengiessen der Lösungen nicht sofort, sondern erst nach etwa ½ Minute ausfällt und sich besser filtrieren lässt als das Thoriumsals der isomeren 4-Methylsäure (siehe nächsten Abschnitt). Das Gewicht des erhaltenen Salzes entspricht dem berechneten. Bei der Zersetzung entstanden 50 g Öl, wovon bei der fraktionierten Destillation folgende Anteile abgetrennt wurden (1 und 2 bei 12 mm und 3—6 bei 0,5 mm): 1) 45—90° 4 g, 2) 90—150° 7,2 g, 3) 120—160° 10,7 g, 4) 160—180° 3 g, 5) 180—205° 4,2 g, 6) 205—250 g 8 g.

Die Fraktion 3 besitzt einen deutlichen Moschusgeruch und gibt auch am meisten festes Semicarbazon, wovon geringe Mengen auch aus den anschliessenden Fraktionen gewonnen werden konnten. Das rohe Semicarbazon wurde nach dem Verdunsten des Alkohols durch Filtrieren vom Öl getrennt, durch Schütteln mit Petroläther weiter gereinigt und dann auf Ton abgepresst. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird daraus ein bei 161—162° schmelzendes Semicarbazon erhalten, dessen Schmelzpunkt bei weiterem Umlösen nicht geändert wird und das aus dem Semicarbazon des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-4-ons besteht.

3,548 mg Subst. gaben 0,454 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 729 mm)

3,852 mg Subst. gaben 0,500 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 725 mm)

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 14,24 Gef. N 14,19; 14,32%

Das aus reinstem Semicarbazon regenerierte 1-Methyl-cyclo-pentadecan-4-on siedet bei 125° (0,5 mm) und besitzt einen von dem des Muscons nicht zu unterscheidenden Geruch.

3,875 mg Subst. gaben 11,390 mg CO<sub>2</sub> und 4,37 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O Ber. C 80,57 H 12,71%

Gef. „ 80,20 „ 12,62%

<sup>1)</sup> Über deren Gewinnung vergl. *Ph. Chuit* und Mitarb., l. c. 192.

Die Ketone aus den tief schmelzenden Semicarbazonen reagieren teilweise beim Schütteln mit Bisulfitlösung. Ebenso wird auch aus den flüssigen Semicarbazonteilen ein Ketongemisch regeneriert, das beim Schütteln mit Bisulfitlösung teilweise eine feste Verbindung liefert. Das aus der Bisulfitverbindung regenerierte Keton gibt nur flüssige bzw. schmierige Semicarbazone, die durch Umkrystallisieren nicht in fester Form zu erhalten waren. Aus den mit Bisulfit nicht in Reaktion getretenen Ketonanteilen konnte bei erneuter Behandlung mit Semicarbazid und nach mehrmaligem Umkrystallisieren wieder das bei 162° schmelzende Semicarbazon erhalten werden.

*Darstellung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-5-ons aus 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonssäure<sup>1)</sup>.*

Thoriumsals der d,l-Säure. 50 g der Dicarbonssäure wurden in 70 cm<sup>3</sup> Alkohol in der Hitze gelöst und diese Lösung zu 50 cm<sup>3</sup> heisser 20-proz. Natronlauge gegossen, wonach man mit weiteren etwa 24 cm<sup>3</sup> 20-proz. Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein bis zur schwach alkalischen Reaktion titrierte. Diese Natriumsalzlösung wird dann in überschüssige Thoriumnitratlösung eingetragen. Das Gemisch bleibt kurze Zeit klar; der zuerst gallertartige Niederschlag wird nach einigem Stehen körniger. Bei der Filtration geht ein Teil des Thoriumsalses durchs Filter, ein Teil bleibt gelöst und kann durch teilweises Verdampfen des Filtrates gewonnen werden. Es werden so 60 g Thoriumsals erhalten anstatt der berechneten 69 g. Durch Ansäuern der Mutterlauge können noch einige Gramm Dicarbonssäure regeneriert werden. Nach dem Trocknen bei 60° im Vakuum bildet das Salz eine durchscheinende Masse. Durch Hitzezersetzung erhält man daraus 28 g neutraler und 4 g saurer Spaltprodukte. Die neutralen Produkte wurden in folgende Anteile zerlegt:

1) 40—100° (12 mm) 3 g, 2) 100—145° (12 mm) 2,7 g, 3) 100—160° (0,5 mm) 5,2 g, 4) 160—185° (0,5 mm) 3,5 g 5) 185—210° (0,5 mm) 2,2 g, 6) 210—250° (0,5 mm) 4,3 g.

Die Fraktionen 2—5 wurden mit Semicarbazidlösung behandelt. Das meiste feste Semicarbazon wurde aus der Fraktion 3 erhalten, etwas weniger aus 2 und 4. Die Fraktion 5 lieferte kein festes Umsetzungsprodukt. Das Semicarbazon besteht aus einem Gemisch, das auch nach wiederholtem Umkrystallisieren unscharf bei 144—149° schmolz. Es wurden daraus die Ketone regeneriert und eine Trennung durch Schütteln mit Natriumbisulfit versucht, die tatsächlich gelang. Die nach mehrtägigem Schütteln abgeschiedene Bisulfitverbindung wurde abfiltriert und das nicht in Reaktion getretene Keton mit Äther ausgezogen. Das aus der Bisulfitverbindung regenerierte Keton gab ein Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 113—116° schmolz,

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung der d,l-Säure vergl. *Chuil* und Mitarb., l. c. 194. Die Darstellung der latent optisch aktiven Säure ist von *Ruzicka* und *Steiger* beschrieben, *Helv.* **10**, 690 (1927).

aber wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnte; es liegt hier wohl das Semicarbazon des aliphatischen Methyl-ketons vor. Das mit Bisulfit nicht reagierende Keton gab das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 164° schmelzende Semicarbazon des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-5-ons.

3,861 mg Subst. gaben	9,774 mg CO <sub>2</sub> und	3,750 mg H <sub>2</sub> O
4,347 mg Subst. gaben	10,990 mg CO <sub>2</sub> und	4,244 mg H <sub>2</sub> O
3,525 mg Subst. gaben	0,446 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 723 mm)	
3,277 mg Subst. gaben	0,421 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 723 mm)	
C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 69,10	H 11,28
	Gef. „ 69,07; 69,00	„ 10,86; 10,92
		N 14,22%
		„ 13,93; 14,20%

Das aus reinem Semicarbazon regenerierte Keton siedet bei etwa 125° (0,5 mm) und riecht ausserordentlich musconähnlich.

3,056 mg Subst. gaben	8,990 mg CO <sub>2</sub> und	3,53 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	Ber. C 80,57	H 12,71%
	Gef. „ 80,28	„ 12,92%

Yttriumsalz der latent optisch aktiven Dicarbonsäure. Ausgegangen wurde von 18,5 g eines bei 68° schmelzenden Präparates der Säure. Das Yttriumsalz war gut filtrierbar. Nach der Hitzezer- setzung desselben und Fraktionierung des erhaltenen Öles wurde aus den entsprechenden Fraktionen (vom gleichen Siedepunkt wie oben) das Semicarbazon hergestellt, das nach Waschen mit Wasser und Petrol- äther bei 145—150° schmolz. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Smp. auf 164—165° (0,5 g). Durch successi- ves Konzentrieren der Mutterlauge werden tiefer und unscharf schmel- zende Anteile erhalten (der tiefste bei etwa 100°). Aus diesem Gemische wurde das Keton regeneriert und mit Bisulfitlösung geschüttelt. Aus der entstandenen Bisulfitverbindung konnte nur sehr wenig Keton gewonnen werden, das wegen der geringen Menge nicht näher untersucht wurde. Das nicht mit Bisulfit reagierende Keton wurde wieder ins Semicarbazon verwandelt; durch zweimaliges Umkrystallisieren des- selben konnte noch eine kleine Menge des bei 164—165° schmelzenden Präparats erhalten werden. Durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung erhielt man daraus das nach Muscon riechende d-1-Methyl-cyclo-penta- decan-5-on.  $\alpha_D = +3,5^\circ$  in etwa 30-proz. alkoholischer Lösung.

*Darstellung des 1-Methyl-cyclo-heptadecan-2-ons durch Methylierung des Dihydro-zibetons.*

Die Methylierung wurde nach der oben für das Cyclo-pentadecanon beschriebenen Vorschrift ausgeführt. Das Semicarbazon des Methyl- produktes schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 142—143°.

5,009 mg Subst. gaben	12,950 mg CO <sub>2</sub> und	5,10 mg H <sub>2</sub> O
5,090 mg Subst. gaben	13,135 mg CO <sub>2</sub> und	5,20 mg H <sub>2</sub> O
3,202 mg Subst. gaben	0,376 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 735 mm)	
3,100 mg Subst. gaben	0,364 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 735 mm)	
C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 70,52	H 11,54
	Gef. „ 70,52; 70,40	„ 11,40; 11,43
		N 12,99%
		„ 13,14; 13,14%



Das aus dem Semicarbazon regenerierte Methyl-cyclo-heptadecanon siedet bei etwa 150° (0,5 mm) und bleibt auch bei längerem Stehen flüssig. Der Geruch ist von dem des nicht methylierten Ketons kaum zu unterscheiden.

4,296 mg Subst.	gaben 12,775 mg CO <sub>2</sub>	und 4,94 mg H <sub>2</sub> O
5,797 mg Subst.	gaben 17,230 mg CO <sub>2</sub>	und 6,64 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	Ber. C 81,12	H 12,88%
	Gef. „ 81,11; 81,09	„ 12,87; 12,82%

*Darstellung des 1-Methyl-cyclo-pentadecan-1-ols.*

Zur Grignard'schen Lösung aus 9,5 g Methyljodid wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 10 g Cyclo-pentadecanon tropfenweise zugegeben und dann 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde das erhaltene Reaktionsprodukt aus ziemlich verdünnter äthylalkoholischer Lösung umkrystallisiert, wobei sich zunächst in geringer Menge bei etwa 160° schmelzende feine Nadelchen abscheiden. Beim Konzentrieren der Mutterlauge scheiden sich bei etwa 82° schmelzende feine Blättchen ab, die in Alkohol wesentlich leichter löslich sind als das höher schmelzende Produkt. Man kann die Trennung der beiden Körper auch bewirken durch Erwärmen mit nicht zu viel Methylalkohol, worin der bei 162° schmelzende sehr schwer löslich ist. In der alkoholischen Mutterlauge des bei 82° schmelzenden Stoffes ist noch etwas Cyclo-pentadecanon enthalten, das durch Behandlung mit Semicarbazid vollständig abgetrennt werden kann. Man lässt zu diesem Zwecke den Semicarbazon-Ansatz verdunsten und trennt durch Digerieren mit Petroläther das unlösliche Semicarbazon vom 82°-Körper.

Der tiefer schmelzende Körper wurde einige Mal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach der Smp. auf 85—86° stieg und sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte. Der Analyse nach liegt hier das Methyl-cyclo-pentadecanol vor.

0,1001 g Subst.	gaben 0,2940 g CO <sub>2</sub>	und 0,1215 g H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	Ber. C 79,92	H 13,41%
	Gef. „ 80,13	„ 13,58%

Die bei 162° schmelzende Substanz ändert bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Analysenwerte entsprechen am besten den Werten fürs Cyclo-pentadecanon. Es könnte also vielleicht ein durch Kondensation entstandenes Dimolekulare (C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>) oder ein Pinakon C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub> vorliegen. Der Körper wurde aber nicht weiter untersucht.

4,336 mg Subst.	gaben 12,730 mg CO <sub>2</sub>	und 4,759 mg H <sub>2</sub> O
4,930 mg Subst.	gaben 14,460 mg CO <sub>2</sub>	und 5,51 mg H <sub>2</sub> O
4,985 mg Subst.	gaben 14,640 mg CO <sub>2</sub>	und 5,53 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>30</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 80,30	H 12,58%
C <sub>30</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub>	„ „ 79,91	„ 12,97%
	Gef. „ 80,09; 80,03; 80,15	„ 12,28; 12,51; 12,42%

*1-Methyl-cyclo-pentadecen-1 und Methyl-cyclo-pentadecan.*

Das Methyl-cyclo-pentadecanol wurde zur Wasserabspaltung einige Stunden mit 90-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbade erhitzt. Das fast quantitativ entstandene Methyl-cyclo-pentadecen siedet bei 152—153° (12 mm) als farbloses Öl.

$d_4^{22} = 0,8697$      $n_D^{22} = 1,4853$      $M_D$  ber. für  $C_{16}H_{30}$   $\bar{1}$  = 73,42; gef. = 73,26  
 0,0908 g Subst. gaben 0,2863 g  $CO_2$  und 0,1100 g  $H_2O$   
 $C_{16}H_{30}$     Ber. C 86,40    H 13,61%  
           Gef. „ 86,02    „ 13,55%

Bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart von Platinschwarz in Essig-esterlösung wird leicht 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Der Siedepunkt des flüssigen Methyl-cyclo-pentadecans liegt bei 147-148° (12 mm).

$d_4^{21} = 0,8576$      $n_D^{21} = 1,4735$      $M_D$  ber. für  $C_{16}H_{32}$  = 73,88; gef. = 73,34

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co., A.-G.*  
 Utrecht, Organ.-chem. Laboratorium der Universität.

**Notice sur la vie et les travaux d'Otto Billeter (1851—1927)**

par **H. Rivier.**

(21. V. 28.)

Le 3 décembre 1927 est décédé à Neuchâtel, d'une pneumonie, le Professeur Otto Billeter. Exactement une semaine auparavant, le 26 novembre, il s'était joint aux chimistes suisses rassemblés à Genève pour fêter le 70<sup>e</sup> anniversaire du Professeur *Amé Pictet*. Tous avaient été frappés de sa bonne santé, de son entrain, de sa verve. Il a suffi, hélas, de ces quelques jours à la maladie pour terrasser cette robuste constitution et causer dans la chimie suisse une perte qui y a été douloureusement ressentie.

Otto Billeter naquit à Feuerthalen près Schaffhouse le 16 novembre 1851. Il appartenait à une ancienne famille zuricoise originaire de Mändorf. Il était l'avant-dernier des huit enfants de *Johann-Gaspard Billeter* et de *Marie Mezger*, celle-ci fille du Ratsherr *Bernard Mezger*, personnalité très connue en son temps à Schaffhouse. *Johann-Gaspard Billeter* possédait une petite fabrique, fondée par son père *Jacob Billeter*, où l'on distillait le bois pour fabriquer du charbon et du pyrolignite de fer qu'on vendait à Bâle, pour la charge de la soie. C'est cette industrie qui, dès son enfance, orienta Otto Billeter du côté de la chimie. En 1854 *Johann Gaspard Billeter* se rendit avec sa famille en Autriche pour y

fonder une nouvelle usine; mais cet essai ne réussit pas et il rentra au pays en 1859. Le jeune Otto avait alors huit ans. Il fréquenta les écoles et le Gymnase littéraire de Schaffhouse; il y puisa cette forte culture classique et cet amour des belles-lettres que l'on admirait chez lui. De 1868 à 1872 il fut élève de la Section de Chimie de l'École polytechnique fédérale, où il eut pour maîtres *J. Wislicenus* et *Emile Kopp*; il fit ensuite un stage dans la fabrique de matières colorantes *K. Oehler* à Offenbach a/M., puis rentra à Zurich en qualité d'assistant de *Wilhelm Weith* à l'Université. Il y obtint en 1875 son doctorat. La même année, sur la recommandation de *Victor Meyer*, il était appelé à succéder à *Frédéric Sacc* comme professeur de Chimie à l'Académie et au Gymnase de Neuchâtel. Il devait y passer 52 ans, toute sa carrière de professeur et de savant. Deux ans après, le 13 avril 1877, il épousait *Louise Weber*, de Schaffhouse, avec laquelle il vécut dans la plus parfaite harmonie; elle mourut en 1912. Il eut d'elle six enfants, tous en vie aujourd'hui.

L'enseignement de la chimie se donnait alors à Neuchâtel dans les locaux installés en 1869 dans l'aile Est du Collège de la Promenade; il y demeura jusqu'en 1886, année de l'inauguration du bâtiment universitaire actuel. Il n'y avait à l'Académie qu'un cours de Chimie organique de deux heures, l'inorganique étant réservée au Gymnase, et 4 heures d'exercices pratiques. Le professeur avait la faculté d'accepter des élèves chimistes, mais seulement sous forme de cours libre; cette partie capitale de l'activité normale d'un professeur n'était pas rétribuée.

Dès le début les élèves du jeune professeur furent conquis par son enseignement clair et enthousiaste, et Billeter prit rapidement une place en vue parmi ses collègues. De 1881 à 1882 il était déjà Recteur de l'Académie; il le fut de nouveau de 1889 à 1891 et de 1895 à 1897. Ses efforts s'appliquèrent aussitôt à faire prendre à la chimie, dans le programme des cours, une place en rapport avec son importance. Désireux de donner à ses élèves plus qu'on ne lui demandait, il institua des cours libres qui vinrent s'ajouter à son enseignement régulier. Lorsqu'un cours libre était rendu officiel il s'empressait d'en annoncer un nouveau, et arriva ainsi peu à peu, quoique longtemps seul professeur de chimie, à imposer sa manière de voir. En 1894, ayant abandonné son enseignement au Gymnase, il commença un cours libre de Chimie physique, branche qui devint plus tard l'objet d'une chaire spéciale. Il prit une grande part aux études qui aboutirent en 1909 à la transformation de l'Académie de Neuchâtel en Université, avec une organisation normale de l'enseignement de la chimie.

L'activité d'Otto Billeter ne se bornait pas à ses fonctions de professeur. Dès son arrivée à Neuchâtel, il prit part à la vie publique. Il fut membre du Conseil général de la Ville, de la Commission scolaire, de celle de l'École d'horlogerie, qu'il présida, de la Commission de l'École de commerce, où il enseigna quelque temps. Chimiste cantonal de 1883 à 1895, puis de nouveau quelque temps dix ans plus tard, il fit partie

comme tel de la Commission de salubrité et rendit de grands services pour l'examen des eaux d'alimentation de la ville. Il fit une étude approfondie des vins de Neuchâtel, de leur composition et de leurs maladies. Membre pendant toute sa carrière tant de la Société helvétique que de la Société neuchâteloise des Sciences naturelles, il participa à leur activité de façon continue. Vice-président du Comité annuel de la première en 1899, il présida celui de 1920 et assura l'organisation de la session de cette année-là à Neuchâtel. Malheureusement il ne put la présider pour cause de maladie. Quant à la Société neuchâteloise, il fit longtemps partie de son Comité et en fut président de 1891 à 1892, de 1893 à 1895 et de 1899 à 1901. Il y fit de très nombreuses communications, en tenant continuellement les membres au courant des progrès rapides de sa science.

Billeter fut un des fondateurs, et même le principal, de la Société suisse de Chimie. C'est lui qui, à la session de Neuchâtel de la Société helvétique des Sciences naturelles en 1899, proposa à ses collègues chimistes de constituer une société spéciale. Une commission fut nommée séance tenante pour l'étude de cette proposition. Elle était composée des professeurs *Werner*, *Bamberger*, *Billeter* et *Pictet* et devait présenter dans une séance ultérieure un rapport et un projet de statuts. L'année suivante, vu la faible participation des chimistes à la session de Thusis, le rapport de la Commission fut renvoyé à 1901. C'est cette année-là, dans la réunion de l'Helvétique à Zofingue, que notre société fut fondée. Billeter en fut le premier vice-président, de 1901 à 1903, sous la présidence d'*Alfred Werner*; il en fut le deuxième président, de 1903 à 1905. Il organisa et dirigea la séance d'hiver de 1905 à Neuchâtel, où il reçut une seconde fois notre société en 1914. Il y joua toujours un rôle prépondérant. En 1917 il fut nommé membre de la Commission chargée d'étudier la fondation d'une revue. C'est sur le rapport de cette commission, qui se réunit à Berne le 20 mars et le 6 juillet suivants, que le Comité proposa à l'assemblée générale la fondation des *Helvetica Chimica Acta*.

Otto Billeter n'était pas de ces hommes qui ne s'occupent que de leur spécialité. Il avait acquis une forte culture dans les sciences physiques et naturelles. Grand admirateur de la nature, il s'intéressait surtout à la botanique et à l'ornithologie. Il fut un membre zélé de la Société pour l'étude et la protection des oiseaux, qu'il connaissait à merveille, en discernant les espèces à leur chant. Il aimait par dessus tout à parcourir nos Alpes. L'art ne le laissait pas non plus indifférent. Excellent musicien, il mit longtemps sa belle voix de basse au service de la Société chorale de Neuchâtel. Enfin il ne craignait pas d'aborder et de discuter des questions de haute philosophie.

Sa vie de famille fut exemplaire. Sans fortune personnelle, il sut élever par son travail six enfants qui lui font tous honneur. C'est entouré

de leur affection et de celle de nombreux petit-enfants qu'il passa les dernières années de sa vie.

Le 12 juin 1925 l'Université de Neuchâtel et les anciens élèves d'Otto Billeter fêtèrent le cinquantenaire de son enseignement. Il abandonnait alors, après cent semestres, son activité de professeur ordinaire. Ce fut une cérémonie simple et émouvante, pour laquelle ses collègues des hautes écoles suisses s'étaient joints à ses amis neuchâtelois. De nombreux témoignages d'estime et d'affection lui furent apportés en ce jour; il fut nommé professeur honoraire à l'Université et président honoraire de la Société neuchâteloise des Sciences naturelles; mais aucun de ces témoignages ne lui fut plus sensible que sa nomination de membre honoraire de la Société suisse de Chimie, qui lui fut annoncée par son président M. le professeur Karrer. Notre Société reconnaissait ainsi avec raison les éminents services que le jubilaire lui avait rendus.

Surchargé comme il l'était de multiples occupations, il semble que le temps devait manquer à Otto Billeter pour faire beaucoup de travaux originaux. Il faut en effet se souvenir que l'Académie de Neuchâtel ne délivrait pas de doctorats, et que, en conséquence, Billeter ne pouvait avoir que peu de collaborateurs. Ce n'est que depuis 1909, date de la transformation de l'Académie en Université, que ceux-ci furent un peu plus nombreux, sans jamais être en nombre suffisant pour lui permettre d'exécuter tous les projets qu'il avait à l'esprit. Toutefois il avait entrepris de former des chimistes dès le début de sa carrière; il s'occupait de cette tâche avec enthousiasme et ne ménageait dans ce but ni son temps ni ses forces. Malheureusement, si Billeter était toujours prompt au travail pratique, la rédaction lui était à charge, et nombreux sont ceux de ses travaux qui, exposés dans les thèses de doctorat de ses élèves, n'ont pas été publiés dans des revues spéciales. Ce fait présente pour celui qui est appelé à résumer son œuvre certaines difficultés, car pour l'apprécier pleinement, il est nécessaire de ne pas se borner à prendre connaissance des articles signés de son nom, mais on est obligé de relire les diverses thèses de doctorat de ses élèves, que nous ajouterons à la liste de ses publications.

Les principaux travaux de Billeter ont pour objet la chimie organique. Sa thèse de doctorat traitait des thiocyanates aromatiques, corps inconnus jusqu'alors bien que l'existence indépendante des thiocyanates et des sénévols fût connue dans la série aliphatique par les travaux classiques de *Cahours* et de *Hoffmann*. Billeter prépara ces corps par deux méthodes, soit par l'action de l'acide thiocyanique sur les sels de diazonium, et par celle du chlorure de cyanogène sur les sels de plomb des thiophénols. Il décrivit leurs réactions et leurs modes de décomposition, et, faisant rentrer aussi dans ses recherches quelques thiocyanates aliphatiques, signala la transposition de celui d'allyle en allylsénévol. Plusieurs années plus tard, ces études furent complétées avec *A. Spahr*,

qui prépara une série de nouveaux thiocyanates aromatiques et le premier thiocyanate d'acyle, celui d'acétyle, qui avait été confondu par *Dixon* avec l'acétylsénévol. *Billeter* et *Spahr* montrèrent que, contrairement à une affirmation de *Berthelot*, le thiocyanate de phényle ne se transpose pas en sénévol par la chaleur. Ils firent aussi connaître l'addition du thiocyanate de phényle à l'acide thioacétique. L'étude de la transposition des thiocyanates fut encore reprise par *Billeter* à la fin de sa vie. Il consacra à ce sujet sa dernière publication, en 1925.

Des thiocyanates *Billeter* passa aux sénévols. Avec *A. Steiner* il prépara ceux qui dérivent d'amines diatomiques. Puis leur formation par l'action du thiophosgène sur les diamines primaires l'amena à étudier celle de ce corps sur les amines secondaires et lui fit ainsi découvrir les chlorures thiocarbamiques bisubstitués. Ces corps si intéressants par leur grande faculté de réaction permirent d'obtenir nombre de combinaisons nouvelles dans le groupe des thiurées (en particulier les thiurées quaternaires normales) et dans ceux des esters aliphatiques et aromatiques des acides thiocarbamiques et dithiocarbamiques bisubstitués.

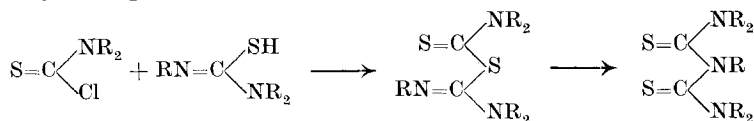
Avec *Al. Strohl*, *Billeter* constata ensuite qu'en mettant en présence deux molécules d'un chlorure thiocarbamique bisubstitué et une molécule d'une amine secondaire il se forme un dithiobiuret penta-substitué. Il reconnut que ces corps s'obtiennent nettement par l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les thiurées tertiaires. La question de leur constitution posait celle de la constitution des thiurées incomplètement substituées, qui, comme la thiurée elle-même, peuvent être représentées soit par une formule symétrique thionique, soit par une formule asymétrique thiolique. L'identité ou la différence des dithiobiurets obtenus en intervertissant les radicaux substituants du chlorure thiocarbamique et de la thiurée tertiaire devait permettre de décider pour les thiurées entre les deux constitutions possibles. *Billeter* et *Strohl* crurent pouvoir conclure à leur différence et par là à la constitution asymétrique des thiurées.

Cette constatation était, à vrai dire, erronée; mais l'erreur que commirent *Billeter* et *Strohl* fut, comme bien d'autres, une erreur heureuse, car elle suscita nombre de travaux intéressants avant d'être reconnue. En accentuant la différence entre les radicaux des ailes des dithiobiurets on devait naturellement augmenter celle des dithiobiurets formés. Pour cela il fallait introduire dans ces corps des radicaux aromatiques à l'une des ailes, aliphatiques à l'autre. Cette idée fit préparer nombre de nouveaux chlorures thiocarbamiques et de nouvelles thiurées pour obtenir les dithiobiurets en question. C'est ce que firent *J. Gamet* et *H. de Pury*. Mais les corps obtenus à partir de ces nouveaux ingrédients se trouvèrent identiques. *Billeter* découvrit alors le mot de l'énigme, en constatant que les chlorures thiocarbamiques bisubstitués et les thiurées tertiaires donnent à froid des chlorhydrates de pseudodithiobiurets de nature basique et de constitution asymétrique, et que la chaleur transpose ces



*O. Miller*

pseudodithiobiurets en dithiobiurets normaux neutres et de constitution symétrique.



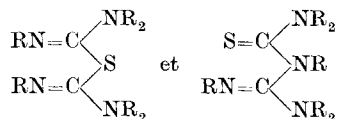
Avec *H. Rivier* furent préparés un grand nombre de ces corps pour établir la généralité de cette réaction; il fut aussi constaté que la thiocarbanilide réagit avec le chlorure éthyl-phényl-thiocarbamique comme les thiurées tertiaires, mais que le pseudodithiobiuret tétrasubstitué obtenu ne se transpose pas en isomère normal. Billeter découvrit ensuite que cette transposition est réversible dans certains cas, et le travail qu'il fit avec *A. Maret* établit les conditions de cette double transposition. Celle des pseudodithiobiurets en dithiobiurets normaux par la chaleur est tout-à-fait générale. L'inverse, qui se fait par l'acide chlorhydrique, se constate seulement quand le dithiobiuret est méso-aromatique, c'est-à-dire possède au milieu de la molécule un radical aromatique. Lorsqu'il est mésoaliphatique, l'acide chlorhydrique le décompose.

De ces travaux résulte la constatation que les thiurées secondaires et tertiaires s'additionnent aux chlorures thiocarbamiques sous leur forme asymétrique, soit thiolique, propriété observée déjà pour leur action sur d'autres dérivés halogénés. Billeter en conclut, ce qui paraissait naturel à une époque où l'on considérait les molécules organiques comme des ensembles bien plus rigides qu'on ne le fait aujourd'hui, qu'elles doivent contenir le groupe SH. Si c'est le cas, elles doivent, comme les mercaptans, s'additionner à l'isocyanate de phényle. Or *Goldschmidt* prétendait le contraire. Un travail effectué avec *A. Berthoud* montra que cette addition a lieu en effet tant sur les thiurées secondaires que sur les tertiaires pour former des pseudomonothiobiurets tri- ou tétrasubstitués, dont la constitution est prouvée par leurs décompositions. La même addition fut constatée par ces auteurs sur la thiocarbanilide et sur la phénylthiuréthane, ce qui permettait d'étendre à d'autres thiamides les conclusions indiquées ci-dessus pour la constitution des thiurées.

La transposition des pseudodithiobiurets basiques en dithiobiurets neutres posait à Billeter un autre problème. *Freund* avait constaté un fait analogue pour les sulfures de sénévols, corps basiques pouvant aussi, sous l'influence de la chaleur, se transposer en isomères neutres retransformables à leur tour par l'acide chlorhydrique dans les corps primitifs. Seulement, tandis que la transposition par la chaleur se fait pour les dithiobiurets de la forme thiolique en la forme thionique, elle se fait pour les sulfures de sénévols de la forme thionique en la forme thiolique. La basicité des combinaisons primitivement formées ne peut



donc pas être causée par le mode de liaison du soufre et de l'azote. Le serait-elle peut-être par l'arrangement plus ou moins symétrique de la molécule, puisque dans les dithiobiurets comme dans les sulfures de sénévolcs ce sont les isomères asymétriques qui sont basiques et les symétriques qui sont neutres? *J. Burmann*, chargé par Billeter de résoudre ce problème, étudia d'une part l'action des chloramidines tertiaires sur les thiurées tertiaires, d'autre part celle des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les guanidines quaternaires. Il prépara ainsi deux séries de guanylthiurées hexasubstituées,



espérant que l'une de ces séries serait basique et l'autre neutre. Malheureusement les deux séries sont basiques, ce qui ne permet pas de résoudre le problème. Pour rendre ces corps moins basiques, Billeter chargea *St. Reicher* d'en préparer d'analogues contenant à l'une des ailes un groupe phényle au lieu du radical azoté, mais ce travail fut interrompu avant d'avoir pu donner un résultat positif. Cette question reste donc ouverte.

L'étude des dithiobiurets conduisit encore Billeter à une série de recherches d'un ordre assez différent. Nous avons vu que par l'action de l'acide chlorhydrique sur un dithiobiuret normal mésoaliphatique il n'y a pas transposition, mais décomposition. Parmi les produits de décomposition de l'un d'eux se trouvait un corps répandant à l'air des fumées blanches d'une odeur analogue à celle de l'ozone, cela par suite d'une oxydation spontanée. *H. Berthoud* fut chargé d'étudier cette substance. Il reconnut que c'était de la diméthylxanthogénamide formée par l'action du chlorure diméthylthiocarbamique provenant de la décomposition sur l'alcool contenu dans le chloroforme du commerce. Il trouva un procédé plus pratique pour le préparer et examina les conditions de l'autoxydation de ce corps et d'autres xanthogénamides. Ce phénomène est, pour cette classe de combinaisons, catalysé fortement par les bases et par le carbonate de sodium, tandis que l'ammoniaque, au contraire, le ralentit. Dans l'intervalle *M. Delépine* avait fait à Paris la même constatation et avait remarqué que ces autoxydations se font avec émission de lumière. Il avait établi le même fait pour d'autres corps sulfurés. Quelques années plus tard Billeter reprit cette question avec *B. Waure*. Ils reconnurent que pour d'autres corps autoxydables, des esters des acides xanthogénique et thionecarbonique, des chlorothiocarbonates et pour le thiophosgène, c'est l'ammoniaque qui est au contraire le meilleur catalyseur, tandis que les bases ordinaires et le carbonate de sodium agissent en sens inverse.

Dans toutes ces autoxydations se forme une série d'oxacides du soufre provenant de transformations compliquées du monoxyde de soufre instable qui en est le produit primaire. Billeter et *O. Pistorius* crurent d'abord pouvoir, parmi ces acides, en identifier sous forme de sel un nouveau, l'acide trithioneux  $S_3O_5H_2$ , mais cela ne fut pas confirmé par les recherches ultérieures de *B. Waere*. Par contre cette poursuite d'un acide fantôme fut particulièrement féconde, car elle donna à Billeter l'occasion de mettre sur pied une méthode ingénieuse de titration, dans ce mélange, de ses composants les acides thiosulfurique, sulfureux, trithionique et sulfurique.

Parallèlement à ces travaux Billeter en dirigeait aussi dans d'autres domaines. Nous avons vu qu'il s'était occupé des isocyanates pour les faire agir sur les thiurées. Dans cette classe de corps il découvrit les cyanates d'acyles, qui se forment par l'action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acyles, soit d'abord celui de benzènesulfonyle, puis avec la collaboration de son fils *O. Billeter* ceux d'acétyle, de benzoyle et de méthylsulfonyle. Ces corps possèdent une faculté extraordinaire d'addition pour toutes les combinaisons hydroxylées, les amines et les amides, et peuvent remplacer avantageusement le cyanate de phényle comme réactifs du groupe hydroxyle. Ces recherches furent poursuivies avec *H. Altwegg*, et les réactions de ces corps sur les nitrophénols, les acides carboxyliques, les esters des acides-alcools et des acides-phénols, les phénols polyatomiques, les aminophénols et les thiophénols montrèrent en effet leur supériorité comme réactifs sur le cyanate de phényle. Il y a cependant des cas où le cyanate de benzoyle, par exemple, est sans action sur le groupe hydroxyle. Il réagit bien avec les acides benzoïque, acétique, monochloracétique et dichloracétique, mais pas avec l'acide trichloracétique et avec l'acide picrique. Il s'additionne bien aux combinaisons présentant la tautomérie céto-énolique, ce qui montre l'utilité de son application.

Dans les travaux de chimie organique effectués sous la direction de Billeter il nous reste à citer celui de *M. de Montmollin* sur les produits de polymérisation de l'éthylène. Ces auteurs obtinrent à partir de l'éthylène un pétrole artificiel d'un grand intérêt, dans lequel ils identifièrent tant des carbures de la série aliphatique, un hexane et un heptane, que des termes de la série naphténiqne, soit deux diméthylcyclohexanes.

Pendant les quinze dernières années de sa vie, Billeter avait abandonné plus ou moins complètement la chimie organique pour s'occuper tout spécialement de la recherche et du dosage de l'arsenic. Ce sujet, qui lui avait été suggéré par une analyse toxicologique délicate dont il avait été chargé il y a une vingtaine d'années, devait tenter tout particulièrement le brillant et minutieux expérimentateur qu'ont admiré tant de générations d'étudiants. Il eut comme collaborateurs dans ces recherches Mlle *L. Boulyghin*, *J. Bonhôte* et *E. Marfurt*. Malgré les

nombreux travaux parus sur ce sujet, on manquait encore, il y a quelques années, d'une méthode permettant d'amener l'arsenic, sans perte et tout en le séparant des métaux, sous une forme appropriée à l'introduction dans l'appareil de *Marsh*. Billeter montra qu'on peut l'isoler de sa solution dans l'acide chlorhydrique en décomposant l'excès de celui-ci par l'acide hypochloreux. Son procédé de recherche de l'arsenic dans les matières organiques consista donc à détruire celles-ci au moyen de l'acide azotique et de l'acide sulfurique concentré, distiller la solution sulfurique obtenue avec du sel de cuisine et du bromure de potassium, ce qui fait passer l'arsenic dans le produit de distillation, puis dans celui-ci décomposer l'acide chlorhydrique par l'acide hypochloreux, évaporer la solution, reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique dilué, et introduire dans l'appareil de *Marsh*. En prenant une série de précautions minutieuses et en employant un minuscule appareil de *Marsh* particulièrement élégant, on arrive à déceler jusqu'à 0,01 mmgr. d'arsenic.

Cette méthode, publiée en 1918, a été depuis lors notablement perfectionnée. La destruction de la matière organique a été rendue complète par une fusion au perchlorate de potassium additionné d'un peu de bromure. L'acide hypochloreux, qu'on ne trouve pas dans le commerce et qui est un peu délicat à préparer, a été remplacé par l'acide azotique fumant. Enfin les miroirs d'arsenic, au lieu d'être appréciés simplement par comparaison avec une échelle, sont dosés par iodométrie avec des burettes perfectionnées. On peut reconnaître aujourd'hui des quantités d'arsenic de 0,001 à 0,002 mmgr. et doser les miroirs avec une précision atteignant la limite de  $\pm 0,03$  mmgr.

La nouvelle méthode a été appliquée à la question fort débattue de la teneur normale en arsenic dans le corps humain. Les résultats obtenus montrent que cet élément existe en quantité appréciable dans tous les organes où il a été recherché; la proportion d'arsenic y est partout du même ordre de grandeur, soit environ 0,1 mgr. par kg., ou un dix-millionième du poids total. Cette quantité est-elle nécessaire à notre organisme? Il le semble, car en analysant les organes d'un homme mort d'anémie on trouva une proportion d'arsenic notablement plus faible. La teneur en arsenic augmente généralement avec l'âge. La plus forte proportion se trouve toujours dans le foie, qui joue le rôle de filtre destiné à retenir les poisons de l'organisme.

Des analyses de nombreux aliments ont donné toujours des résultats positifs, ce qui montre que c'est par eux que nous recevons cet élément. Contrairement aux affirmations de certains auteurs, l'arsenic est transmis de la mère au fœtus. Des femelles de lapin portantes ayant reçu par injection des quantités déterminées d'arsenic, celui-ci fut retrouvé à peu près dans la même proportion chez les petits après leur naissance.

*Publications d'Otto Billetter.*

- 1874 Über Rhodanphenyl (B. **7**, 1753).
- 1875 Über organische Sulfoeyanverbindungen (Dissert., Univ. Zürich).  
Über organische Sulfoeyanverbindungen (B. **8**, 462).
- 1879 (avec *Ph. de Rougemont*) Observations sur l'organe détonant de *Brachinus crepitans* (S. S. N. N.<sup>1</sup>), **11**, 471).
- 1880 Méthode pour déterminer le point d'ébullition de très petites quantités de liquide (ibid. **12**, 133).
- 1881 Etude sur les principes de la chimie moderne (Discours publié dans le programme des cours de l'Académie de Neuchâtel pour l'année 1881—1882).
- 1882 Liebig (Discours publié dans le programme des cours de l'Académie de Neuchâtel pour le semestre d'été 1882).
- 1883 Analyse chimique des eaux servant à l'alimentation de la ville de Neuchâtel (S. S. N. N. **13**, 105).  
Sur l'utilité de la ouate comme moyen de filtration pour l'eau potable (ibid. **13**, 138).  
Notice sur l'acide dithiobenzoïque (ibid. **13**, 140).
- 1885 (mit *A. Steiner*) Über Toluy lensenöl (B. **18**, 3292).
- 1886 Sur un nouveau mélange réfrigérant (S. S. N. N. **15**, 167).  
Sur les pseudothiocyanates de radicaux aromatiques diatomiques (ibid. **15**, 174).
- 1887 Über die Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf sekundäre Amine I (B. **20**, 1629).
- 1888 (mit *A. Strohl*) Über die Einwirkung von Thiophosgen auf sekundäre Amine II (B. **21**, 102).  
Sur un récipient pour la distillation fractionnée dans le vide (S. S. N. N. **16**, 45).  
(avec *A. Strohl*) Sur quelques dérivés de la thiocarbamide (ibid. **16**, 86).  
Sur quelques dérivés sulfurés de l'acide carbamique (ibid. **16**, 108).  
Analyse d'un échantillon de chocolat lacté (ibid. **16**, 205).  
Action du chlorure de thiocarbonyle sur les amines secondaires (ibid. **16**, 246).
- 1889 Sur le dosage du fusel dans les spiritueux (ibid. **17**, 23).  
Sur le dosage de l'amidon dans le chocolat (ibid. **17**, 36).
- 1890 Sur un récipient pour la distillation fractionnée dans le vide (ibid. **18**, 53).  
Considérations sur les résultats et les limites de la chimie (Discours publié dans le programme des cours de l'Académie de Neuchâtel pour l'année 1890—1891).
- 1893 Sur la constitution des thiurées (S. S. N. N. **21**, 153).  
Über pentasubstituierte Dithiobiurete I (B. **26**, 1681).
- 1896 Sur quelques-uns des progrès récents de la chimie (Discours prononcé le 15 octobre 1895 et publié par l'Académie de Neuchâtel).  
Observations sur des vins malades (S. S. N. N. **24**, 190).
- 1898 Sur l'hydrogène silicié (S. N. S. N.<sup>2</sup>) **26**, 236).  
Analyses de vins types de Neuchâtel (ibid. **26**, 408).
- 1899 Sur la transposition intramoléculaire des pseudodithiobiurets pentasubstitués (ibid. **27**, 173).
- 1904 (mit *H. Rivier*) Über pentasubstituierte Dithiobiurete II (B. **37**, 4317).
- 1906 (avec *H. Rivier*) Précis d'analyse chimique qualitative. Imprimerie Paul Attinger, Neuchâtel (Deux autres éditions ont paru depuis lors).
- 1910 Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäure-ester. (B. **43**, 1853).
- 1914 Beitrag zur Aufsuchung des Arsens (M. E. G.<sup>3</sup>), **5**, 280).
- 1916 Guillaume Ritter, ingénieur à Neuchâtel. Article nécrologique (S. N. S. N. **41**, 159).

<sup>1</sup>) Bulletin de la Société des Sciences naturelles de Neuchâtel.

<sup>2</sup>) Bulletin de la Société neuchâteloise des Sciences naturelles.

<sup>3</sup>) Mitteilungen des Eidgenössischen Gesundheitsamtes.

- 1918 (avec *B. Wavre*) Sur l'autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbonique (Helv. **1**, 167).  
 (avec *B. Wavre*) Sur le dosage des acides thiosulfurique, sulfureux, trithionique et sulfurique dans un mélange (Helv. **1**, 174).  
 Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic I (Helv. **1**, 475).
- 1923 Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic II (Helv. **6**, 258).  
 (avec *E. Marfurt*) Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic III (Helv. **6**, 771).
- 1924 (avec *E. Marfurt*) De la teneur normale en arsenic dans le corps humain (Helv. **6**, 780).  
 Über die Aufsuchung und Bestimmung kleinster Arsenmengen und über das normale Arsen im menschlichen Organismus (M. E. G. **15**, 152).
- 1925 Notice sur la transposition des thiocyanates en sénévols (Helv. **8**, 337).
- Thèses de doctorat préparées sous la direction d'O. Billeter.*
- 1886 *Arnold Steiner*. Über Senföle zweiwertiger aromatischer Radikale (Univ. Zürich).
- 1888 *Al. Strohl*. Quelques nouveaux dérivés de la thiocarbamide (Univ. de Berne).
- 1895 *Henri Rivier*. De l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les thiurées tertiaires et sur la thiocarbanilide (Univ. de Zurich). S. N. S. N. **22**, 152 (1894).
- 1898 *Alfred-L. Berthoud*. Recherches sur l'action de l'isocyanate de phényle avec les thiamides (Univ. de Genève). S. N. S. N. **26**, 1 (1898).
- 1902 *Alexandre Maret*. Quelques cas de transposition intramoléculaire réversible dans les dithiobiurets pentasubstitués (Univ. de Lausanne). S. N. S. N. **29**, 72 (1901).
- 1902 *Otto Billeter* (fils). De l'action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acyles (Univ. de Genève). S. N. S. N. **29**, 167 (1901).
- 1902 *Albert Spahr*. Des thiocyanates d'aryles et de leur action sur l'acide thioacétique et le sulfhydrate d'éthyle, et du thiocyanate d'acétyle (Univ. de Lausanne). S. N. S. N. **30**, 3 (1902).
- 1905 *Henri Berthoud*. Un cas de combustion lente. Autoxydation des thiuréthanes aliphatiques bisubstitués (Univ. de Lausanne). S. N. S. N. **32**, 3 (1904).
- 1910 *James Burmann*. Etude sur les guanylthiurées hexasubstitués (Univ. de Neuchâtel). S. N. S. N. **37**, 171 (1911).
- 1910 *Hans Altwegg*. De l'action des cyanates d'acyles sur le groupe hydroxyle (Univ. de Neuchâtel).
- 1912 *Stanislas Reicher*. Recherches sur les iso-thio-urées pentasubstitués (Univ. de Grenoble).
- 1915 *Lydia Bulyghin*. Contribution à la recherche de l'arsenic (Univ. de Neuchâtel).
- 1915 *Marcel de Montmollin*. Polymérisation de l'éthylène (Univ. de Neuchâtel).
- 1916 *Jacques Bonhôte*. Détermination de minimes quantités d'arsenic dans les matières organiques (Univ. de Neuchâtel).
- 1918 *Bernard Wavre*. Un cas de combustion lente. Autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbonique (Univ. de Neuchâtel). S. N. S. N. **43**, 106 (1919).
- 1918 *Otto Pistorius*. Über das Trithionit  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$  (Univ. de Neuchâtel).
- 1923 *Emile Marfurt*. Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic, et de la teneur normale en arsenic dans le corps humain (Univ. de Neuchâtel).

## Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe III<sup>1)</sup>

von P. Karrer und Harry Salomon.

(22. V. 28.)

Schon vor anderthalb Jahren, als wir die Bearbeitung des Safranfarbstoffes begannen, haben wir das Natriumsalz des  $\alpha$ -Crocetins analytisch untersucht und dabei festgestellt, dass dessen Natriumgehalt zu hoch, der Kohlenstoffwert zu tief für das Dinatriumsalz einer Verbindung  $C_{24}H_{28}O_5$  war. Wir haben daher damals als Formel für  $\alpha$ -Crocetin neben  $C_{24}H_{28}O_5$ , der später<sup>2)</sup> für wahrscheinlich gehaltenen, auch  $C_{19}H_{22}O_4$  in Betracht gezogen. Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte sind für die beiden Verbindungen, sowie für ihre Mono- und Dimethylester praktisch identisch, so dass die Elementaranalyse hier keine Entscheidung bringen konnte:

Es berechnen sich für

$C_{24}H_{28}O_5$	C 72,69	H 7,12%	$C_{25}H_{30}O_5$	C 73,14	H 7,37%	$C_{26}H_{32}O_5$	C 73,54	H 7,54%
$C_{19}H_{22}O_4$	C 72,58	H 7,06%	$C_{20}H_{24}O_4$	C 73,14	H 7,37%	$C_{21}H_{26}O_4$	C 73,64	H 7,65%

Wenn wir trotz der Analysen am Dinatriumsalz des  $\alpha$ -Crocetins Formel  $C_{19}H_{22}O_4$  zu Gunsten  $C_{24}H_{28}O_5$  zurückstellten, so geschah es einerseits, weil dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Darstellungen nicht konstant war, und auch keineswegs genau auf  $C_{19}H_{20}O_4Na_2$  passte, andererseits die Methoxylwerte des  $\beta$ -Crocetins und  $\gamma$ -Crocetins recht genau den Formeln mit 25 und 26 Kohlenstoffatomen entsprachen<sup>3)</sup>.

In einem Vortrag in einer Sitzung der Zürcher Chemischen Gesellschaft hat der eine von uns die beiden Formeln für  $\alpha$ -Crocetin kürzlich erneut diskutiert; daran anschliessend teilten die Herren R. Kuhn und A. Winterstein mit, dass sie bei der Titration des Gardenins, des Farbstoffs aus *Gardenia grandiflora*, den sie für identisch mit  $\alpha$ -Crocetin halten, — bereits Rochleder<sup>4)</sup> hat diese Identität behauptet —, ein Äquivalentgewicht feststellten, das auf die Formel  $C_{19}H_{22}O_4$  hinweist.

Wir haben hierauf die Formeln der Crocetine nochmals überprüft und dabei festgestellt, dass die niedriger molekularen Formeln, also  $C_{19}H_{22}O_4$  für  $\alpha$ -Crocetin,  $C_{20}H_{24}O_4$  für  $\beta$ -Crocetin und  $C_{21}H_{26}O_4$  für  $\gamma$ -Crocetin richtig, und die früher gegebenen daher durch letztere zu ersetzen sind.

Die Ursache der früher zu tief gefundenen Methoxylwerte liegt darin, dass wir  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin aus Eisessig — bei der Isolierung und Reinigung der Naturprodukte sogar sehr häufig — umkrystallisierten und hierbei, wie sich jetzt zeigte, stets in gewissem Umfang

<sup>1)</sup> II. Mitteilung Helv. 11, 513 (1928).

<sup>3)</sup> Helv. 10, 404 und 405 (1927).

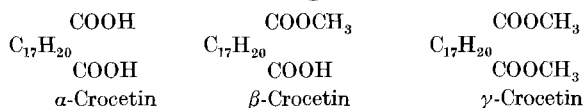
<sup>2)</sup> Helv. 10, 397 (1927).

<sup>4)</sup> J. pr. 72, 394 (1857); 74, 1 (1858).

schon Verseifung der Estergruppen eintritt, so dass die Methoxylzahlen um mehrere Prozente zu tief ausfallen. Krystallisiert man  $\gamma$ -Crocetin dagegen aus Chloroform-Äther um, so findet man die von der Formel  $C_{21}H_{26}O_4$  verlangten Analysenergebnisse. Dies ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Berechnet: für $C_{21}H_{26}O_4$	$OCH_3$	18,10%
	für $C_{26}H_{32}O_5$	$OCH_3$ 14,62%
Gefunden: 1) an Präparat mit Diazomethan aus $\alpha$ -Crocetin dargestellt und aus Eisessig krystallisiert . . . . .	$OCH_3 =$	15,1%
2) an Präparat mit Diazomethan aus $\alpha$ -Crocetin dargestellt und aus Eisessig krystallisiert. . . . .	$OCH_3 =$	15,9 16,0%
3) Präparat 2) nochmals methyliert und aus Eisessig krystallisiert. . . . .	$OCH_3 =$	16,0 16,0%
4) Präparat 2) nochmals methyliert und aus Chloroform-Äther krystallisiert. . .	$OCH_3 =$	17,9 18,0%

Nach diesen Versuchsergebnissen und unseren früheren Arbeiten müssen jetzt die Crocetine in folgender Weise formuliert werden:



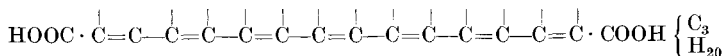
Auf die neue Formel umgerechnet, beträgt die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung<sup>1)</sup> des  $\gamma$ -Crocetins 7 Mol. (Berechnet auf 2,05 g  $\gamma$ -Crocetin 939 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, gefunden 925 cm<sup>3</sup>.)

Das Hydrierungsprodukt  $C_{17}H_{34}(COOCH_3)_2$ , das Tetradecehydrocrocetin, fordert theoretisch einen C-Gehalt von 70,73% und einen H-Gehalt von 11,3%, während wir früher C 70,80, 71,13%, H 10,86% fanden. Neue Analysen des Tetradecehydro- $\gamma$ -crocetins ergaben folgende Werte: C 71,0, H 11,2,  $OCH_3$  17,21% (berechnet 17,41%).

Auch die Analysen des  $\alpha$ -Crocins, des  $\alpha$ -Crocetin-zuckeresters, die wir früher ausführten<sup>2)</sup>, stimmen mit der neuen Formulierung überein:

Berechnet für: $C_{17}H_{20}$	$COO \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$	C 53,6	H 6,49%
Gefunden: <sup>2)</sup>	$COO \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$	„ 53,20; 53,13	„ 6,65; 6,50%

$\alpha$ -Crocetin müssen wir nach dem früher Gesagten<sup>3)</sup> und der neuen Molekularformel als eine aliphatische Dicarbonsäure mit 7 konjugierten Doppelbindungen betrachten:

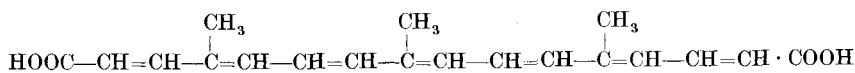


<sup>1)</sup> Helv. 11, 524 (1928)

<sup>3)</sup> Helv. 11, 515uff. (1928).

<sup>2)</sup> Helv. 11, 520 (1928).

Es ist natürlich naheliegend, sich die 3 noch nicht untergebrachten C-Atome als Methylgruppen in der Molekel zu denken und die Formel weiterhin zu



aufzulösen. Doch bedarf dieses Bild noch des Beweises. Es wird unser nächstes Bemühen sein, erneut zu prüfen, ob nach der Ozonisation des Crocetins Methylglyoxal, das wir bisher<sup>1)</sup> nicht nachweisen konnten, zu finden ist, sowie durch Darstellung gemischter Ester und partielle Hydrierung die neue Formel zu prüfen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Ein praktischer Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktmethode

von H. Rupe und Natalie Wassilieff.

(22. V. 28.)

Während die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktmethode so vorzügliche Ergebnisse liefert und einer derartig einfachen Apparatur bedarf, dass seit längeren Jahren hier nichts mehr geändert oder verbessert zu werden brauchte, lässt sich das gleiche von der Bestimmung nach der Siedepunktmethode nicht sagen, denn diese ist eben mit viel mehr Fehlerquellen behaftet. Der alte *Beckmann'sche* Apparat, der zur Ausführung dieser Bestimmung immer noch am meisten benützt wird, arbeitet recht genau, aber sehr langsam, so dass die Schwankungen des Barometerstandes sich häufig unliebsam bemerkbar machen. Das Verfahren nach *Landsberger* kürzt die Dauer der Bestimmung bedeutend ab, aber es ist nicht immer leicht, gleichzeitig rasche und genaue Ablesungen von Volumen und Temperatur zu machen. Dass oft noch neue Apparate zur ebullioskopischen Bestimmung konstruiert werden, beweist nur, dass die Methodik noch nicht allgemein befriedigt.

Unlängst beschrieben *Edward W. Washburn* und *John W. Read*<sup>2)</sup> einen neuen Apparat zur Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedepunktmethode. Zweifellos ist dieser viel zu kompliziert, unhandlich und teuer und deshalb für die allgemeine Laboratoriums-Praxis nicht zu gebrauchen. Aber es liegt ihm ein guter Gedanke zu Grunde, indem hier ein in der Technik schon lange bekanntes und viel benütztes Prinzip in glücklicher Weise verwertet wurde.

<sup>1)</sup> Helv. 11, 524 (1928).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 41, 729 (1919).



Unsere Versuche, diesen Apparat für das Laboratorium allgemein brauchbar und auch billig zu gestalten, führten schliesslich zu folgendem Modell (Fig. 1):

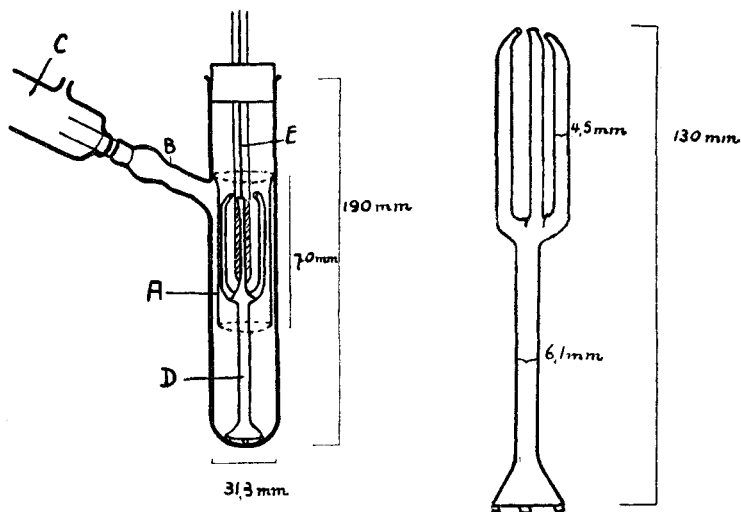


Fig. 1.

Fig. 2.

Ein weites Reagenzglas aus Qualitätsglas, ca. 190 mm lang und vom Durchmesser 31—32 mm, dient als Siedegefäss, etwas unterhalb der Öffnung ist ein 170 mm langer Glasmantel eingeschmolzen A, sein Abstand von der äusseren Wandung beträgt 1,5—2 mm. Eine mit Schliff versehene Ansatzröhre B befindet sich etwas unterhalb der Stelle, in den Schliff wird ein kleiner Kühler C gesteckt. Der wichtigste Teil des Apparates ist eine Röhre D (Fig. 2), unten trichterförmig erweitert, auf 3 kleinen Füsschen stehend, 130 mm hoch. Oben verzweigt sie sich in drei Röhrechen mit ziemlich engen Öffnungen. Das Thermometer E — wir verwenden dieselben abgekürzte Thermometer, die auch für die Apparate nach *Landsberger* gebraucht werden, in  $\frac{1}{20}^{\circ}$  geteilt, was vollständig genügt — wird vermittelt eines Korkstopfens so in den Apparat eingeführt, dass seine Quecksilberkugel sich innerhalb der 3 Auspuffröhrechen befindet. Sobald die Versuchsflüssigkeit siedet, werden Lösungsmittel oder Lösung und Dampf gegen die Thermometerkugel geschleudert und der Dampf kondensiert sich teilweise an ihr.

Man kommt nun allerdings mit nur einem derartigen „Siederöhrechen“ nicht aus, wir brauchten drei verschiedene, eines für Aceton, das weiteste, mit den in Figur 2 angegebenen Massen, ein zweites, etwas engeres (5,1 mm Weite unten und 3,9 mm oben), für Benzol und Wasser, und ein drittes für Chloroform (mit 3,9 und 2 mm). Mit

diesen drei wird man im allgemeinen auskommen. — Zur Verhütung der Siedeverzögerung benutzen wir ganz einfach einige aus einem porösen Tonteller gebrochene Stückchen von der Grösse einer halben Erbse, nur für Wasser war die Verwendung einiger Platinschnitzel nötig. Zur Heizung nahmen wir einen Mikrobrenner einfachster Art, d. h. einen Bunsenbrenner, von dem die Röhre abgeschraubt worden war, die kleine Flamme befindet sich ungefähr 10 cm unter dem Apparate und ist durch eine Hülse aus Asbestpappe vor Lufzug geschützt.

Die Einstellung der richtigen Siedetemperatur erfolgt rasch, die günstige Wärmeisolation durch die Dampfschicht zwischen Aussenwand und Mantel und das kontinuierliche Aufspritzen von Flüssigkeit und Dampf auf die Thermometerkugel dürfen als die Ursache dieses raschen Arbeitens angesehen werden.

Es war häufig möglich, unter Verwendung von Aceton oder Chloroform eine ganze Molekulargewichtsbestimmung in 20 Minuten durchzuführen, nur mit Wasser können die Bestimmungen länger, bis eine Stunde, dauern. In der Tabelle sind die Ergebnisse einiger Versuche mit vier verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Wie man aus ihr

	<i>Substanz</i>	<i>Lösungs- mittel</i>	<i>E</i>	<i>Gef.</i>	<i>Ber.</i>
<b>Lösungsmittel: Aceton.</b>					
<i>α</i> -Nitronaphtalin . . . . .	0,2232 g	11,785 g	0,20	171,3	173,0
Campherhydrazinring <sup>1)</sup> . . . . .	0,2178 „	11,870 „	0,17	194,3	206,0
Piperonal . . . . .	0,3814 „	12,340 „	0,36	153,2	150,05
p-Nitrophenol . . . . .	0,2226 „	11,800 „	0,25	123,5	139,05
Chinolin . . . . .	0,2272 „	11,830 „	0,28	123,4	129,06
<b>Lösungsmittel: Benzol</b>					
Diphenylamin . . . . .	0,2314 g	15,820 g	0,24	156,5	169,10
Phenanthren . . . . .	0,2316 „	15,880 „	0,21	178,3	178,1
Tetralin . . . . .	0,1790 „	15,940 „	0,22	131,1	132,1
Campheroxim . . . . .	0,2286 „	15,850 „	0,21	176,4	167,14
<b>Lösungsmittel: Chloroform</b>					
Piperonal . . . . .	0,1638 g	28,9608 g	0,14	156,7	150,05
<i>α</i> -Nitronaphtalin . . . . .	0,1718 „	36,0868 „	0,105	175,9	173,0
Campheroxim . . . . .	0,1722 „	38,9832 „	0,105	163,2	167,14
<b>Lösungsmittel: Wasser</b>					
Hydrochinon . . . . .	0,1760 g	16,120 g	0,052	109,3	110,05
Harnstoff-Derivat <sup>2)</sup> . . . . .	0,1616 „	15,320 „	0,23	238,9	244,0
Acetanilid . . . . .	0,1720 „	15,0 „	0,046	129,8	135,0
Harnstoff . . . . .	0,1546 „	16,690 „	0,077	62,65	60,0

<sup>1)</sup> Aus dem Hydrazid der Camphoryl-essigsäure (unveröffentlichte Arbeit).

<sup>2)</sup> Trans-Verbindung aus Oxymethylen-bernsteinsäure-ester und Harnstoff (noch nicht veröffentlicht).

sehen kann, erreichen die Fehler in den meisten Fällen nicht die für die Molekulargewichte, welche zwischen 100 und 200 liegen, erlaubte Fehlergrenze von  $\pm 10\%$ , sondern bleiben beträchtlich darunter. Eine Ausnahme macht allein p-Nitrophenol in Acetonlösung, mehrere Bestimmungen ergaben ungefähr das gleiche Resultat. Wir können den kleinen Apparat gut empfehlen, besonders wegen des damit möglichen raschen Arbeitens. Sicherlich wäre noch manches an ihm zu verbessern, besonders die von uns benützte recht primitive Art der Heizung. Aber gerade weil wir mit dieser zufriedenstellende Ergebnisse erhielten, glauben wir den Apparat empfehlen zu können<sup>1)</sup>.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

### Über konjugierte Doppelbindungen VI <sup>2)</sup>.

#### Der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten.

#### Über das Vorkommen von Polyen-Farbstoffen im Pflanzenreiche.

von Richard Kuhn, Alfred Winterstein und Willy Wiegand.

(22. V. 28.)

In den Samen von *Gardenia grandiflora* L., die meist als Wongsky bezeichnet werden, fand *F. Rochleder*<sup>3)</sup> einen mit Glucose gepaarten Farbstoff, den er als Gardenin bezeichnete und für identisch mit dem Crocin bzw. Crocetin des Safrans hielt. Es war ihm jedoch ebensowenig wie *T. Munesada*<sup>4)</sup> möglich, den Gardeniafarbstoff in krystallisiertem Zustande zu gewinnen. In Fortführung der Untersuchung von *E. Winterstein* und *I. Teleczky*<sup>5)</sup> „Über Bestandteile des Safrans“ haben *E. Winterstein* und *A. Winterstein* schon im Jahre 1921 einen erneuten Vergleich der beiden Farbstoffe in Angriff genommen. Es ist jetzt gelungen, durch saure oder alkalische Hydrolyse von Alkohol- oder Acetonauszügen das zuckerfreie Spaltstück, das Gardenidin, in reinem Zustande zu isolieren.

Es krystallisiert aus Essigsäure-anhydrid<sup>6)</sup> in ziegelroten abgestumpften Rhomben, die bei 285° (korr., *Berl*-Block) unter Farbaufhellung und Zersetzung schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit

---

<sup>1)</sup> Er wird von Herrn *Ernst Keller*, Glasbläser, in Basel hergestellt.

<sup>2)</sup> V. Mitteilung, *Helv.* **11**, 427 (1928).

<sup>3)</sup> *J. pr.* **72**, 394 (1857); **74**, 1 (1858).

<sup>4)</sup> *Journ. Pharm. Soc. Japan* **1922**, 486; *C.* **1922**, III, 1200.

<sup>5)</sup> I. Mitteilung, *Helv.* **5**, 376 (1922).

<sup>6)</sup> Dieses Lösungsmittel hat sich bei der Isolierung der synthetisch erhaltenen Poly-ene (*Helv.* **11**, 1928) besonders bewährt.

$\alpha$ -Crocetin<sup>1)</sup>, das wir aus Safran dargestellt haben, ergibt keine Depression. Herr Prof. P. Karrer hatte die Liebenswürdigkeit, unser Gardenidin mit seinem  $\alpha$ -Crocetin zu vergleichen und eine Elementaranalyse ausführen zu lassen, welche die Übereinstimmung beider Präparate ergab. In der Krystallform, Farbe und Löslichkeit finden wir vollkommene Übereinstimmung mit  $\alpha$ -Crocetin. Ebenso in allen Farbreaktionen, die weiter unten beschrieben werden.

Das Gardenidin ist demnach mit  $\alpha$ -Crocetin identisch.  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetin konnten wir aus der Gardenia nicht isolieren. Trotzdem unsere Elementaranalysen sehr gut auf die Formel  $C_{24}H_{28}O_5$  stimmen, die von P. Karrer und H. Salomon<sup>2)</sup> aufgestellt wurde, kommen wir auf Grund ergänzender analytischer Untersuchungen zum Ergebnis, dass nur 4 Sauerstoffatome in der Molekel enthalten sind und die Bruttoformel  $C_{19}H_{22}O_4$  lautet. Wir stützen uns dabei auf die Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration der Dicarbonsäure mit Alkali in Aceton ( $\alpha$ -Naphtholphtalein als Indikator), die sich mit grosser Genauigkeit ausführen lässt und beim Bixin mit der Formel  $C_{25}H_{30}O_4$  in bester Übereinstimmung steht.

Weiterhin stützen wir uns auf Analysen des Dikalium- und Dinatriumsalzes. Solche sind vor uns schon von F. Decker<sup>3)</sup> und T. Munesada<sup>4)</sup> ausgeführt worden. Sie erscheinen mit der Formel  $C_{24}H_{28}O_5$  unvereinbar.

Das Gardenidin =  $\alpha$ -Crocetin stellt somit nicht das Derivat einer Octaen-dicarbonsäure dar, sondern das einer Tetradeca-heptaen-dicarbonsäure. Die Seitenketten in der Polymethin-kette sind sauerstofffrei.

Der Safranfarbstoff tritt dadurch in besonders nahe Beziehung zum Bixin. Das  $\alpha$ -Crocetin unterscheidet sich vom Norbixin nur durch den Mindergehalt der Gruppe  $C_5H_6$ , die einem dehydrierten Isoprenrest entspricht.

Die gleichzeitig erscheinende Überprüfung der Crocetinformel durch P. Karrer und H. Salomon ergibt, dass auch die Hydrierungszahl und der Methoxygehalt des  $\gamma$ -Crocetins auf die Formel  $C_{19}H_{22}O_4$  für die freie Dicarbonsäure stimmen.

In der Natur scheint das Crocetin recht verbreitet zu sein und vor allem in ganz verschiedenen Pflanzenfamilien und Pflanzenteilen aufzutreten. Die Gardenia gehört zu den Rubiaceen. Bei den Iridaceen (*Crocus sativus* L.) findet es sich nicht nur in den Narben. Wir konnten vielmehr die Vermutungen von E. Filhol<sup>5)</sup> bestätigen und auch aus den Blütenblättern von *Crocus luteus* nach dem im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren  $\alpha$ -Crocetin in den charakteristischen Krystallen

<sup>1)</sup> P. Karrer und H. Salomon, *Helv.* **10**, 397 (1927).

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 398ff. P. Karrer und H. Salomon erörtern daneben noch die Formel  $C_{25}H_{30}O_5$ .

<sup>3)</sup> *Arch. Pharm.* **252**, 139 (1914).

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> *C. r.* **50**, 1184 (1860).

vom Smp. und Mischsmp. 285° (korr.) gewinnen, ebenso aus den Narben von *Crocus neapolitanus* (violetter *Crocus*). Nach Angaben der Literatur, die wir überprüfen werden, ist weiter in *Crocus variegatus*, in *Crocus reticulatus*, in *Tritonia aurea*, sowie in einer zu den Solanaceen zählenden *Fabiana*-art mit dem Vorkommen von Crocetin zu rechnen.

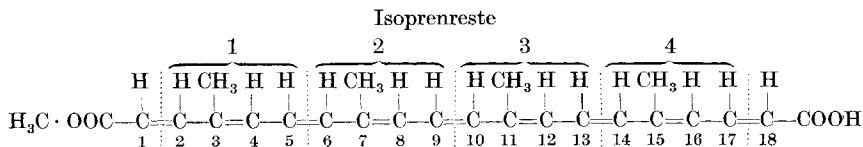
Der Blütenfarbstoff des indischen Mahagonibaumes *Cedrela toona*, den *A. G. Perkin*<sup>1)</sup> isoliert und mit dem von *E. G. Hill*<sup>2)</sup> gewonnenen Nyctanthin aus *Nyctanthes arbor tristis* (Oleaceae) identifiziert hat, ist mit α-Crocetin vermutlich identisch. (Smp. 285—287°, C 72,69, H 7,75%, tiefblaue Farbe in konz. Schwefelsäure, die bald nach braun umschlägt, Beschreibung des Pyridinsalzes, Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung).

“The properties assigned to bixin are so generally similar to those of nycanthin that a strong probability exists, that the two are closely related”<sup>1)</sup>.

Dass die besonders weit verbreiteten Lipochromfarbstoffe von der Art des Carotins zu den Polyenfarbstoffen gehören, wurde schon in unserer V. Mitteilung<sup>3)</sup> ausgeführt.

### Zur Nomenklatur.

Nach einem Vorschlag von Prof. *R. Stelzner*, Berlin, dem wir für seine Auskunft sehr zu danken haben, würde die rationelle Bezeichnung für die von *R. Kuhn* und *A. Winterstein* synthetisierten Kohlenwasserstoffe und mithin auch für die neue Klasse von Pflanzenfarbstoffen vom Grundwort strepto-poly-vinylen abzuleiten sein<sup>4)</sup>. Wir halten es jedoch für ausreichend und übersichtlicher, den Gruppennamen Polyene zu wählen<sup>5)</sup> und die einzelnen Vertreter so zu benennen, dass die Substituenten mitstellungsnummer als Präfix erscheinen, während an Stelle von Poly jeweils das griechische Zahlwort tritt, welches die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen angibt. Nach der von uns zur Diskussion gestellten Formel des Bixins, die in Einzelheiten noch der Prüfung bedarf,



wäre dieser Farbstoff als 3,7,11,15-Tetramethyl-octadeca-nonaen-1,18-dicarbonsäure-mono-methylester zu bezeichnen. Für das α-Crocetin

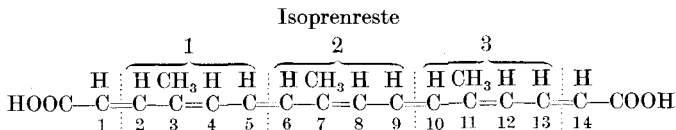
<sup>1)</sup> Soc. **101**, 1538 (1912).      <sup>2)</sup> Soc. **91**, 1501 (1907).

<sup>3)</sup> Helv. **11**, 427 (1928).

<sup>4)</sup> Vgl. dazu *W. König*, B. **57**, 685 (1924), der die Vertreter der Cyaninfarbstoffe nach diesem Prinzip benennt.

<sup>5)</sup> Der Name Polymethin-Farbstoffe scheint uns mit Rücksicht auf die Seitenketten weniger passend.

kommt die Formel einer 3,7,11-Trimethyl-tetradeca-heptaen-dicarbon-säure



in Betracht.

Im Bixin scheinen 4, im Gardenidin =  $\alpha$ -Crocecin 3 dehydrierte Isoprenreste mit 2 Molekeln Glyoxylsäure kondensiert zu sein. Die für das Bixin nachgewiesene Ungleichwertigkeit beider Carboxyle (*J. Herzig* und *F. Faltis*<sup>1)</sup>) wird durch die Asymmetrie der Isoprenreste bedingt.

#### Zur Geschichte der Konstitutionsaufklärung.

Es liegt in der Natur der Polyenfarbstoffe, dass alle früheren Versuche der Literatur, durch oxydativen Abbau oder durch Kalischmelze einen Einblick in deren chemischen Bau zu gewinnen, fehlschlagen mussten. Denn die Bruchstücke, die man nach den genannten Abbaumethoden erhält, sind klein, wenig charakteristisch<sup>2)</sup> und sie lassen sich schwer zu einem Bild der Gesamtmolekel kombinieren. Immerhin scheint unter schonenden Bedingungen ein partieller Abbau durch Ozon möglich, der wichtige Aussagen über bestimmte Teile der Molekel gestattet, wie z. B. die Isolierung von  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure-methylester aus Methyl-bixin durch *I. J. Rinkes*<sup>3)</sup> zeigt.

Der entscheidende Weg war derjenige der Hydrierung. Auf ihm hat als erster *G. Mühle* in einer unter der Leitung *C. Liebermanns*<sup>4)</sup> durchgeführten Untersuchung über Azafrin, den Farbstoff aus den Wurzeln einer in Mittelamerika heimischen Scrophulariaceenart (*Escobedia scabrifolia* oder *linearis*) einen Pflanzenfarbstoff von stark ungesättigtem Charakter kennen gelehrt, der etwa 9 Doppelbindungen enthalten dürfte. Der nächste wichtige Schritt in der Konstitutionsaufklärung war die katalytische Hydrierung des Bixins durch *J. Herzig* und *F. Faltis*. Sie wiesen 9 hydrierbare Doppelbindungen nach bei rein<sup>5)</sup> oder nahezu rein<sup>6)</sup> aliphatischem Bau. Das Bixin stellt nach den Untersuchungen von *Herzig* und *Faltis* den derzeit besterforschten Vertreter der natürlichen Polyenfarbstoffe dar.

Die Annahme einer grossen Zahl konjugierter Doppelbindungen, die noch nicht ausgesprochen war, wurde sicher begründbar, als Verbindungen dieser Art auf synthetischem Wege bekannt wurden.

<sup>1)</sup> A. **431**, 40 (1923).

<sup>2)</sup> Bei der Oxydation von Safranfarbstoff mit Salpetersäure hat der eine von uns vor 6 Jahren nur Oxalsäure isoliert: *Helv.* **5**, 376 (1922). Auch beim Abbau mit Wasserstoffsperoxyd konnten damals keine aromatischen Spaltstücke gefasst werden.

<sup>3)</sup> *Chem. Weekblad* **13**, 1224 (1915).

<sup>4)</sup> B. **48**, 1653 (1915).

<sup>5)</sup> Unter Zugrundelegung der Formel  $C_{25}H_{30}O_4$ .

<sup>6)</sup> Unter Zugrundelegung der Formel  $C_{26}H_{30}O_4$ .

*P. Karrer* und *H. Salomon*<sup>1)</sup> kamen mit ihren theoretischen Vermutungen über das Crocetin auf den richtigen Weg. Gleichzeitig und unabhängig hat *L. Zechmeister*<sup>2)</sup> über die katalytische Hydrierung des Carotins berichtet, das 22 H-atome aufnimmt. Bald darauf konnten *R. Pummerer* und *L. Rebmann*<sup>3)</sup> diese Ergebnisse durch Studium des Verhaltens von Carotin gegen Benzopersäure und gegen Chlorjod wesentlich stützen.

In dieser und in der V. Mitteilung unserer Untersuchungsreihe ist für das Bixin die Formel  $C_{25}H_{30}O_4$  und für das Gardenidin ( $\alpha$ -Crocetin) die Formel  $C_{19}H_{22}O_4$  sichergestellt worden. Aus diesen Bruttoformeln ergab sich unter Berücksichtigung der bereits bekannten Hydrierungszahlen, dass beide Farbstoffe frei von carbocyclischen und heterocyclischen Ringen, also rein aliphatisch gebaut sind und es war möglich unter Heranziehung weiterer Literaturangaben, Konstitutionsformeln aufzustellen, die nur noch in Einzelheiten der Prüfung bedürfen.

Für die Aufsuchung weiterer Polyfarbstoffe in der Natur dürften sich die Farbreaktionen, welche sie mit den synthetischen Poly-enen teilen, als wertvoll erweisen. So geben Bixin, Gardenidin, Carotin, Lycopin usw. nicht nur die intensiv blaue Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure, sondern sie liefern auch mit Bromdampf tiefblaue bis blaugrüne Addukte, wie wir sie bei den höheren Diphenyl-poly-enen beschrieben haben und sie geben charakteristische Farbreaktionen mit Ameisensäure, Dichlor- und Trichloressigsäure, mit Überchlorsäure usw., die wie bei den synthetischen Poly-enen durch die Zahl der Doppelbindungen bedingt werden.

Mit Pikrinsäure geben weder Bixin noch Gardenidin Molekelverbindungen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Erfahrungen unserer IV. Mitteilung<sup>4)</sup>, wonach auch bei einer grösseren Zahl konjugierter Doppelbindungen die Isolierbarkeit der Pikrate mit der unmittelbaren Nachbarschaft aromatischer Ringe zusammenhängt.

### Experimenteller Teil.

#### *Isolierung des $\alpha$ -Crocetins aus Gardenia.*

Die unscheinbar braun gefärbten Früchte von *Gardenia grandiflora* wurden von Hand in Samen und Schalen getrennt. Da sich beide als Gardenin-haltig erwiesen (Gardenidin wurde aus beiden in kristallisiertem Zustande isoliert), verarbeiteten wir zur Darstellung grösserer Mengen die ganzen Früchte in fein gemahlenem Zustande. Zur Entfernung von fettartigen Substanzen und ätherischem Öl wurde zunächst mit Petroläther (30—50°) und dann mit Äther extrahiert. Das Gardenin brachten wir aus dem Rückstand durch 24stündiges Schütteln mit

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 513 (1928).

<sup>2)</sup> *L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély*, B. **61**, 566 (1928).

<sup>3)</sup> B. **61**, 1099 (1928).

<sup>4)</sup> Helv. **11**, 144 (1928).

70-proz. Aceton (2 mal je 1½ l auf 1 kg Droge) in Lösung. Nach scharfem Abpressen wurden die Auszüge durch rasche Destillation von der Hauptmenge des Acetons befreit und das in geringen Mengen dabei ausgeschiedene schwach gelbstichig gefärbte Öl durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther entfernt. Zur Abspaltung des Zuckers neutralisierten wir die tief rotbraun gefärbte Lösung mit Natronlauge ( $\alpha$ -Naphtholphtalein) und gaben davon noch soviel zu, dass die Lösung 1% freies Natriumhydroxyd enthielt. Nach dreistündigem Stehen liess sich das Aglykon durch Ansäuern in fein verteilten zinnoberroten Flocken ausfällen. Bei Anwendung von verd. Schwefelsäure war das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt, doch waren im Niederschlag harzige Beimengungen enthalten, welche die Reindarstellung erschwerten. Diese Beimengungen blieben in Lösung, als die alkalische Lösung in der Wärme vorsichtig mit Eisessig angesäuert wurde. Das Filtrat war in diesem Fall braungelb gefärbt. Der Rückstand, den man bei Verarbeitung grösserer Mengen zweckmässig zentrifugiert und von der Oberfläche abschöpft, liess sich ohne weitere Vorbehandlung aus Essigsäure-anhydrid krystallisieren. Ausbeute an reinem  $\alpha$ -Crocetin 1,5 g aus 1 kg getrockneten Wongsy-Früchten (Ernte 1921).

Bevor uns die vortreffliche alkalische Hydrolyse solcher Zuckerester nach *P. Karrer* und *H. Salomon*<sup>1)</sup> bekannt war, wurden die Acetonauszüge mit 5-proz. Schwefelsäure bei 70—80° hydrolysiert, wobei das Gardenidin direkt, allerdings in stark verunreinigtem Zustande, ausfällt. Für die Gewinnung des krystallisierten Farbstoffes ist es in diesem Falle erforderlich, die Beimengungen aus der Fällung mit wenig Eisessig in der Kälte auszuziehen und erst dann aus Essigsäure-anhydrid umzukrystallisieren.

*$\alpha$ -Crocetin aus den Blütenblättern von *Crocus luteus*.*

50 g getrocknete, gemahlene Blütenblätter (Ernte 1925) wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 70-proz. Aceton 24 Stunden lang geschüttelt, abgesaugt und mit derselben Menge 70-proz. Aceton nachgewaschen. Das Aceton wurde im Vakuum abdestilliert und die 40° warme Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht (1% freies NaOH). Nach ½ Stunde säuerten wir mit Eisessig schwach an. Beim Durchschütteln mit 10 cm<sup>3</sup> Äther sammelten sich die feinen Flocken des Farbstoffes in der Grenzschicht der beiden Lösungsmittel an. Die wässrige Schicht wurde abgelassen und das Crocetin auf einem Nagel abgesaugt. Nach raschem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid lagen 35 mg (0,07%) reines  $\alpha$ -Crocetin vom Smp. und Mischsmp. 285° (korr., *Berl-Block*) vor.

Analysen (*M. Furter*):

Gardenidin	3,464 mg Subst. gaben	9,24 mg CO <sub>2</sub> und	2,16 mg H <sub>2</sub> O
	3,684 mg Subst. gaben	9,57 mg CO <sub>2</sub> und	2,32 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 72,56	H 7,06%	
	Gef. „ 72,75; 72,49	„ 6,98; 7,05%	

<sup>1)</sup> *Helv.* **10**, 397 (1927).



Die  $\alpha$ -Crocetinformel von *P. Karrer* und *H. Salomon* verlangt C 72,69 und H 7,12%.

Di-kaliumsalz. 0,2 g Gardenidin wurden in 30 cm<sup>3</sup> 30-proz. Alkohol suspendiert und etwa 4 cm<sup>3</sup> 1-proz. wässrige Kalilauge zugefügt. Beim Erwärmen ging der Farbstoff als Monokaliumsalz in Lösung. Nach Zugabe weiterer 4 cm<sup>3</sup> derselben Kalilauge fiel in der Kälte das sekundäre Salz in orangefarbigem Blättchen aus. Es ist auffallend heller gefärbt als die freie Dicarbonsäure. Zur Analyse wurde in 50-proz. Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge ausgefällt. Trotzdem liess sich, wie die Analysen ergeben, partielle Hydrolyse nicht ganz vermeiden. Getrocknet wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110°.

10,260 mg Subst. gaben 4,359 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 11,466 mg Subst. gaben 4,883 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 11,244 mg Subst. gaben 4,778 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>K<sub>2</sub> Ber. K 20,03%  
 Gef. „ 19,06, 19,11, 19,07%

Die K-salz-analysen von *F. Decker*<sup>1)</sup> (Mittelwert 19,44% K) stimmen noch besser auf die Formel C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>K<sub>2</sub>.

Eine Elementaranalyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

3,844 mg Subst. gaben 8,30 mg CO<sub>2</sub> und 1,95 mg H<sub>2</sub>O (unter Zusatz von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)  
 C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>K<sub>2</sub> Ber. C 58,41 H 5,16%  
 Gef. „ 58,89, „ 5,68%

Das Di-natriumsalz ist in Farbe und Löslichkeit dem Dikaliumsalz sehr ähnlich. Es krystallisiert in büschelig vereinigten Nadeln.

13,844 mg Subst. gaben 5,202 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 12,035 mg Subst. gaben 4,594 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> Ber. Na 12,84%  
 Gef. „ 12,45, 12,36%

*F. Decker* fand im Mittel 12,58% Na.

Äquivalentgewicht. Für die Titration der Carboxylgruppen wurden 30—50 mg Gardenidin in 50 cm<sup>3</sup> warmem Aceton gelöst und mit n/40 Natronlauge und  $\alpha$ -Naphtholphtalein als Indikator auf olivegrün titriert. Nach Zugabe eines Überschusses von Alkali wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit n/40 Schwefelsäure auf orangegelb zurücktitriert. Dieser zweite Umschlagspunkt lässt sich mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,3$  cm<sup>3</sup> erkennen. Aceton und Wasser sind vor Ausführung der Versuche mit  $\alpha$ -Naphtholphtalein und soviel Lauge zu versetzen, dass sie schwach grün erscheinen.

52,4 mg Subst. verbrauchten 12,9 cm<sup>3</sup> n/40 NaOH  
 43,2 mg Subst. verbrauchten 11,2 cm<sup>3</sup> n/40 NaOH  
 48,9 mg Subst. verbrauchten 13,0 cm<sup>3</sup> n/40 NaOH  
 27,4 mg Subst. verbrauchten 7,0 cm<sup>3</sup> n/40 NaOH  
 C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. Äquivalentgewicht 157,1  
 Gef. „ „ 162, 154, 150, 157.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 252, 139 (1915).

Der Formel  $C_{24}H_{28}O_5$  würde ein Äquivalentgewicht von 198,1 entsprechen.

*Bixin.*

Zur Prüfung der Titrationsmethode wurde das Äquivalentgewicht des Bixins in der für das Gardenidin eben geschilderten Weise bestimmt. Das angewandte Präparat war wiederholt aus Äthylacetat umkrystallisiert worden und schmolz bei  $198^{\circ}$  (korr., *Berl-Block*) nach Einbringen des Röhrchens in den auf  $185^{\circ}$  vorgewärmten Block.

113,3 mg Subst. verbrauchten	11,2 cm <sup>3</sup> n/40 NaOH
84,9 mg Subst. verbrauchten	8,6 cm <sup>3</sup> n/40 NaOH
$C_{25}H_{30}O_4$ Ber. Äquivalentgewicht	394,2
Gef.	„ 404, 394.

Diese Titrations wurden in reinem Aceton ausgeführt. Der Umschlagpunkt war sehr scharf.

Zur Elementaranalyse trockneten wir über Calciumchlorid im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Gewichtskonstanz.

3,961 mg Subst. gaben	11,06 mg CO <sub>2</sub> und 2,735 mg H <sub>2</sub> O
3,877 mg Subst. gaben	10,80 mg CO <sub>2</sub> und 2,65 mg H <sub>2</sub> O
3,572 mg Subst. gaben	9,97 mg CO <sub>2</sub> (feucht verbrannt)
$C_{25}H_{30}O_4$ Ber. C	76,10
	H 7,67%
Gef. „	76,15; 75,97; 76,12
	„ 7,73; 7,64%

Präparate, die bei  $110^{\circ}$  im Vakuum getrocknet waren, hatten den violetten Oberflächenglanz verloren, schmolzen unscharf schon bei  $190^{\circ}$  und lieferten zu niedrige C-Werte.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumkohle in Eisessig beobachteten wir in Übereinstimmung mit *J. Herzig* und *F. Faltis* die Aufnahme von 18 H-Atomen.

0,502 g Bixin verbrauchten 285 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (720 mm,  $18^{\circ}$ ) Ber. 255 cm<sup>3</sup> Gef. 253 (0°, 760 mm)  
 1,004 g Bixin verbrauchten 565 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (719 mm,  $18,5^{\circ}$ ) Ber. 510 cm<sup>3</sup> Gef. 500 (0°, 760 mm)

*Farbreaktionen.*

Alle Versuche mit Gardenidin, die wir im folgenden beschreiben, sind unter genau gleichen Bedingungen auch mit  $\alpha$ -Croctin aus Safran hergestellt worden, wobei die Erscheinungen bis in die letzten Einzelheiten übereinstimmten. Wir führen zum Vergleich die Farbreaktionen des Bixins an, aus denen der Einfluss der Anzahl konjugierter Doppelbindungen hervorgeht.

Konz. Schwefelsäure (je 1 mg Subst. in 2 cm<sup>3</sup>).

Gardenidin: blau, nach kurzer Zeit über violett nach braunrot umschlagend.

Bixin: blau, weniger rotstichig und viel beständiger als Gardenidin.

Konz. Schwefelsäure + Chloroform (1 cm<sup>3</sup> gesättigte Chloroformlösung + 0,3 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure).

Gardenidin: Chloroformlösung farblos, Schwefelsäure blau  $\longrightarrow$  violett  
 $\longrightarrow$  weinrot  $\longrightarrow$  braunrot.

Bixin: Chloroformlösung farblos, Schwefelsäure blau, weniger rotstichig und viel beständiger als Gardenidin.

Konz. Schwefelsäure + Chloroform + Essigsäureanhydrid (2 cm<sup>3</sup> gesättigte Chloroformlösung + 3 Tropfen Essigsäureanhydrid + 10 Tropfen konz. Schwefelsäure).

Gardenidin: Chloroform farblos, Grenzschicht blaviolett, Schwefelsäure nach Umschütteln blaviolett ———> schmutzig-braunviolett.

Bixin: Chloroform farblos, Schwefelsäure tiefblau, sehr beständig.

Rauchende Salpetersäure + Chloroform (je 1 cm<sup>3</sup> gesättigte Chloroformlösung + 1 Tropfen Salpetersäure d = 1,52).

Gardenidin: blau ———> rot ———> farblos (sehr rasch).

Bixin: blau ———> grün ———> rot ———> farblos (sehr rasch).

Ameisensäure (je 3 mg Subst. mit 2 cm<sup>3</sup> 99-proz. Ameisensäure).

Gardenidin: In der Kälte keine Reaktion, nach 5 Min. langem Kochen und einigem Stehen: gelbstichig grüne Lösung (sehr beständig).

Bixin: Nach kurzem Erwärmen tief grün, sehr beständig.

Trichloressigsäure + Chloroform (je 2 mg Subst. + 0,3 g Säure + 0,5 cm<sup>3</sup> Chloroform).

Gardenidin: braunorange ———> olivebraun ———> olivegrün ———> dunkelgrün ———> blau ———> violett ———> schmutzig-braun.

Bixin: braunrot (sehr stark tingierend) ———> nahezu farblos ———> tiefblau (stark tingierend).

Diese Erscheinungen sind besonders charakteristisch. Man erhitze anfangs gelinde, unterbreche aber das Erwärmen, um keine Phasen zu übersehen.

Dichloressigsäure (je 2 mg Subst. mit 0,5 cm<sup>3</sup> Säure erwärmt).

Gardenidin: orange ———> braunolive ———> olivegrün ———> rein grün (beständig).

Bixin: grün (beständig).

Die synthetischen Diphenyl-poly-ene ergaben mit Dichloressigsäure erwärmt:

Diphenyl-butadien: farblos

Diphenyl-hexatrien: rot

Diphenyl-octa-tetraen: blaviolett

Diphenyl-deca-pentaen: grün.

Zürich, Laborat. für allgem. und analyt. Chemie, und Agrikulturchem.  
Laborat. der Eidg. Techn. Hochschule.

## Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones IV.<sup>1)</sup>

par Henri de Diesbach et Tonny Janzen.

(25. V. 28.)

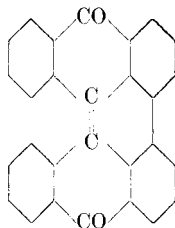
L'un de nous a, avec la collaboration de *Louis Chardonens*, préparé un dérivé nitré de la dinaphtanthracène-diquinone en condensant l'acide nitro-*α*-cumidinique avec le benzène par l'action du chlorure d'aluminium. Il se forme le 1,3-diméthyl-2-nitro-4,6-dibenzoyl-benzène (I). Celui-ci donne par oxydation en tube scellé par l'acide azotique dilué

<sup>1)</sup> Helv. 6, 539 (1923); 7, 614 (1924); 8, 556 (1925).

l'acide 2-nitro-4,6-dibenzoyl-benzène-1,3-dicarbonique (VIII), lequel par déshydratation interne conduit à la 6-nitro-dinaphtanthracène-diquinone (IX).

Le but du présent travail était de préparer des dérivés nouveaux de la dinaphtanthracène-diquinone.

Il est connu, d'après les recherches de *Scholl* et *Mansfeld*<sup>1)</sup>, que deux molécules de 1-chloro-anthraquinone peuvent, sous l'action de la poudre de cuivre se condenser, par élimination des atomes de chlore en un nouveau dérivé appelé le dianthraquinonyle. *Scholl* et *Mansfeld* réduisirent celui-ci par le cuivre en solution d'acide sulfurique concentré et obtinrent un colorant, de peu de valeur il est vrai, le méso-benzdianthrone ou hélianthrone



Il était intéressant de savoir si un composé analogue dans la série de la dinaphtanthracène-diquinone aurait des propriétés tinctorielles plus marquées. Il a été constaté que le produit obtenu ne pouvait avoir d'application pratique. En effet, l'hélianthrone est très difficilement réduit par l'hydrosulfite, il faut généralement ajouter de la poudre de zinc à la cuve pour avoir une réduction parfaite. Dans le produit que nous avons étudié, le tétra-(4'-oxo-naphtaline-1',2',3'),-8,11,1-9,13,3-10,14, 4-7,16,6-pyrène (VII), cette non-réductibilité est encore augmentée et la solubilité du colorant dans sa cuve est pratiquement nulle.

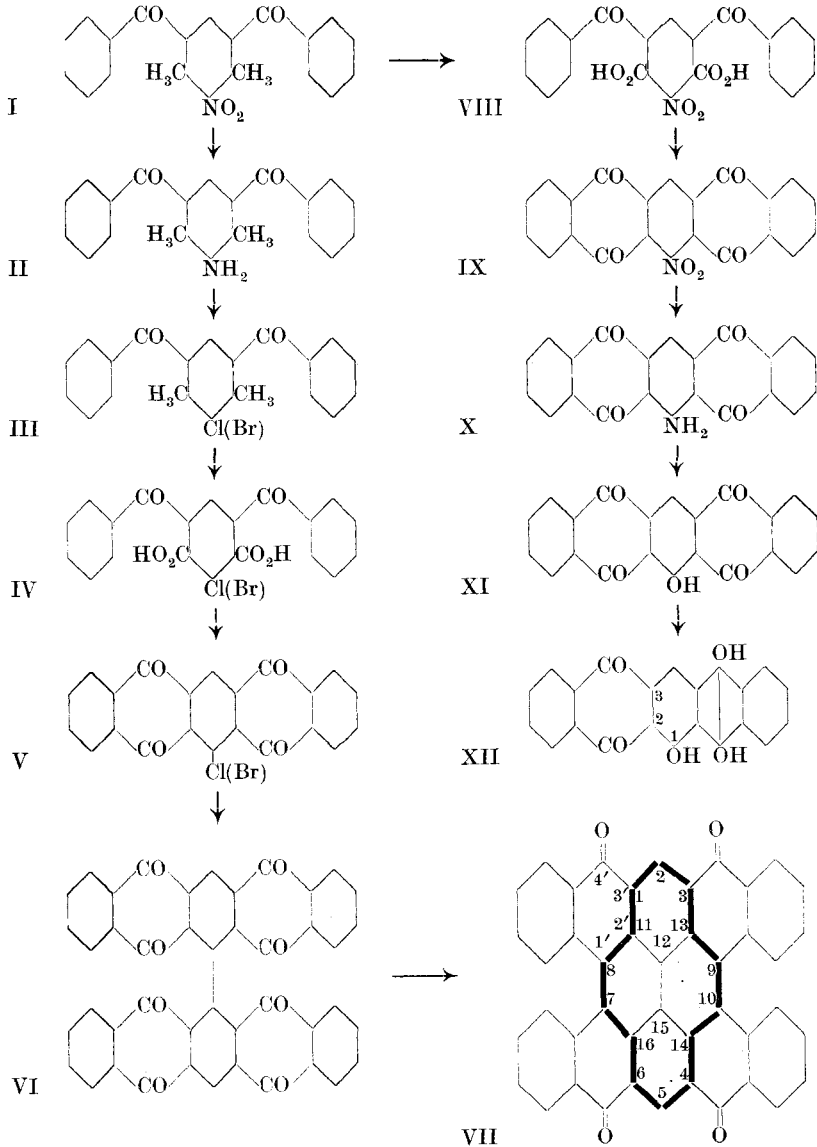
Une seconde question intéressante au point de vue tinctoriel était celle-ci :

D'après *Philippi*<sup>2)</sup> lorsqu'on oxyde par un courant d'air la solution de dinaphtanthracène-diquinone dans l'hydrosulfite alcalin, on obtient, non pas le produit de départ, mais le sel d'une phtalyl-anthrahydroquinone. Il était à voir si la présence d'un groupe hydroxylé à proximité d'un groupe hydroquinonique donnerait à ce produit les propriétés de l'alizarine. Dans ce but, nous avons préparé le 1-oxy-2,3-phtalyl-anthrahydroquinone (XII). La teinte très faible obtenue sur coton mordancé prouve que malgré la position „péri“ si souvent semblable à une position „ortho“, il n'y a pas de propriétés d'alizarine.

<sup>1)</sup> B. **43**, 1734 (1910).

<sup>2)</sup> M. **32**, 631 (1911).

Notre étude peut facilement se suivre par le schéma suivant:



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) *1,3-diméthyl-2-amino-4,6-dibenzoylbenzène* (II).

On dissout 10 gr. de 1,3-diméthyl-2-nitro-4,6-dibenzoylbenzène (I)<sup>1)</sup> dans un mélange bouillant de 170 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial

<sup>1)</sup> Helv. **7**, 614 (1924).

et de 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Après refroidissement, on ajoute par petites portions 20 gr. de poudre de fer, puis on chauffe à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant 3 heures. On verse le contenu du ballon dans un litre d'eau froide. On essore, on lave à l'eau et l'on cuit le résidu avec de l'alcool. Par refroidissement de cette solution préalablement filtrée cristallisent des aiguilles jaunes qui, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 188,5°.

L'aminocétone est très peu soluble dans l'eau bouillante et les acides minéraux dilués, peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool ou l'acide acétique glacial chauds, très facilement dans le benzène et l'acétone.

Desséché à 105° le produit a fourni à l'analyse les résultats suivants :

0,3886 gr. de subst. ont donné 15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 705 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N    Calculé N 4,25    Trouvé N 4,11%

Son dérivé acétylé se prépare en cuisant l'amine avec de l'anhydride acétique sous addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré. Il forme, après cristallisation dans l'alcool, des aiguilles incolores fondant à 190,5°.

I. 0,1966 gr. subst. ont donné 0,5582 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0989 gr. H<sub>2</sub>O

II. 0,3200 gr. subst. ont donné 11,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 711 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N    Calculé C 77,63    H 5,70    N 3,77%

Trouvé „ 77,43    „ 5,63    „ 3,75%

### 2) 1,3-diméthyl-2-chloro-4,6-dibenzoyl-benzène (III).

Dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré chauffé à 40° on introduit par petites portions 5 gr. de 1,3-diméthyl-2-amino-4,6-dibenzoyl-benzène pulvérisé et on maintient la température à 40° jusqu'à dissolution complète. On ajoute à la solution refroidie à 5—10° 20 cm<sup>3</sup> d'une solution obtenue en dissolvant 25 gr. de nitrite de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. La température ne doit pendant la diazotation pas dépasser 15°. Au bout d'une demi-heure on verse la solution sulfurique sur 1 kg. de glace, on essore le sel de diazonium qui s'est déposé, on le lave avec un peu d'eau et on le met en suspension dans peu d'acide chlorhydrique dilué. On verse cette suspension dans une solution bouillante de chlorure cuivreux obtenue en chauffant une solution de 25 gr. de sulfate de cuivre et de 12 gr. de chlorure de sodium dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau et 150 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré avec 13 gr. de tournure de cuivre.

Le dérivé chloré se dépose sous forme d'une huile rouge que l'on extrait à l'éther. Après avoir agité la solution étherée avec une solution de soude caustique diluée on évapore l'éther à siccité et on cristallise le résidu d'abord dans l'acide acétique à 50%, puis dans l'alcool dilué. Le 1,3-diméthyl-2-chloro-4,6-dibenzoyl-benzène forme des bâtonnets légèrement rosés, fondant à 92,5°. Il est très soluble dans les solvants usuels, sauf dans l'eau.

0,1153 gr. subst. ont donné 0,0461 gr. AgCl

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl    Calculé Cl 10,16    trouvé Cl 9,89%

Le dérivé bromé correspondant se prépare de la même façon, en remplaçant la solution de chlorure cuivreux par une solution correspondante de bromure cuivreux dans l'acide bromhydrique.

Le 1,3-diméthyl-2-bromo-4,6-dibenzoylbenzène a des propriétés analogues à celles du dérivé chloré; il fond à 121—122°.

0,1824 gr. subst. ont donné 0,0880 gr. AgBr  
 $C_{22}H_{17}O_2Br$  Calculé Br 20,33 trouvé Br 20,53%

### 3) *Acide 2-chloro-4,6-dibenzoyl-benzène-1,3-dicarbonique* (IV).

On chauffe 1 gr. du dérivé chloré précédent avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide azotique (D 1,15) pendant 8 heures en tube scellé à 170°. On dissout l'acide qui s'est déposé dans du carbonate de sodium et on termine l'oxydation par une solution alcaline de permanganate de potassium. L'acide obtenu forme après deux cristallisations dans l'alcool dilué des aiguilles incolores fondant à 155—157°. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante de même que dans les solvants usuels, sauf le benzène et la ligroïne.

0,1688 gr. subst. ont donné 0,0592 gr. AgCl  
 $C_{22}H_{13}O_4Cl$  Calculé Cl 8,67 trouvé Cl 8,67%

L'acide bromé correspondant se prépare de la même façon en partant de la dicétone bromée décrite plus haut. Il fond à 206°.

0,1563 gr. subst. ont donné 0,0652 gr AgBr  
 $C_{22}H_{13}O_4Br$  Calculé Br 17,64 trouvé Br 17,75%

*E. Philippi* et *R. Seeka*<sup>1)</sup>, qui ont préparé un acide bromopyromellitique et l'ont condensé avec le benzène, trouvent pour cet acide nouveau le point de fusion de 140°. Il peut y avoir un mélange d'isomères dans ce cas. Ils n'ont pu opérer la fermeture de l'anneau dans cet acide.

### 4) *6-Chloro-dinaphtanthracène-diquinone* (V).

On jette 0,3 gr. de l'acide 2-chloro-4,6-dibenzoyl-benzène-1,3-dicarbonique dans 3—4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré chauffé à 160°. On élève la température à 200°, on coule dans l'eau et on filtre. Le résidu est lavé à l'alcool et cristallisé dans le nitrobenzène.

Le nouveau produit forme des prismes irréguliers jaune brun qui subliment sans fondre vers 320°. On peut aussi l'obtenir en belles aiguilles jaunes, en le cristallisant dans l'acide acétique dans lequel il est fort peu soluble.

La cuve d'hydrosulfite de la diquinone est d'abord rouge violacé et vire ensuite au jaune brun. Elle s'oxyde à l'air en donnant un sel insoluble bleu verdâtre.

0,2485 gr. subst. ont donné 0,0934 gr. AgCl  
 $C_{22}H_9O_4Cl$  Calculé Cl 9,51 trouvé Cl 9,30%

<sup>1)</sup> M. 46, 266 (1924).

Le dérivé bromé correspondant se prépare de façon absolument identique. Ses propriétés sont les mêmes.

0,1588 gr. subst. ont donné 0,0712 gr. AgBr  
 $C_{22}H_9O_4Br$  Calculé Br 19,16 trouvé 19,08%

5) 2,3,2',3'-diphthalyl-1,1'-dianthraquinonyle (VI).

On dissout 1,25 gr. de 6-chloro-dinaphtanthracène-diquinone brute dans 85 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène bouillant, on filtre de quelques impuretés, on ajoute 1 gr. de poudre de cuivre et l'on cuit pendant 4 heures au réfrigérant ascendant.

Après refroidissement on dilue avec 500 cm<sup>3</sup> de benzène, on essore le précipité formé et on le lave à l'alcool. On chauffe ensuite le résidu avec de l'acide nitrique dilué pour éliminer le cuivre en excès, on filtre, on lave à l'eau et à l'alcool et l'on sèche. Après deux cristallisations dans le nitrobenzène le nouveau produit se présente sous forme de bâtonnets jaune orangé qui ne fondent pas encore à 360°. Il est insoluble dans les solvants usuels, peu soluble dans le nitrobenzène bouillant (1 gr. dans 600 cm<sup>3</sup>), davantage dans la quinoléine bouillante. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune orangé, sa cuve d'hydrosulfite est violette, vire peu à peu au brun, puis au vert et s'oxyde à l'air en donnant un sel insoluble bleu vert.

0,1669 gr. subst. ont donné 0,4787 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0483 gr H<sub>2</sub>O

$C_{44}H_{18}O_8$  Calculé C 78,33 H 2,69%  
 Trouvé „ 78,22 „ 3,20%

On obtient le même produit en partant du dérivé bromé correspondant.

6) *Tétra-(4'-oxo-naphtalino-1',2',3')-8,11,1-9,13,3-10,14,4-7,16,6-pyrène* (VII).

On dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré 0,8 gr. de 2,3-2',3'-diphthalyl-1,1'-dianthraquinonyle et l'on ajoute 2 gr. de poudre de cuivre. La solution jaune prend immédiatement une couleur verte. On chauffe ensuite pendant 10 heures à 70—80° en agitant mécaniquement, puis on coule sur 1 kg. de glace pilée. Le produit de réaction se précipite en flocons violets qui deviennent peu à peu bruns au contact de l'air.

On essore, on lave à l'eau et à l'alcool, on cuit le résidu d'abord avec de l'acide acétique glacial, puis 5—6 fois avec 50 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène jusqu'à ce que la solution nitrobenzénique diluée avec de l'alcool ne donne plus de précipité.

Comme le résidu est insoluble dans tous les solvants organiques, on le dissout au bain-marie dans de l'acide sulfurique concentré, filtre la solution sur une plaque de silicate et on coule la solution dans l'eau. On décante plusieurs fois, on essore, on lave à l'eau et à l'alcool et l'on sèche.



Le produit est soluble dans l'acide sulfurique concentré en vert sombre. Traité par une solution alcaline étendue d'hydrosulfite de sodium, il donne très difficilement une cuve brun sale qui teint le coton en nuances brun rouge extrêmement faibles.

0,1240 gr. subst. ont donné 0,3904 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0340 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>44</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C	86,53	H	2,97%
	Trouvé	85,89	„	3,06%

Cet écart est explicable puisqu'il s'agit d'un produit non cristallisé.

7) 6-amino-dinaphtanthracène-diquinone (X)<sup>1)</sup>.

Si l'on chauffe la 6-nitro-dinaphtanthracène-diquinone (IX) obtenue d'après de *Diesbach* et *Chardonnens* par condensation interne de l'acide correspondant (VIII) en solution alcaline avec de l'hydrosulfite de sodium, il se forme d'abord une solution verte qui vire au violet. Par oxydation à l'air il se dépose d'abord un sel bleu qui se transforme bientôt en belles aiguilles violettes. C'est l'aminodiquinone cherchée.

0,1912 gr. subst. ont donné 6,6 cm<sup>3</sup> N (13°, 720 mm)

C <sub>22</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	Calculé N	3,96	trouvé N	3,86%
--	-----------	------	----------	-------

8) 6-oxy-dinaphtanthracène-diquinone (XI).

On dissout 3 gr. de l'aminodiquinone précédente dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, on ajoute à la température ordinaire 10 cm<sup>3</sup> de la solution de nitrite de sodium dans l'acide sulfurique qui a été indiquée sous chiffre 2). La solution brune prend une teinte rougeâtre. On ajoute ensuite goutte à goutte de l'eau jusqu'à ce qu'un précipité commence à se former, la température s'élève à 60°, on chauffe quelques minutes au bain-marie, verse la solution dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau et on fait bouillir. Il se forme des flocons bruns que l'on essore, lave à l'eau, puis à l'alcool et que l'on cristallise dans le nitrobenzène. La 6-oxy-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone forme des aiguilles rouge brun qui subliment sans fondre vers 300°. Elle est peu soluble dans les solvants usuels, sauf le nitrobenzène et l'aniline. Sa cuve d'hydrosulfite est bleue, vire peu à peu au violet et s'oxyde à l'air en un sel insoluble bleu violacé. Ce sel, traité par l'acide sulfurique dilué chaud, se transforme en un produit brun rouge, auquel on peut raisonnablement attribuer la constitution d'une phtalyl-anthrahydroquinone (XII).

Cette dernière en suspension fine dans l'eau teint le coton mordancé à l'aluminium en nuances brun rouge très faibles. La 6-oxy-dinaphtanthracène-diquinone a fourni à l'analyse les résultats suivants:

0,1015 gr. subst. ont donné 0,2768 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0265 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Calculé C	74,57	H	2,85%
	Trouvé	74,40	„	2,92%

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

<sup>1)</sup> Voir *Kull*, Diss., Fribourg 1927.

## Recherches sur les silicates

par E. Cherbuliez et P. Rosenberg.

(29. V. 28.)

Malgré l'importance des silicates au point de vue de la géologie, de la minéralogie et de l'industrie, nos connaissances chimiques concernant ces corps sont encore très incomplètes. Les difficultés que présente l'étude de ces corps résident avant tout dans les faits suivants: les silicates sont insolubles dans les dissolvants ordinaires; ils ne se forment guère qu'à des températures élevées; leurs réactions de transformation sont généralement très lentes à la température ordinaire; aux températures élevées, ou lorsqu'on les soumet à l'action de réactifs énergiques, ils subissent généralement dans leur constitution des modifications profondes qui aboutissent à la destruction complète de la molécule primitive; en un mot, ce sont des corps qui se prêtent mal à une étude par les procédés d'investigation chimiques ordinaires.

Nous nous sommes proposés d'aborder l'étude des silicates par l'emploi d'une méthode expérimentale qui, en elle-même, n'a rien d'original, mais dont l'application systématique au domaine des silicates nous semble devoir apporter quelques éclaircissements nouveaux: l'étude de la conductibilité électrique aux températures élevées<sup>1)</sup>.

A priori, la conductibilité électrique d'une substance déterminée — comme toutes ses propriétés chimiques et physiques — subira des modifications toutes les fois que sa constitution sera modifiée; pour caractériser ces modifications, il suffira en général d'étudier les variations de la conductibilité, sans s'astreindre d'emblée à en déterminer la valeur absolue; avec cette restriction, on peut dire que la conductibilité électrique peut être déterminée facilement, rapidement, d'une façon continue, et tout ceci dans de très larges limites de température; elle se prêtera donc particulièrement à l'étude des silicates dont les réactions de formation et de transformation ont si souvent lieu à des températures élevées.

Il va de soi que dans certains cas les variations de conductibilité concomitantes à une réaction seront peut-être trop faibles pour que

---

<sup>1)</sup> La conductibilité de nombreux silicates aux environs de leur point de fusion a déjà été étudiée notamment par M. Doelter et ses élèves. (V. Doelter, in Handbuch der Mineralchemie, III 2, Th. Steinkopff, 1917). Ces auteurs se sont bornés à constater la très forte augmentation de conductibilité que présentent ces corps lors du passage de l'état solide à l'état liquide; ils ont remarqué que, toutes les fois que le verre fondu ne cristallisait plus, sa conductibilité restait bien supérieure à celle du silicate primitif, comme c'était du reste à prévoir, mais ils n'ont pas observé les variations caractéristiques de la conductibilité de certains silicates à *température constante* au-dessous du „point de fusion“ dont on trouvera la description plus loin.

nous puissions les constater avec certitude. Nous ne pourrions tirer des conclusions positives de nos observations que lorsque nous aurons constaté des variations de la conductibilité et qu'on pourra exclure des causes purement physiques (fusion, agglomération, vitrification, etc.) dans l'interprétation des variations observées.

Nous nous sommes adressés tout d'abord aux matières premières de l'industrie céramique, l'une des plus anciennes que connaisse l'humanité, mais restée néanmoins presque entièrement empirique. Ces matières premières sont avant tout le quartz, le kaolin et l'orthose.

Le quartz subit, avec l'élévation de température, tout une série de transformations, généralement réversibles. Le quartz cristallisé ordinaire, quartz  $\alpha$ , se transforme à  $575^{\circ}$  en quartz  $\beta$ , qui se distingue de la première modification par sa densité plus faible, par son système cristallin différent, etc.; à température plus élevée, entre  $800^{\circ}$  et  $1000^{\circ}$ , c'est une troisième modification, la tridymite, qui se forme, pour céder la place, à des températures encore plus élevées ( $1470^{\circ}$ ) à la cristobalite.

La conductibilité du quartz est trop faible, et notre dispositif expérimental ne nous a pas permis de déterminer avec une précision suffisante les résistances énormes dont il s'agit dans ce cas, pour pouvoir constater les transformations dont le quartz est le siège: c'est donc un résultat négatif.

Le kaolin, silicate d'alumine hydraté, de la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , subit, lors de la cuisson, des transformations chimiques sur lesquelles on possède déjà beaucoup de renseignements. Il se déshydrate à partir de  $200^{\circ}$ , en se dissociant en silice et en alumine<sup>1)</sup>, comme cela ressort de la solubilité de l'alumine du kaolin dans l'acide chlorhydrique au fur et à mesure du départ de l'eau de cristallisation. Cette première réaction, achevée aux environs de  $850^{\circ}$ , est suivie d'autres; il y a d'abord transformation de l'alumine soluble dans l'acide en une modification qui ne s'y dissout plus; cette transformation est très probablement d'ordre chimique; en tous cas, elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur aux environs de  $1000^{\circ}$ , que *Le Chatelier*<sup>2)</sup> avait déjà observé; aux très hautes températures, au-dessus de  $1300^{\circ}$ , il y a finalement formation de silicates d'alumine anhydres, la sillimanite d'abord ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), puis, à  $1800$ — $1900^{\circ}$ , la mullite ( $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )<sup>3)</sup>. Là encore, l'étude de la conductibilité jusque vers  $1300^{\circ}$  ne nous a guère fourni de résultats intéressants; cette dernière est toujours très faible et ne semble avoir aucune allure révélatrice.

Ces deux exemples montrent combien les réserves faites plus haut sur les limites d'application de ce moyen d'investigation sont justifiées. Il est du reste probable qu'ici encore, la détermination très précise des

<sup>1)</sup> V. par exemple *K. Spangenberg*, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrographie, **11**, 340 (1927).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. minéralogie **1887**, 204.

<sup>3)</sup> *A. Brauns, R. Brauns*, Zentralblatt Min. Geol., Abt. A, **1926**, 9.

conductibilités très faibles, que nous n'avons pas pu réaliser avec les moyens expérimentaux dont nous disposions, conduirait à un résultat positif. Les beaux travaux de M. *Jaeger*<sup>1)</sup> ont montré qu'il est parfaitement possible de faire des mesures très précises aux températures indiquées.

L'*orthose*, par contre, présente un tableau tout à fait différent. Ce silicate, de la formule  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$ , se transforme par fusion pâteuse, achevée vers 1370°, en un verre qui ne cristallise plus par refroidissement. Ce verre présente naturellement la composition centésimale du minéral primitif; quant à sa nature chimique, elle est jusqu'à présent très mal définie. Les minéralogistes ont supposé que la fusion pâteuse s'accompagnait peut-être d'une dissociation de l'*orthose* en un silicate moins riche en silice, et en silice, mélange qui ne cristallise pas dans les expériences de laboratoire à cause de l'énorme lenteur de cristallisation des magmas riches en silice libre (cette hypothèse permettait d'expliquer des phénomènes de métamorphose observés au contact avec des laves). Les feldspaths du type chimique de l'*orthose* subissent du reste cette transformation en une substance vitreuse, isotrope, déjà par une chauffe prolongée à une température située au-dessous de celle de la véritable fusion.

Lorsqu'on détermine la conductibilité de l'*orthose*, on constate, à partir d'environ 800°, un phénomène très frappant: à température constante, la conductibilité augmente énormément. La vitesse de cette augmentation est facile à établir, la conductibilité suit une marche logarithmique en fonction du temps, marche que l'on peut suivre pendant des heures. La conductibilité tend vers une limite qu'on ne dépasse pas tant qu'on reste à la même température, de 900° par exemple. Une fois que l'*orthose* est arrivée à un régime permanent, on peut laisser cet échantillon se refroidir et on peut le porter de nouveau à la température de stabilisation; on ne constatera alors plus qu'une variation de la conductibilité en fonction de la température qui, elle, présente l'allure normale caractéristique pour la plupart des sels, c'est à dire variation à peu près logarithmique en fonction de la température. Nous insistons sur le fait que maintenant, tant qu'on ne dépassera pas la température de stabilisation, la conductibilité est fonction uniquement de la température et non de la durée de chauffe, du moins dans des expériences de courte durée. Si l'on dépasse la température de stabilisation, en montant par exemple jusqu'à 1000°, on retrouve à cette température, une nouvelle variation de la conductibilité à température constante; la conductibilité augmente de nouveau en fonction logarithmique du temps jusqu'à une nouvelle limite. Une fois qu'on a atteint ce second état d'équilibre, on a de nouveau un produit dont la conductibilité dépend, en première approximation, uniquement de

<sup>1)</sup> V. par ex. *F.-M. Jaeger, B. Kapma, Z. anorg. Ch.* **113**, 27 (1920).

la température, tant qu'on ne dépasse pas la température de la seconde stabilisation, soit 1000°. Par l'élévation successive de la température de cuisson, on peut provoquer ainsi tout une série de transformations, irréversibles en apparence, jusqu'à ce qu'on arrive à une température limite, à partir de laquelle la conductibilité ne dépend plus que de la température. Cette limite coïncide à peu près avec la limite supérieure de l'intervalle de fusion tel qu'il a été déterminé jusqu'à présent.

L'orthose n'est pas seule à présenter ce phénomène. L'albite, silicate sodique correspondant à l'orthose, et la leucite ( $[\text{KNa}]_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ ) se comportent qualitativement d'une manière tout à fait analogue. Ce phénomène est d'autre part loin d'être caractéristique de tous les silicates alcalins. La néphéline, par exemple ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ), ne le présente pas.

Pour des raisons d'ordre technique, nous avons fait jusqu'à présent toutes nos expériences avec des minéraux finement pulvérisés et agglomérés mécaniquement. Les chauffes successives entraînent une agglomération beaucoup plus forte; les produits primitifs finissent par se transformer en masses compactes. Il est évident qu'une substance déterminée offrira plus de résistance au passage du courant à l'état de poudre comprimée en masse très friable qu'à l'état compacte. Mais il est facile de montrer que ce facteur ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire. Il suffit de prendre de l'orthose cuite, c'est à dire chauffée suffisamment pour qu'il n'y ait plus de variation de conductibilité à température constante, de pulvériser cette orthose cuite et de recommencer l'expérience; s'il s'agit d'un phénomène purement physique dû à l'agglomération de la poudre sous l'influence de la chauffe, le phénomène observé avec l'orthose naturelle doit se reproduire. Or ce n'est pas le cas; les chiffres qu'on verra plus loin montrent qu'on observe bien une augmentation de la conductibilité par une chauffe à 1000° ou 1100°, mais la variation observée est d'un ordre de grandeur tout à fait différent, soit comme ampleur, soit comme rapidité du phénomène. Nous avons déterminé d'autre part la variation de la conductibilité d'un morceau d'orthose compacte, et nous avons retrouvé l'énorme variation de conductibilité à température constante, sans qu'on eût pu faire intervenir cette fois un phénomène d'agglomération.

Certains silicates, finalement, comme la néphéline ou le kaolin imbibé de 2% de carbonate de soude, au sein duquel il se forme par conséquent des silicates alcalins dès 700°, montrent d'emblée, dans les mêmes conditions expérimentales, une conductibilité élevée et qui ne subit qu'une variation faible lors d'une chauffe qui aboutit néanmoins à la formation d'une masse tout à fait compacte. C'est encore une preuve du rôle secondaire que jouent les phénomènes d'agglomération dans les variations de conductibilité particulières que nous avons observées.

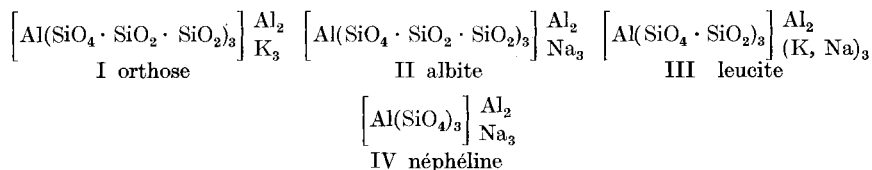
Malgré ces constatations d'ordre qualitatif, il paraît assez hasardeux de vouloir interpréter quantitativement les chiffres obtenus dans l'étude de la variation de la conductibilité. Car, dans nos conditions de travail — emploi de formes de silicates pulvérisés agglomérés mécaniquement — nous venons de voir qu'on avait la superposition d'un phénomène physique certain à un phénomène chimique éventuel qu'il s'agissait de déterminer. Si cela a été possible, c'est tout d'abord parce que, à certaines températures, les variations de conductibilité dues à l'agglomération se sont montrées beaucoup plus faibles que celles qui caractérisent certains silicates tels que l'orthose; c'est surtout parce que la variation observée à température constante suit une loi remarquablement simple, puisqu'on peut exprimer la conductibilité par une fonction exponentielle simple du temps, c'est à dire par une relation caractéristique d'une réaction monomoléculaire.

Pour donner une interprétation chimique des phénomènes observés, il s'agit donc de trouver une réaction monomoléculaire dont les silicates tels que l'orthose pourraient être le siège. Comme le phénomène a ceci de particulier qu'il s'arrête à chaque température à un palier donné, pour ne reprendre que lors d'une augmentation de température, il doit s'agir d'une réaction incomplète; si la loi d'action des masses doit rester applicable à cette réaction incomplète, cette dernière doit être réversible.

Une réaction monomoléculaire dont un silicate tel que l'orthose serait le siège ne peut être qu'une isomérisation ou une dissociation. Pour des raisons qui apparaîtront au cours de cet exposé, c'est à cette dernière hypothèse qu'il faut s'arrêter.

Les conceptions modernes sur la constitution des silicates<sup>1)</sup> font considérer ces corps comme des dérivés complexes dans lesquels un certain nombre de groupes SiO<sub>2</sub> sont fixés coordinativement autour d'un atome central, par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène; l'atome central peut être, soit le silicium lui-même, soit un atome d'un élément plus basique (Al, Mg, Be, etc.); les ions polyvalents négatifs formés ainsi se trouvent à l'état de sels, combinés à des cations variés.

Pour les trois silicates qui ont présenté des anomalies de conductibilité, on a notamment les formules I à III:



La néphéline par contre est représentée par la formule IV. On voit immédiatement que les complexes des silicates I à III contiennent

<sup>1)</sup> p. ex. *J. Jakob, Helv. 3, 669 (1920).*

des groupes  $\text{SiO}_2$  simples ou même doubles, fixés sur le groupement  $\text{Al}(\text{SiO}_4)_3$ . Il paraît très plausible d'admettre que les complexes riches en silice puissent se dissocier sous l'influence de la chaleur en silice, avec formation d'une molécule du type IV (néphéline) qui sera beaucoup plus stable. Nous avons donc envisagé la possibilité d'une dissociation de l'orthose et de l'albite en silice et un silicate plus pauvre en silice tel que la néphéline, seul stable à très haute température; cette dissociation se fera peut-être avec formation intermédiaire d'un corps du type de la leucite, qui se décomposerait à son tour selon le même schéma. Cette réaction chimique, qui conduit d'un silicate complexe, peu conducteur du courant, à un silicate du type de la néphéline, bien meilleure conductrice, se trahit par une augmentation de la conductibilité.

Si cette hypothèse est fondée, deux conclusions s'imposent: tout d'abord, la réaction observée avec l'orthose, l'albite et la leucite doit être réversible; d'autre part, la néphéline mise en présence de quartz à une température appropriée doit donner naissance à la formation de silicates plus riches en silice, moins conducteurs du courant; c'est à dire que ce mélange doit présenter, à température constante, une certaine diminution de la conductibilité.

La réversibilité de la réaction de dissociation implique une réaction synthétique qui forcément n'est pas monomoléculaire. Comment la vitesse de réaction observée, qui n'est que la différence des deux réactions opposées, peut-elle être monomoléculaire, même lorsqu'elle est devenue petite, c'est à dire lorsque l'effet de la réaction de synthèse, dimoléculaire, doit commencer à se faire sentir? Comment se fait-il d'autre part que ces variations de conductibilité puissent paraître irréversibles, comme elles semblent l'être à première vue?

En ce qui concerne l'effet de la réaction de synthèse sur la vitesse effective de la réaction, on peut faire les réflexions suivantes: La vitesse apparente d'une suite de réactions est toujours celle de la réaction la plus lente. La synthèse d'un silicate riche en silice à partir d'un autre, pauvre en silice, et de silice libre, comprend certainement au moins deux étapes; ce qui s'additionne au complexe  $\text{Al}(\text{SiO}_4)_3$  pour former les complexes  $\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_3$  et  $\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot 2 \text{SiO}_2)_3$  n'est évidemment pas la molécule  $(\text{SiO}_2)_n$  de la silice, mais la molécule dépolymérisée  $\text{SiO}_2^1$ ). Il se pourrait parfaitement que la réaction de dépolymérisation de la silice, réaction monomoléculaire, fût plus lente que celle de la fixation

<sup>1)</sup> Pour établir que la silice doit posséder un degré de polymérisation élevé, il suffit de comparer par exemple les propriétés physiques de ce corps aux anhydrides correspondants d'autres métalloïdes, notamment du carbone,  $\text{CO}_2$ , qui est un gaz. Comme la silice, l'acide silicique a également une tendance très marquée à la polymérisation: l'acide silicique monomoléculaire ou peu polymérisé est soluble dans l'eau, dialysable, même volatil à basse température (v. par exemple *R. Willstätter, H. Kraut, K. Lobinger, B. 58, 2462 (1925)*), mais il se polymérise rapidement en perdant la faculté de dialyser, en devenant précipitable par l'albumine et en flocculant finalement à l'état de gel.

de  $\text{SiO}_2$  sur le complexe du type de la néphéline. Une allure monomoléculaire de cette réaction de synthèse n'est donc pas exclue a priori.

Il faut envisager finalement la possibilité que l'équilibre, aux températures de 800—1200° où nos observations ont été faites, se trouve déplacé vers une dissociation très avancée, de sorte que la vitesse de la réaction inverse sera, dans ces conditions, toujours très faible.

En ce qui concerne l'apparence d'irréversibilité de la variation de conductibilité à température constante, elle n'est en effet qu'une apparence; si, après cuisson, on porte de l'orthose pendant un temps suffisamment long à 900 ou 1000°, on observe en effet que la conductibilité diminue à température constante; il semble donc y avoir la rétrogradation prévue. L'effet observé est toujours très faible — diminution de la conductibilité de quelques centièmes de sa valeur seulement — c'est à dire que, dans le domaine de température de ces expériences, la dissociation de l'orthose, de l'albite et de la leucite doit être très avancée. Ce n'est qu'aux températures plus basses que l'on peut prévoir une rétrogradation plus complète. Mais au-dessous de 900°, cette réaction devient tellement lente qu'il faudrait des mois de chauffe pour en constater les effets.

En ce qui concerne la réalisation d'une réaction de synthèse d'un silicate plus riche en silice à partir d'un silicate du type de la néphéline et de silice, nous pouvons également apporter un résultat positif: un mélange de néphéline et de silice, cuit à 1250°, se transforme en une masse complètement agglomérée dont la conductibilité ne saurait être augmentée par suite précisément d'un phénomène d'agglomération; or, ce mélange cuit présente une diminution nette de sa conductibilité lorsqu'on le porte pendant quelques jours à une température constante de 900 ou de 1000°. Là encore, les constatations expérimentales sont rendues délicates parce qu'aux basses températures la vitesse de réaction est très faible et qu'avec l'élévation de température la quantité de silicate complexe correspondant à l'état d'équilibre diminue rapidement.

Dans ces deux dernières expériences, nous nous sommes contentés pour le moment de constater l'inversion du phénomène de l'augmentation de conductibilité qui caractérise l'orthose; nous n'avons pas encore établi par un examen cristallographique la formation d'une substance présentant les propriétés de l'orthose. D'après les résultats de l'étude de l'orthose et de l'albite d'un côté, de la néphéline de l'autre, l'augmentation de la conductibilité ne peut guère être ramenée qu'à la formation d'un silicate plus riche en silice. Mais cela ne veut pas encore dire que ce corps cristallise aussi du magma; la formation de cristaux étant certainement très lente dans nos conditions de travail, il faudra des chauffes très prolongées si l'on veut la réaliser.



Il est intéressant à ce propos de noter que toutes les tentatives de synthèse de l'orthose, de l'albite et de la leucite, roches ignées, par voie ignée, ont échoué lorsqu'elles ont été entreprises à une température dépassant 1000°. Elles ont exigé d'ailleurs, pour leur réalisation, non seulement des chauffes très longues, mais encore l'emploi d'agents minéralisateurs tels que le sel marin, le chlorure de calcium, les vanadates ou les tungstates alcalins, etc.

L'addition de ces substances facilite la cristallisation, probablement par diminution de la viscosité. Si ces synthèses ont été faites dans des conditions assez différentes, par leur complexité, des nôtres, nous croyons néanmoins pouvoir y trouver la confirmation de nos conceptions théoriques. Parmi ces synthèses<sup>1)</sup>, citons celle de *Day* et *Allen*, qui ont montré qu'un mélange de silice, d'alumine et de tungstate de sodium fournissait des cristaux d'albite après une chauffe de 17 jours à 900°, tandis qu'une chauffe prolongée du même mélange à 1000° était restée sans effet. *M. Brun* a obtenu de l'albite en chauffant pendant 1 à 2 mois à 650—800° un mélange de silicate de sodium, de quartz et d'alumine en présence de sel marin. L'orthose, pour ne citer qu'une de ses synthèses ignées, a été obtenue par *Hautefeuille*, qui a chauffé pendant 25 jours à 800—900° un mélange de silice, d'aluminate de potassium et de vanadate de potassium. A tous ces silicates, qui ne prennent naissance qu'à une température inférieure à 1000°, par conséquent bien inférieure à leur „point de fusion“, on peut opposer la néphéline; la stabilité de sa molécule est mise en évidence tout d'abord par le fait qu'elle recristallise après fusion, ensuite par sa synthèse, que *Bowen* a réalisé à 1200°.

On peut donc bien dire que les silicates du type chimique de l'orthose (orthose, albite) et de la leucite présentent un phénomène de dissociation en silice et en silicates plus pauvres en silice<sup>2)</sup>. Cette notion n'est pas nouvelle pour la minéralogie. Mais jusqu'à présent, on ne pouvait l'appuyer que sur des constatations minéralogiques telles que certaines métamorphoses de contact, ou encore sur le fait que, souvent, les cristaux de leucite sont constitués en réalité par un mélange d'orthose et de néphéline. Maintenant, par contre, les faits expérimentaux permettent non seulement de préciser la nature de cette dissociation,

<sup>1)</sup> On trouvera la littérature concernant toutes ces synthèses dans le *Handbuch der Mineralchemie* cité plus haut, sous le nom des différents silicates.

<sup>2)</sup> Pour les minéralogistes, c'est évidemment une hérésie que de nommer d'une haleine l'albite et l'orthose. Si nous établissons un parallèle entre ces deux silicates malgré leur différences cristallographiques profondes, c'est que nous nous plaçons à un point de vue purement chimique; tout comme les chlorates de sodium et potassium, ou encore les sulfates de ces deux métaux alcalins présentent une analogie chimique parfaite malgré leurs formes cristallines différentes, nous considérons les deux silicates de la formule  $Me_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$ , dans lesquels Me est tantôt du sodium, tantôt du potassium, comme parfaitement comparables dans leurs réactions de transformation chimique.

ils permettent encore d'en affirmer la réversibilité. Cette réversibilité de la dissociation fait aussi que la notion, paradoxale en apparence, de l'instabilité d'une roche ignée comme l'orthose aux températures volcaniques ne l'est pas en réalité.

Au point de vue de l'étude des conditions d'équilibre des feldspaths en particulier et des silicates dissociables par la chaleur en général, il serait très intéressant de pouvoir déterminer exactement le degré de dissociation des différents silicates, l'effet que peut avoir sur la dissociation le facteur géologique si important de la pression, ainsi que le bilan thermique de ces réactions. C'est là un problème qui reste encore entier. On pourrait penser à déterminer le degré de dissociation approximativement en supposant que la conductibilité observée dans le cas de l'orthose et de l'albite est due pratiquement aux produits de dissociation qui, seuls, présentent une conductibilité quelque peu élevée. On pourrait donc comparer la conductibilité limite, obtenue par une chauffe de l'orthose à 1000° par exemple, à celle que présente le même échantillon à la même température, mais après cuisson complète, c'est à dire après transformation intégrale. Même si on éliminait la question de la modification de la conductibilité par suite de l'agglomération en s'adressant à des cristaux d'orthose, on n'obtiendrait que des données inutilisables. Car on ne saurait comparer la conductibilité d'une roche dans deux états qui ne se distinguent pas seulement parce qu'un certain constituant serait remplacé par un autre, mais encore et surtout parce que la substance cristallisée serait transformée en un magma en surfusion, dont la conductibilité est toujours beaucoup plus élevée que celle des mêmes constituants à l'état cristallisé.

En ce qui concerne l'effet de la pression sur l'équilibre, on ne pourrait l'évaluer que si on connaissait les densités des différents constituants aux températures de transformation. Grâce aux méthodes de travail que l'on doit aux efforts tenaces de M. *Jaeger* notamment, ces déterminations pourront se faire actuellement avec une précision suffisante, mais ce sont là des données qui doivent être d'abord établies dans un laboratoire qui possède l'outillage expérimental nécessaire.

Quant à la température, son augmentation provoque une augmentation de la dissociation de l'orthose et de l'albite; il doit donc s'agir là d'une réaction exothermique.

Les constatations faites au sujet des feldspaths alcalins ne présentent pas seulement de l'intérêt au point de vue de la géologie et de la minéralogie. Elles s'appliquent aussi aux phénomènes chimiques accompagnant la cuisson des masses céramiques. Ces dernières sont généralement des mélanges d'orthose, de quartz et de kaolin. On sait que le kaolin subit une dissociation en silice et en alumine, achevée déjà au-dessous de 900°. A cette première réaction, qui conduit à la formation d'un réseau poreux et solide, se superpose une seconde, qui

en est tout à fait indépendante et qui débute aux températures auxquelles celle du kaolin est achevée: la dissociation de l'orthose (et l'inversion de cette réaction). En effet, l'étude des mélanges d'orthose avec du quartz et du kaolin a montré que la variation de la conductibilité suit toujours la même loi des réactions monomoléculaires. C'est à dire que, au point de vue chimique, le quartz et l'alumine présents jouent le rôle de corps indifférents, de dissolvants en quelque sorte, et que seule la transformation de l'orthose est la cause des modifications qui résultent de la cuisson, après la transformation du kaolin. Cette „dilution“ de l'orthose, surtout si elle est faite par addition de silice, un de ses produits de dissociation, n'aura une influence que sur la rapidité avec laquelle l'état d'équilibre sera atteint et sur le degré de dissociation à l'état d'équilibre.

Parmi les applications de ces expériences pouvant intéresser l'industrie, mentionnons l'examen des matières premières en céramique. Cet examen se fait actuellement par l'analyse chimique et par des cuissons d'essai. Or, ce qui importe au fabricant de produits céramiques, c'est de savoir comment se comporteront les masses à la cuisson. L'analyse chimique de ses matières premières n'est pour lui qu'un moyen, et un moyen peu efficace, de le prévoir. Une masse de propriétés céramiques déterminées est caractérisée par les constantes de la réaction de dissociation de l'orthose aux différentes températures. La détermination de ces constantes, et surtout la comparaison d'une masse connue à une autre, à examiner, se fait très rapidement. Le fabricant pourra donc vérifier directement la constance des propriétés céramiques des matières premières dont il fait l'acquisition. C'est en somme une analyse thermique qui tient compte avant tout des propriétés de cuisson et de vitrification.

#### DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Nous avons travaillé avec des minéraux pulvérisés. Les substances qui ne donnaient pas de masses plastiques avec de l'eau étaient simplement tassées dans un creuset réfractaire; elles étaient munies de deux électrodes plantées simplement dans la masse. Lorsqu'il s'agissait de masses plastiques — kaolin ou mélanges contenant du kaolin — on utilisait les propriétés bien connues du kaolin pour faire des formes qu'on pouvait manier sans avoir recours à un récipient. A cet effet on préparait une suspension aqueuse homogène de kaolin, auquel on ajoutait les autres constituants, en agitant le tout pendant quelques heures à la machine. Le liquide obtenu était coulé dans de petites formes en bois huilé reposant sur une assiette poreuse. Dans ces formes, les électrodes étaient introduites dès leur remplissage et maintenues par un support. Une fois que la masse est devenue compacte par absorption de l'eau par l'assiette poreuse, elle a pris un retrait suffisant pour qu'on puisse enlever le moule. Il suffit alors de sécher cette forme sur

son support, d'abord à la température ordinaire, puis à 200°, pour obtenir un objet encore fragile mais suffisamment solide pour pouvoir être introduit dans le four sans difficulté.

Au début, nous avons utilisé des électrodes en platine, constituées par une lame, plongeant dans la masse, dont l'extrémité libre était enroulée sur un fil du même métal. Mais nous avons vu bientôt qu'on pouvait les remplacer par du fil en acier spécial (acier chromé) comme on l'utilise pour les rhéostats. Ce métal résiste parfaitement à l'oxydation, même lors d'une chauffe prolongée à des températures allant jusqu'à 1300°. On peut se dispenser alors de récupérer le matériel des électrodes; le platine supporte d'ailleurs assez mal, au point de vue de sa résistance mécanique, des chauffes répétés de cette intensité.

Le four se composait d'un moufle réfractaire avec couvercle. Le couvercle et le fond étaient percés de deux petits trous destinés à laisser passer les fils des électrodes. Le couvercle avait en outre un orifice plus grand destiné à recevoir la tige du couple thermo-électrique. Ce moufle était placé dans un second, plus grand, dont le fond était percé de trous correspondant à ceux du fond du moufle intérieur. Dans l'interstice des deux, et sous le moufle inférieur, étaient placées deux baguettes en carborundum qui servaient de corps de chauffe. On pouvait examiner dans ce four deux échantillons simultanément.

Les fils des électrodes étaient reliés à un commutateur qui permettait de les mettre en relation avec un pont de *Wheatstone* ordinaire à téléphone<sup>1)</sup>.

Les températures à l'intérieur du four étaient mesurées à l'aide d'un couple platine-platine rhodium et d'un millivoltmètre permettant de lire les dizaines de degrés et d'estimer l'unité.

En réglant la marche de la chauffe par un rhéostat, on pouvait maintenir une température constante à  $\pm 2^\circ$  près, malgré les variations très nettes du courant de chauffe pris sur le réseau d'éclairage. La constance de la température dans ces limites est un minimum nécessaire pour obtenir une marche régulière de la variation de la conductibilité; des écarts de 1 ou 2 degrés se font déjà sentir très nettement dans l'allure du phénomène.

La précision des mesures de résistance était naturellement très variable selon la grandeur absolue de cette dernière.

Pour des résistances inférieures à 2000 ohms, elle était d'environ 0,4%.

---

<sup>1)</sup> Nous tenons à cette occasion à remercier encore très vivement le Directeur du laboratoire de Physique, M. le Professeur *C.-E. Guye*, de la très grande obligeance avec laquelle il a mis à notre disposition, pendant de longs mois, tout une série d'appareils. Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur *Briner*, Directeur des laboratoires de Chimie théorique et technique, auquel nous sommes aussi redevables de prêts de différents instruments.

CALCUL DES COURBES DE VARIATION DE CONDUCTIBILITÉ.

L'équation d'une réaction incomplète résultant de deux réactions monomoléculaires inverses est donnée par la formule suivante:

$$\frac{dx}{dt} = k(l-x) - k_1x \quad (1)$$

où on a:  $k$  et  $k_1$  constantes des deux réactions  
 $l$  concentration initiale du silicate utilisé  
 $x$  „ du silicate transformé

En considérant la conductibilité de nos mélanges de silicates comme une propriété additive, on a:

$C = (l-x)c_0 + xc_d + m$ , où on a:

$c_0$  conductibilité spécifique du silicate primitif  
 $c_d$  „ correspondante de ses produits de décomposition  
 $m$  „ due aux produits accessoires qui ne subissent pas de modification  
 $C$  „ spécifique du mélange.

De ces deux équations, on tire la suivante<sup>1)</sup>:

$$\frac{dc}{C_l - C} = (k + k_1) \cdot dt, \text{ où } C_l \text{ conductibilité spécifique du mélange à l'état d'équilibre.}$$

Par intégration, on obtient:

$Ln(C_l - C) = -(k + k_1)t + Ln(C_l - C_i)$ , où  $C_i$  conductibilité au temps  $t = 0$ ,  
 ou bien:

$$\lg(C_l - C) = -Kt + \lg(C_l - C_i), \text{ où} \quad (2)$$

$K = (k + k_1)M$  ( $M$  module des log. naturels).

Dans l'équation (2), la conductibilité limite  $C_l$  et la constante  $K$  sont inconnues. Il suffirait donc de deux observations, à côté de celle faite au temps  $t = 0$ , pour pouvoir déterminer  $C_l$  et  $K$ , puisque la détermination expérimentale de  $C_l$  nécessiterait des chauffes très pro-

<sup>1)</sup> L'équation d'une réaction incomplète résultant de deux réactions opposées, de vitesse monomoléculaire, est généralement présentée sous la forme:

$$Ln \frac{\frac{k}{k_1} l}{\frac{k}{k_1} l - \left(1 + \frac{k}{k_1}\right) x} = (k + k_1) t .$$

Nous n'avons pas trouvé mention de la simplification remarquable de cette équation que comporte l'introduction de la concentration à l'état d'équilibre,  $l_\infty$ .

On a alors:

$$l_\infty = \frac{\frac{k}{k_1} l}{1 + \frac{k}{k_1}} \text{ et } Ln(l_\infty - x) = Ln l_\infty - (k + k_1) t .$$

longées à une température rigoureusement constante. Mais la solution de cette équation transcendante par rapport à  $C_i$  conduit à des formules très compliquées. On aboutit par contre à des formules d'un maniement très commode en choisissant trois valeurs  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ , de manière à avoir  $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$ . Par élimination de  $C_i$  et de la constante d'intégration  $\lg(C_i - C_i)$  entre les trois équations qui correspondent aux trois valeurs de  $t$  et de  $C$ , on obtient :

$$\lg \frac{C_2 - C_1}{C_3 - C_2} = K(t_2 - t_1) . \quad (3)$$

Les conductibilités observées ne sont pas les conductibilités spécifiques, mais elles leurs sont proportionnelles; nous pouvons donc introduire directement les conductibilités observées, et considérer dans la suite les symboles  $C$  comme représentant les conductibilités observées dans chaque cas particulier. Ces conductibilités sont calculées d'après la formule bien connue, applicable aux mesures au pont de *Wheatstone* :

$$C = \frac{1}{R} \cdot \frac{p-a}{a} \quad \begin{array}{l} \text{où } p \text{ longueur totale du pont} \\ a \text{ lecture faite au pont} \\ R \text{ résistance connue.} \end{array}$$

En introduisant cette expression dans l'équation (3), on trouve :

$$\lg \frac{a_1 - a_2}{a_2 - a_3} \cdot \frac{a_3}{a_1} = K(t_1 - t_2) . \quad (4)$$

Cette équation sert à calculer  $K$ ; de la valeur  $K$  on peut tirer alors celle de  $C_i$  et on peut comparer aux valeurs observées les valeurs tirées de l'équation théorique.

Les résultats des observations expérimentales se présentent sous la forme d'un tableau contenant les lectures du pont,  $a$ , faites aux différents temps  $t$ , à la température de l'expérience qui est notée à chaque lecture. A titre d'exemple, nous reproduirons dans le tableau I les observations faites à 970°, avec un mélange d'orthose et de kaolin à poids égaux. La longueur de notre pont étant de 106 cm, les premières lectures, faites à 0,5 mm près, à 94 cm, donc à plus de 10 cm de l'extrémité du pont, sont entachées d'une erreur pouvant aller jusqu'à 1%. La résistance connue était de 1100 ohms. Si nous n'avons pas pris une résistance plus élevée permettant de faire des lectures plus au milieu du pont, c'est que la sensibilité de la détermination de la position du minimum au téléphone diminuait rapidement avec l'augmentation de la résistance connue. On verra que, même dans ces conditions, les lectures se laissent représenter très exactement par l'équation d'une réaction monomoléculaire.

**Tableau I.**  
Orthose-Kaolin 1:1, 970°.

temps min.	temp.	<i>a</i>			<i>C</i> × 10 <sup>7</sup>	
		observé	interpolé	calculé	observé	calculé
0	970°	94,00	94,10	94,06	1161	1154
5	970°	93,35	93,40	93,36	1232	1229
10	970°	92,70	92,70	92,70	1304	1304
15	969°	92,10	92,00	92,05	1372	1376
20	969°	91,50	91,40	91,42	1441	1448
25	970°	91,00	90,80	90,83	1499	1517
30	971°	90,35	90,20	90,25	1575	1585
35	970°	89,80	89,60	89,70	1640	1652
40	965°	89,60	89,10	89,15	1664	1717
45	972°	88,60	88,60	88,63	1786	1780
50	970°	88,10	88,10	88,13	1847	1842
55	970°	87,70	87,60	87,63	1897	1903
60	970°	87,30	87,15	87,17	1947	1963
65	970°	86,70	86,70	86,71	2024	2021
70	971°	86,15	86,25	86,27	2095	2078
75	971°	85,70	85,80	85,84	2153	2133
80	970°	85,30	85,40	85,43	2206	2188
85	970°	84,95	85,00	85,03	2253	2241
90	970°	84,60	84,60	84,64	2299	2293
95	970°	84,25	84,20	84,26	2347	2344
100	970°	83,95	83,85	83,90	2390	2394
105	970°	83,60	83,50	83,54	2437	2442
110	970°	83,25	83,15	83,20	2484	2490
115	970°	82,80	82,80	82,86	2547	2536
120	970°	82,50	82,50	82,54	2589	2582
125	970°	82,20	82,20	82,23	2632	2626
130	970°	81,90	81,90	81,91	2675	2674

Avant de procéder au calcul, on fait une interpolation des lectures, soit par l'établissement d'un graphique, soit tout simplement en vérifiant si les diminutions de *a* se font régulièrement. Dans cette interpolation, on tiendra compte des indications fournies par les lectures thermométriques; on constate en effet que les écarts des lectures coïncident généralement avec des irrégularités de la chauffe. Les valeurs interpolées sont utilisées alors pour le calcul de *K* selon l'équation (4). Dans le tableau II, on trouvera les résultats de ce calcul de *K* pour toute une série de groupes de temps *t*<sub>1</sub>, *t*<sub>2</sub>, *t*<sub>3</sub>, choisis de manière à utiliser un nombre aussi considérable que possible de lectures individuelles. En prenant la moyenne des *K* et des conductibilités limites trouvées ainsi, on obtient l'équation définitive. On en contrôle l'accord avec les observations en calculant les valeurs théoriques de *a*, qu'on compare

alors aux lectures (v. tableau I, colonnes 3 et 5). La représentation graphique permet également de voir combien la concordance entre le calcul et l'observation est bonne (v. courbes I et II du graphique).

**Tableau II.**

Orthose-Kaolin 1:1, 970°. Calcul des constantes de l'équation.

$t_1$	$t_2$	$t_3$	$K \times 10^5$	$C_l \times 10^7$	const.
0	50	100	199	4539	3,465
0	55	110	201	4501	3,485
0	60	120	196	4596	3,462
0	65	130	197	4558	3,468
5	55	105	204	4481	3,478
5	60	115	191	4531	3,459
5	65	125	196	4577	3,465
10	60	110	190	4675	3,453
10	65	120	190	4655	3,456
10	70	130	196	4596	3,463
15	65	115	175	4876	3,431
15	70	125	197	4558	3,468
20	70	120	187	4675	3,455
20	75	130	199	4520	3,474
25	75	125	199	4558	3,467
30	80	130	190	4531	3,460
		Moyennes :	194	4597	3,463
Formule: $\lg (0,0004597 - c) = -3,463 - 0,00194 t$					

A titre d'exemple, nous donnons aussi le graphique des observations faites avec de l'orthose en mélange avec son poids de kaolin, à 1060°. Ce sont des observations qui s'étendent sur un intervalle de plus de deux heures, comme dans le premier exemple, mais qui concernent une partie de la courbe qui est déjà beaucoup plus rapprochée de la valeur finale.

Il est à peine besoin de dire que l'essai de calcul de constantes d'après l'équation d'une réaction dimoléculaire ne conduit à aucun résultat.

#### DONNÉES EXPÉRIMENTALES.

Nous avons résumé dans le tableau III les principales données numériques concernant la variation de la conductibilité à température constante, en indiquant uniquement les variations de conductibilité rapportées à la conductibilité initiale, après des durées de chauffe indiquées. La première lecture a toujours été faite au plus tôt 20 minutes après que la température désirée eût été atteinte selon l'indication fournie par le couple thermo-électrique. Ce laps de temps s'est montré



suffisant pour permettre à la forme de prendre la température du four, comme l'ont montré les expériences avec des mélanges cuits, dont la conductibilité ne variait qu'en fonction de la température.

Dans ce tableau, nous n'avons pas mentionné les résultats obtenus avec le quartz et le kaolin purs pulvérisés. Ces deux substances, examinées à des températures allant jusqu'à 1200°, n'ont pas montré de variation appréciable de leur résistance, qui est très grande. Nous allons voir pourquoi le phénomène d'agglomération se fait si peu sentir avec ces deux substances.

Les trois premiers mélanges figurant dans ce tableau ne présentent une variation de conductibilité que par suite des phénomènes d'agglomération. La variation de la résistance due à l'agglomération, exprimée en valeur absolue, est très petite comparée à celle que présentent les silicates ou mélanges de silicates renfermant de l'orthose, de l'albite et de la leucite (v. la suite du tableau). C'est pour rendre possible cette comparaison que nous avons indiqué la valeur absolue de la conductibilité, exprimée en ohms réciproques. Il en résulte que le phénomène accessoire de l'agglomération, dont la vitesse varie peu, ne saurait altérer la marche de la différentielle  $\frac{dc}{dt}$  qui est caractéristique de l'allure moléculaire de la réaction. L'importance numérique peu considérable du phénomène d'agglomération explique aussi la constance apparente des résistances mesurées dans le cas du quartz et du kaolin.

L'expérience faite avec de l'orthose cuite semble démentir cette affirmation. Dans le cas cité dans le tableau III, il s'agit d'un minéral cuit à plus de 1300° dans un four industriel, mais soumis aussi au refroidissement très lent (3 semaines environ) appliqué dans l'industrie. Comme nous l'avons constaté plus tard, et comme nous le montrerons plus loin, ce refroidissement très lent s'accompagne d'une rétrogradation partielle, c'est à dire que le produit présente à nouveau le phénomène de la réaction de dissociation, mise en évidence par une augmentation de la conductibilité.

Une forme d'orthose cuite et de kaolin, portée à 1250° pour son agglomération complète, a été examinée à 928°, avant et après une chauffe de 27 h 30 à 978°. Voici les chiffres obtenus :

résistance avant la chauffe:	945 ohms	
„ après „ „ :	989 „	soit une diminution de la conductibilité de 4,6%.

A 978°, la variation est déjà relativement rapide; l'échantillon dont la résistance à cette température n'avait été mesurée qu'après 5 heures de chauffe, n'a varié ensuite que de 0,26%; après 5 heures, la réaction était donc presque achevée.

A température plus basse, la rétrogradation est encore perceptible, mais elle est beaucoup plus lente. Le même échantillon, maintenu 5 jours à 895°, a présenté une diminution de la conductibilité de 1,9%.

**Tableau III.**

Variation de la conductibilité à température constante

Substance	Temp.	cond. initiale ohms réciproqu.	conductibilités relatives aux temps				Remarques
			0 min	60 min	120 min		
kaolin <sup>1)</sup> + 2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1040°	1/2780	1	1			résistance pratiquement constante
	1100°	1/1700	1	1,06			
néphéline + kaolin 1 : 1	1010°	1/153	1	1,18	1,35		
	1060°	1/85	1	1,11			
orthose cuite + kaolin 1:1	1060°	1/635	1	1,13			orthose cuite dans un four industriel (refroidissement de 3 semaines) présentant une rétrogradation partielle
	1060°	1/29000	1	4,01	6,72	8,1 (143 min)	
orthose <sup>2)</sup> naturelle	1100°	1/1860	1	3,90	6,38	8,4 (180 min) 14,5 (390 min)	échantillon précédent, porté à 1100° après 143 min. à 1060°.
orthose + kaolin 1:1	930°	1/5000	1	1,91	2,42		forme très épaisse, électrodes très rapprochées pour diminuer la résistance
	970°	1/9000	1	1,70	2,43		
	1010°	1/3700	1	1,73	2,27		échantillon porté à 1010° après 60 min. à 930°.
	1060°	1/660	1	1,46	1,77		échantillon porté à 1060° après 110 min. à 950° et 150 min. à 1010°.
	1100°	1/340	1	1,09	1,12		échantillon précédent porté à 1100° après 130 min. à 1060°.
albite + kaolin 1:1	1060°	1/1600	1	1,64	2,02		échantillon précédent porté à 1100° après 120 min. à 1060°.
	1100°	1/4000	1	1,22	1,40		
leucite + kaolin 1:1	1040°	1/8800	1	1,55 (45 min)			
	1090°	1/4700	1	1,60			
orthose compacte cristallisée	1090°	1/19000	1	1,60			morceau d'orthose enrobé dans une forme en kaolin, électrodes fixées dans le kaolin.

<sup>1)</sup> composition du kaolin: kaolin 96%, orthose 2%, quartz 2%.

<sup>2)</sup> composition de l'orthose: orthose 98%, quartz 2%.

Ces chiffres ne sont qu'un minimum, car la forme utilisée n'était pas encore complètement vitrifiée; un phénomène d'agglomération progressive, qui n'était pas tout à fait exclu, devait agir en sens contraire à la diminution de conductibilité observée.

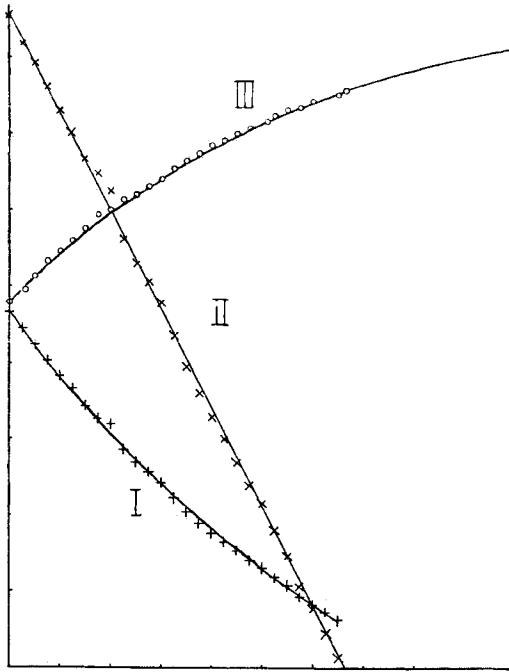
La „réaction de synthèse“ avec la néphéline et le quartz a été réalisée par une chauffe d'une forme de néphéline et de kaolin à parties égales, cuite d'abord à 1250°. Cette chauffe provoque non seulement une vitrification de la masse (p. de fusion de la néphéline 1100°), elle s'accompagne aussi de la dissociation du kaolin en silice et alumine, de sorte que les constituants nécessaires pour la réaction prévue se trouvent présents. Voici les chiffres que nous avons obtenus pour la conductibilité de cette forme, rapportée à celle du début de la chauffe:

	au début	21 <sup>h</sup> 30	72 <sup>h</sup>	117 <sup>h</sup>	164 <sup>h</sup>	diminution tot.
978°	1	0,985	0,958	0,950	0,940	7%
	au début	19 <sup>h</sup> 30	43 <sup>h</sup> 30	98 <sup>h</sup>		
895°	1	0,990	0,980	0,980		2%

Ces chiffres frappent par leur irrégularité qui est due aux variations assez considérables du courant d'alimentation du four; pendant ces chauffes ininterrompues, la température tombait généralement durant la nuit, et le matin elle se trouvait inférieure de 20 à 40° à celle de la journée.

Nous considérons que ces chiffres suffisent pour prouver l'inversion de la réaction de dissociation. Il est bien évident que les états d'équilibre auxquels nous arrivons par des chauffes de quelques jours ou même de quelques semaines sont de faux équilibres en ce sens que la cristallisation progressive des constituants du magma rompra cet équilibre. Un magma résultant de la chauffe de l'orthose à 1250° par exemple pourra fort bien donner naissance à des cristaux d'orthose si on le maintient suffisamment longtemps à une température plus basse, par exemple à 800°; dans ce cas, la totalité des produits de dissociation finira par disparaître pour donner lieu uniquement à de l'orthose.

Comme nous l'avons dit au début de ce travail, nous n'avons pas l'intention de caractériser les silicates et mélanges de silicates examinés par la détermination de leur conductibilité spécifique. Nous n'avons donc fait aucun effort pour travailler avec des échantillons et des électrodes de dimensions déterminées. Mais ce qui est caractéristique de certains silicates, c'est le phénomène de la variation de la conductibilité, défini par son allure. Cette allure, dans le cas de l'orthose, de l'albite et de leucite, est celle d'une réaction monomoléculaire, et la constante  $K$  de notre équation (2) suffit pour la caractériser. Qu'il en est vraiment ainsi, cela résulte du fait que les déterminations de cette constante  $K$ , faites avec différents échantillons d'une même substance, ou d'un même mélange, conduit à des chiffres concordants.



- Courbe I: orthose-kaolin 1:1, 970°, lectures du pont,  $a$ , en fonction du temps, en unités arbitraires.  
 Courbe II: même échantillon, même observation,  $\lg(C_t - C)$  en fonction du temps, en unités arbitraires.  
 Courbe III: orthose-kaolin 1:1, 1060°, conductibilité en fonction du temps, en unités arbitraires.

Le trait plein représente la courbe théorique, les croix et les cercles représentent les points observés.

**Tableau IV.**

$K \times 10^4$ .

Temp.	Orthose pure	Orthose kaolin 3:1	Orthose kaolin 7:3	Orthose kaolin 1:1	Orthose kaolin quartz 25:40:30	Albite kaolin 1:1
930°				(15)		
970°				19		
1010°		(24)		25	25	
1060°			29	43	43	38
1100°	14					

Les chiffres indiqués entre parenthèses sont à considérer comme moins précis que les autres.

Dans le tableau IV, nous avons réuni les valeurs de cette constante  $K$  pour un certain nombre de substances examinées à différentes températures. Les chiffres qu'on y trouvera ont varié dans nos différentes expériences de quelques unités seulement. C'est là une constance suffisante si l'on tient compte de la simplicité de notre dispositif expérimental pour atteindre et maintenir une température déterminée, et du fait qu'à la réaction chimique se superpose le phénomène d'agglomération.

#### RÉSUMÉ.

L'étude de la conductibilité des silicates aux températures élevées peut servir à déceler et à suivre des réactions dont ces silicates peuvent être le siège.

Les silicates du type chimique de l'orthose (orthose, albite) et de la leucite subissent dès 800°, donc au-dessous de leur point de fusion, une réaction de dissociation avec formation de silice et d'un silicate plus pauvre en silice, très probablement du type chimique de la néphéline. Cette réaction se manifeste par l'augmentation de la conductibilité à température constante. Cette réaction suit très exactement la loi d'une réaction monomoléculaire. Cette réaction est réversible.

Il existe donc un équilibre entre silicates du type de l'orthose, de l'albite et de la leucite d'un côté, entre la silice et un silicate plus pauvre en silice du type de la néphéline de l'autre, qui est déplacé vers le silicate pauvre en silice avec l'élévation de température.

En confirmation de ces conclusions, on constate qu'un mélange de néphéline et de quartz, porté à des températures de 900° à 1000°, présente une diminution de la conductibilité à température constante, signe d'une réaction inverse de celle dont l'orthose, etc., sont le siège.

Genève, Laboratoire de chimie inorganique et organique  
de l'Université.

---

Pflanzenfarbstoffe VII<sup>1)</sup>. Über Lycopin

(vorläufige Mitteilung)

von P. Karrer und Rose Widmer.

(14. VI. 28.)

Das Lycopin, mit welchem der von *Heinr. Escher* zuerst isolierte Farbstoff der Hagebutten identisch ist<sup>2)</sup>, lässt sich wie Carotin<sup>3)</sup> und Crocetin<sup>4)</sup> katalytisch reduzieren. Wir verwendeten dazu ein mehrmals aus Ligroin (Sdp. 60—80°) umkrystallisiertes Lycopinpräparat vom Smp. 173° (unkorr.).

Die Reduktion gelingt in Cyclohexan, in Eisessig und in Äther, in letzterem Lösungsmittel verläuft sie, auch bei Anwendung einer Lycopinsuspension, schneller. Als Katalysator benützten wir nach *Adams* hergestelltes Platinoxyd.

0,60 g Lycopin absorbierten 320 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (auf 0° und 760 mm reduziertes Volumen), während unter Zugrundelegung der *Willstätter-Escher'schen*<sup>5)</sup> Lycopinformel C<sub>40</sub>H<sub>56</sub> bei Reduktion des Farbstoffs zu einem Paraffinkohlenwasserstoff theoretisch 326 cm<sup>3</sup> aufgenommen werden sollten; in einem zweiten Versuch nahmen 0,533 g Lycopin 281 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (reduz. Vol.) auf (Ber. 291 cm<sup>3</sup>). Lycopin ist demnach rein aliphatischer Natur, wie Crocetin und Bixin.

Das Perhydro-lycopin haben wir bisher nur als farbloses Öl, nicht krystalliert erhalten, was sich wohl daraus erklärt, dass es eine Mischung von Stereoisomeren, die sich bei der Reduktion bilden müssen, darstellt. Es lässt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren und ging unter 0,03 mm Druck konstant bei 238—240° über. Schon dieser, für einen Kohlenwasserstoff sehr hohe Siedepunkt weist auf ein hohes Molekulargewicht hin.

Die Analyse des Perhydro-lycopins ergab 85,23% C und 14,58% H. Die Formel C<sub>40</sub>H<sub>82</sub> erfordert 85,31% C und 14,68% H.

Bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung des Perhydro-lycopins in Bromoform wurde das Mol.-Gew. 845 gefunden (0,3538 g Subst. in 30, 1452 g CHBr<sub>3</sub>,  $\Delta = 0,20^{\circ}$ ); bei der Molekulargewichtsbestimmung in Campher ergab sich das Mol.-Gew. 837 (0,0199 g Subst. in 0,16684 g Campher,  $\Delta = 5,70^{\circ}$ ), in Benzol dagegen nur Mol.-Gew. 525 (0,290 g Subst. in 15,3204 g Benzol  $\Delta = 0,18^{\circ}$ ).

<sup>1)</sup> Vergl. *Helv.* **11**, 513 (1928).

<sup>2)</sup> Vergl. die Abhandl. von *H. Escher* im gleichen Heft, S. 752.

<sup>3)</sup> *L. Zechmeister* und Mitarbeiter, *B.* **61**, 566 (1928).

<sup>4)</sup> *P. Karrer* und *H. Salomon*, *Helv.* **11**, 513 u. ff. (1928).

<sup>5)</sup> *Z. physiol. Chem.* **64**, 47 (1910).

Dieser letztere Wert dürfte dem wirklichen Mol.-Gew. näher liegen als die ersten. Auch der Siedepunkt des Perhydro-lycopins entspricht ungefähr dem von einem Kohlenwasserstoff mit 40 C-Atomen zu erwartenden.

Dass wir Lycopin und Carotin für Verwandte des Safranfarbstoffes und des Bixins halten, haben wir schon früher<sup>1)</sup> ausgesprochen.

Herrn Prof. Dr. Ch. Gränacher sind wir für Beihilfe bei der Analyse des Perhydro-lycopins zu Dank verbunden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

## Krystallisierte Carotinoide aus Blüten des Wiesenranunkels und aus Hagebutten

von H. H. Escher.

(15. VI. 28.)

Nachdem in der letzten Zeit Untersuchungen von P. Karrer und L. Salomon über Safranfarbstoffe<sup>2)</sup>, von R. Kuhn und A. Winterstein über konjugierte Doppelbindungen<sup>3)</sup> erschienen sind, und L. Zechmeister und L. v. Cholnoky die Isolierung des Paprikafarbstoffes<sup>4)</sup> und mit V. Vrabéli die Hydrierung des Carotins<sup>5)</sup> geglückt ist, möchte ich über zwei kleine orientierende Versuche aus den Jahren 1921—22 berichten.

### I. Xanthophyll aus Ranunculus-Blüten.

Auf einem mit Tüll bespannten Rahmen wurde eine grössere Zahl ganzer Blüten einer in den Wiesen um Zürich im Mai massenhaft blühenden Ranunkelart (wohl vorwiegend *Ranunculus Steveni* Andr.) an der Sonne getrocknet. Die erhaltenen 64 g trockenes Material färbten 1 Liter leichten Petroläther nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nur sehr wenig an. Durch dreimaliges Ansetzen mit zusammen 2 Liter 90-proz. Äthylalkohol konnte den Blüten jedoch nach wenigen Stunden fast aller Farbstoff entzogen werden. Nach Vermischen des Alkohol- und Petrolätherextraktes wurde durch Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser eine Ober- und Unterschicht erzeugt, welche beide ungefähr gleich stark gelb gefärbt waren.

Aus der petrolätherischen Oberschicht wurden etwa 2 g braunes Wachs erhalten, das durch Lösen in wenig Schwefelkohlenstoff und Fällen mit absolutem Alkohol in der Kälte reichlich farbloses Wachs, aber auch nach mehrtägigem Stehen bei  $-4^{\circ}$  kein Carotin abschied.

---

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 517 (1928).

<sup>2)</sup> Helv. **10**, 397 (1927) und **11**, 513 (1928).

<sup>3)</sup> Helv. **11**, 87 u. ff. und 427 (1928).

<sup>4)</sup> A. **454**, 54 und **455**, 70 (1927).

<sup>5)</sup> B. **61**, 566 (1927).

Die aus 2 Liter ca. 85-proz. Spirit bestehende Unterschicht wurde mit 100 cm<sup>3</sup> leichtem Petroläther geschüttelt und mit 2 Liter destilliertem Wasser versetzt. Es ging nur sehr wenig Farbstoff in den Petroläther. Nach 12-stündigem Stehen bei - 4° hatte sich an der Grenzschicht ein braungelber, krystallinischer Niederschlag gebildet, ähnlich wie sich ein solcher bei der Darstellung des Eidotter-Luteins<sup>1)</sup> manchmal abscheidet. Die nur noch blass gefärbte Unterschicht wurde abgehebert, der Petroläther durch Baumwollbatist filtriert und der braune Farbstoffschlamm im Calciumchloridexsikkator getrocknet. Beim Auskochen mit wenig Methylalkohol blieb viel Farbloses ungelöst und aus dem schön rotbraunen Filtrat fiel nach mehrstündigem Stehen ein heller Krystallfilz aus. Unter dem Mikroskop waren es feine braungelbe, zu Sternchen vereinigte Nadelchen ganz ähnlich dem Rohprodukt von Dotter-Lutein. Durch Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol und Stehen bei Zimmertemperatur entstanden bis zu 1 mm grosse Krystalle von typischer Form und Farbe des Xanthophylls und Dotter-Luteins, wie sie von *R. Willstätter* und *W. Mieg* beim Xanthophyll aus Blättern<sup>2)</sup> und von *R. Willstätter* und *H. H. Escher* beim Lutein des Hühnereidotter<sup>3)</sup> beschrieben worden sind. Es waren „Prismen, die mitunter schwalbenschwanzförmige Einkerbungen zeigten“ auch „Wetzsteinformen“ und „unscharf vierseitige Täfelchen“. Die Farbe im Mikroskop in der Durchsicht bräunlichgelb — im Gegensatz zum rotorangen Carotin — und „da wo zwei Krystalle sich kreuzen, orangerot und braun“. Die erhaltene Menge war jedoch zu gering und zu wenig rein, um damit eine Analyse oder auch nur eine Schmelzpunktbestimmung auszuführen.

## II. Lycopin aus Hagebutten.

700 g schön dunkelrote und bereits ein wenig eingetrocknete Hagebutten einer Gartenrose wurden samt den Kernen<sup>4)</sup> durch das feinste Messer einer Fleischhackmaschine getrieben, mit 600 cm<sup>3</sup> Aceton geschüttelt, nach einigem Stehen abgepresst und auf einem Tüllrahmen bei ca. 40° getrocknet. Das mittelst einer Kaffeemühle hergestellte Pulver wurde 4 Mal mit je ca. 250 cm<sup>3</sup> Petroläther (30—70°) bei Zimmertemperatur extrahiert, der schön rotgelbe Extrakt 4 Mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat geschüttelt, filtriert, im Vakuum bei 35° auf ca. 30 cm<sup>3</sup> eingeengt und mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff, dann mit 200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol versetzt. Es fiel zuerst wenig Farbloses, dann reichlich schöne Farbstoffnadelchen. Nach 12-stün-

<sup>1)</sup> *R. Willstätter* und *H. H. Escher*, *Z. physiol. Ch.* **76**, 218 (1912).

<sup>2)</sup> *A.* **355**, 1 (1907).

<sup>3)</sup> *l. c.* S. 222.

<sup>4)</sup> Bei künftigen Arbeiten wäre zu versuchen, ob man nicht die Kerne vom Fruchtfleisch durch Sedimentierung in Lösungen von passendem spezifischem Gewicht, z. B. Wasser-Spirit oder Wasser-Kochsalz-Bicarbonat, trennen kann.



digem Stehen bei 0° wurde durch Baumwollbatist filtriert und das reichlich abgeschiedene Öl (das wohl aus den Hagebuttenkernen stammte) durch Waschen mit Petroläther entfernt. Der rotbraune Krystallbrei dieses Rohproduktes zeigte unter dem Mikroskop derbe Nadeln, welche besonders an den Enden zerklüftet waren. Durch Umfällen aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol entstand rasch ein Filz haarfeiner, sehr langer Nadeln. Aus Schwerbenzin umkrystallisiert waren es unter dem Mikroskop nach Form und Farbe typische Krystalle von Lycopin, wie sie von *R. Willstätter* und *H.H. Escher* beim Tomatenfarbstoff<sup>1)</sup> beschrieben wurden, nämlich „bräunlich-rosa bis karminrot und da wo die Prismen sich kreuzen, stark blautichig rot“. Auch die gegenüber Carotin merklich geringere Löslichkeit in Petroläther und die Fällungsverhältnisse in Schwefelkohlenstoff durch Alkohol waren charakteristisch für Lycopin.

Inzwischen ist in den letzten Wochen (1928) im Laboratorium von Prof. *P. Karrer* aus einem Handelspräparat von Hagebutten dasselbe Pigment isoliert worden, und die von Frl. Dr. *R. Widmer* ausgeführte Elementaranalyse und Mischschmelzpunktsbestimmung mit Lycopin aus Tomaten ergaben auf diesen Kohlenwasserstoff scharf stimmende Werte.

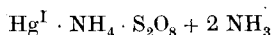
Zürich, Pharmakologisches Institut der Universität,  
Dir. Prof. Dr. *M. Cloetta*.

### Über Mercuri-tetrammin-persulfat

von *Fr. Fichter* und *Salomon Stern*<sup>2)</sup>.

(I. VI. 28.)

Gut charakterisierte, schwer lösliche Salze der Perschwefelsäure, oder gar solche der Sulfomonopersäure sind nicht zahlreich. Nun findet sich in der Literatur eine Angabe von *N. Tarugi*<sup>3)</sup>, wonach die Behandlung von Quecksilbermetall oder von Mercurchlorid mit Ammonium-persulfat bei Gegenwart von konz. Ammoniak unter lebhafter Reaktion zu einem krystallisierten, schwer löslichen Quecksilber-Ammoniak-Komplexsalz der Perschwefelsäure führt. *Tarugi* nimmt an, dass ein Doppelsalz mit den Kationen Ammonium und Mercurio vorliegt, das auf ein Quecksilberatom noch ausserdem zwei Molekeln Ammoniak addiert hat, und wofür er die Formel



aufstellt.

<sup>1)</sup> *Z. physiol. Ch.* **64**, 52 (1910). Vergleiche auch die dort beigegebene farbige Tafel.

<sup>2)</sup> Auszug aus der handschriftl. Diss. *Salomon Stern*, Basel 1928.

<sup>3)</sup> *G.* **33**, I, 127 (1903); *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. **V**, II, 613, 614; *M. K. Hofmann*, *Lex. d. Anorg. Verb.* **I**, 2, 988, Nr. 14 b.

Ist schon die Verknüpfung von Mercurokationen mit Persulfat-anionen in derselben Molekel auffallend, so wurden wir noch mehr stutzig durch die Angabe, das Salz löse sich weder in Salpetersäure noch in Schwefelsäure, wohl aber in Salzsäure, und es liefere bei der Hydrolyse ein schwerlösliches Salz der Sulfomonopersäure von der Formel  $\text{Hg}^{\text{I}} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{SO}_5$ . Dabei ist weder der Oxydationswert des Salzes der Perschwefelsäure noch der des Salzes der Sulfomonopersäure bestimmt worden; ihre Charakterisierung beschränkt sich auf die mehr oder weniger rasch eintretende Bläuung von Gujaktinktur.

In der Tat ergab eine Nacharbeit<sup>1)</sup> bald die Unhaltbarkeit der Auffassung von *Tarugi*.

### 1. Mercuri-tetrammin-persulfat aus Quecksilbermetall.

Metallisches Quecksilber, ca. 10 g, wird mit etwa 20 g festem Ammoniumpersulfat und 50—60 cm<sup>3</sup> konzentriertem Ammoniak geschüttelt. Das feste Persulfat löst sich unter Wärmeentwicklung rasch auf, und die Lösung gerät beinahe ins Sieden; man filtriert vom unangegriffenen Quecksilber und von Verunreinigungen ab und stellt das Filtrat auf Eis. Es scheiden sich hübsche, farblose, durchsichtige Nadeln ab, die nach dem Abfiltrieren beim Stehen an der Luft Ammoniak verlieren und matt werden. Sie wurden darum zum Trocknen auf Tontellerstücke gestrichen und in einen mit Ammoniakgas gefüllten und mit gebranntem Kalk beschiekten Exsikkator gebracht, und dort bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

Das Salz ist, wie *Tarugi* angibt, in Sauerstoffsäuren unlöslich, in Salzsäure aber löslich. In dieser Lösung zerstört man das Persulfat durch Kochen, fällt dann das Mercuriion als Sulfid und im Filtrat davon das entstandene Sulfation als Bariumsulfat. Die Ammoniakbestimmung geschieht durch Erhitzen der salzsauren Lösung der Substanz mit Natriumsulfid-haltiger Natronlauge unter Vorlage überschüssiger titrierter Salzsäure. Zur Bestimmung des Oxydationswertes endlich wird eine salzsaure Lösung des Salzes mit überschüssiger schwefelsaurer titrierter Lösung von *Mohr'schem* Salz stehen gelassen und nach Zusatz von *Reinhard's* Lösung mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Unseren Analysen gemäss ist dem Salz die neue Formel des Mercuri-tetrammin-persulfats  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{NH}_3$  oder  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$  zuzuteilen, in der das Quecksilber, wie erwartet, zweiwertig auftritt. Tetramminsalze des zweiwertigen Quecksilbers von ähnlichem Typus sind von *Walter Peters*<sup>2)</sup> beschrieben worden, z. B. das Rhodanid  $\text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , das Acetat  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , das Propionat  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ; sie sind alle unbeständig und verlieren

<sup>1)</sup> an der sich zuerst auch Herr *Louis Schmiderer* beteiligt hat.

<sup>2)</sup> B. 41, 3175 (1908).

namentlich im Vakuum leicht die Hälfte oder drei Viertel des Ammoniaks, das sie aber in einer Ammoniakatmosphäre wieder addieren.

2,5949 g Subst. gaben 1,3141 g HgS und 2,6191 g BaSO<sub>4</sub>  
 2,0271 g Subst. verbrauchten 17,32 cm<sup>3</sup> n. HCl  
 2,0349 g Subst. verbrauchten 84,65 cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-lösung vom  
 Titer 0,10354

[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ber. Hg	43,53	SO <sub>4</sub>	41,69	NH <sub>3</sub>	14,78	O	3,47%
	Gef. „	43,65	„	41,52	„	15,55	„	3,45%

Das Mercuri-tetrammin-persulfat löst sich beim gelinden Erwärmen in konz. Ammoniak und lässt sich aus dieser Lösung durch Abkühlen mit Eis unverändert auskrystallisieren.

0,4863 g Subst. gaben 0,2463 g HgS und 0,4941 g BaSO<sub>4</sub>  
 2,1712 g Subst. verbrauchten 19,28 cm<sup>3</sup> n. HCl  
 0,4837 g Subst. verbrauchten 20,32 cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-lösung  
 vom Titer 0,10354

[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ber. Hg	43,53	SO <sub>4</sub>	41,69	NH <sub>3</sub>	14,78	O	3,47%
	Gef. „	43,65	„	41,80	„	15,12	„	3,48%

## 2. Mercuri-tetrammin-persulfat aus Mercurinitrat.

Die Reaktion bei der Gewinnung des Salzes von *Tarugi* aus Quecksilbermetall ist nicht durchsichtig, weil dabei ein Teil des Ammoniumpersulfats zur Oxydation des Metalls verbraucht wird, und der Oxydationsgrad des Quecksilbersalzes nicht ohne weiteres aus der Darstellungsmethode hervorgeht. Dagegen gelingt es glatt, das Komplexsalz aus Mercurinitrat mit der äquivalenten Menge von Ammoniumpersulfat und konz. Ammoniak darzustellen, wonach kein Zweifel an der Zweiwertigkeit des Quecksilbers in dem Präparat mehr möglich ist. Die Krystalle sehen genau gleich aus wie die bei Verwendung von Quecksilbermetall erhaltenen; sie wurden in derselben Art getrocknet und besaßen dieselbe Zusammensetzung.

0,4991 g Subst. gaben 0,2515 g HgS und 0,5092 g BaSO<sub>4</sub>  
 2,2060 g Subst. verbrauchten 18,64 cm<sup>3</sup> n. HCl  
 0,5233 g Subst. verbrauchten 21,95 cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-lösung  
 vom Titer 0,10354

[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ber. Hg	43,53	SO <sub>4</sub>	41,69	NH <sub>3</sub>	14,78	O	3,47%
	Gef. „	43,44	„	41,98	„	14,37	„	3,47%

Auch dieses Präparat wurde aus konz. Ammoniak umkrystallisiert und dabei unverändert wieder erhalten:

2,3643 g Subst. gaben 1,1978 g HgS  
 0,7545 g Subst. gaben 0,7480 g BaSO<sub>4</sub>  
 1,6015 g Subst. verbrauchten 14,10 cm<sup>3</sup> n. HCl  
 0,5285 g Subst. verbrauchten 22,07 cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O-lösung  
 vom Titer 0,10354

[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ber. Hg	43,53	SO <sub>4</sub>	41,69	NH <sub>3</sub>	14,78	O	3,47%
	Gef. „	43,67	„	40,79	„	15,00	„	3,46%

### 3. Mercuri-tetrammin-persulfat aus Mercuriacetat.

Wir haben verschiedene andere Mercurisalze auf ihre Brauchbarkeit als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Mercuri-tetrammin-persulfat geprüft und gefunden, dass sich dazu besonders gut Mercuriacetat eignet, das, mit äquivalenten Mengen von Ammoniumpersulfat in konz. Ammoniak gelöst, beim Abkühlen mit Eis das Komplexsalz leicht liefert. Mercurichlorid ist wegen geringer Löslichkeit in konz. Ammoniak weniger brauchbar; Mercuricyanid ist gänzlich ungeeignet. Wir geben die Analyse eines aus Mercuriacetat dargestellten Präparates wieder.

1,3780 g Subst. gaben	0,6940 g HgS			
2,3782 g Subst. verbrauchten	20,63 cm <sup>3</sup> n. HCl			
0,9152 g Subst. verbrauchten	38,51 cm <sup>3</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O-lösung			
	vom Titer 0,10354			
[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ber. Hg 43,53	NH <sub>3</sub> 14,78	O 3,47%	
	Gef. „ 43,42	„ 14,37	„ 3,48%	

### 4. Hydrolyse des Mercuri-tetrammin-persulfats.

N. Tarugi bewirkte die Hydrolyse seines Persulfats durch Behandeln mit Wasser in der Reibschale und Abdekantieren der Lösung, wobei ein amorpher weißer Rückstand verblieb, der auf dem Filter ausgewaschen wurde. Aus ungenügend stimmenden Analysen (Bestimmungen von Hg, SO<sub>4</sub>'' und N) und aus der augenblicklichen Blaufärbung von Guajaktinktur wurde geschlossen, dass das Salz Hg<sup>I</sup>NH<sub>4</sub>SO<sub>5</sub> vorliege.

Andrerseits hat Tarugi zu der von den Krystallen des angeblichen Hg<sup>I</sup> · NH<sub>4</sub> · S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 2 NH<sub>3</sub> abgegossenen, stark ammoniakalischen Lösung viel Wasser zugesetzt und so ein amorphes weißes basisches Salz gefällt, dem er die Formel 2 Hg · NH<sub>4</sub> · SO<sub>4</sub> + 2 NH<sub>3</sub> + 3 Hg<sub>2</sub>O zuerteilt.

Nach unseren Versuchen verlaufen beide Hydrolysen in ganz banaler Weise und führen zu Gemischen von basischen Mercurisulfaten und -persulfaten, deren Zusammensetzung davon abhängt, wie lange und wie intensiv gewaschen wurde. Behandelt man Mercuri-tetrammin-persulfat nur etwa 3—5 mal mit stets erneutem Wasser, so bekommt man die rasche Färbung der Guajaktinktur, vermutlich als Folge des Freiwerdens von Ammoniumpersulfat. Wird der Rückstand aber wirklich, wie Tarugi vorschreibt, bis zur Erschöpfung ausgewaschen, etwa 12—15 mal, so nehmen seine Oxydationskraft, sein Ammoniakgehalt und sein Sulfatgehalt immer mehr ab und sein Quecksilbergehalt oder richtiger Quecksilberoxydgehalt nimmt immer mehr zu, bis auf 80 und mehr Prozent Hg. Von einer bestimmten charakteristischen Verbindung, einem einheitlichen konstant zusammengesetzten basischen Sulfat oder Persulfat, oder gar von einem Salz der Sulfomonopersäure kann aber nicht die Rede sein.

5. *Schluss.*

Das von *Tarugi* als Quecksilber(I)salz aufgefasste, ammoniakhaltige Persulfat ist in Wahrheit eine Quecksilber(II)verbindung. Der Gehalt an Ammoniak ist nur beim Trocknen in einer Ammoniakatmosphäre konstant zu erhalten und beträgt vier Molekeln Ammoniak auf 1 Quecksilberatom, so dass die Formel  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$  lautet, was durch Bestimmung sämtlicher Bestandteile in frischen und umkrystallisierten Präparaten sowie durch oxydimetrische Titrations bestätigt wird. Bei der Hydrolyse entstehen Gemische basischer Salze von wechselnder Zusammensetzung, aber sicher kein Salz der *Caro'schen* Säure.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Mai 1928.

---

**Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:**

***Livres reçus par la Rédaction:***

Handelswichtige anorganische Chemikalien, bearbeitet von Dr. *J. Bischoff*. Leipzig, Verlag von Dr. Max Jänecke, 1928. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

*E. Crivelli*, L'Industria chimico-metallurgica del Solfato di rame. Ulrico Hoepli, Editore, Milano 1928. Lire 35.—.

Physikalisch-chemische Übungen, von Dr. *W. Kuhn*, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Direktor Prof. Dr. *V. Henri*. Zürich und Leipzig, Verl. A.-G. Gebr. Leemann & Co.

*Mario Motta*, La costituzione e l'evoluzione della materia secondo gli ultimi risultati della fisico-chimica, Roma, Prof. P. Maglione, Succ. E. Loescher et C., 1928. Lire 12.—.

---

## Conseil de la Chimie Suisse.

Séance tenue à Zurich (Ecole Polytechnique) le 4 décembre 1926.

---

Sont présents: MM. *Pictet* et *Fichter*, de la Société suisse de Chimie; *Baragiola*, de la Société suisse des Chimistes analystes; *Bosshard*, de la Société suisse des Industries chimiques; *Karrer*, *Treadwell* et *Détraz*, invités à titre consultatif.

1. Le procès verbal de la séance du 23 mars 1926 est adopté.
2. Union internationale de la Chimie pure et appliquée: M. *Treadwell* présente un rapport sur la 7me Conférence, qui s'est tenue à Washington du 13 au 26 septembre 1926, et à laquelle il a représenté officiellement la Suisse.
3. 6me Congrès de chimie industrielle, à Bruxelles, du 26 septembre au 2 octobre 1926: M. *Pictet* présente un rapport sur ce congrès, auquel il a pris part comme délégué du Conseil.
4. 2me Congrès international de chimie, à Palerme, du 22 au 23 mai 1926: A défaut d'un délégué, le Conseil a envoyé une adresse.
5. Célébration du Centenaire de Marcelin Berthelot: Sur la demande du Comité d'organisation, un Comité de participation a été formé en Suisse par les soins de M. *Zweifel*, et un Comité d'honneur par ceux de M. *Pictet*.
6. Réunion commune des trois Sociétés: Il est décidé de l'organiser pour le printemps 1927, à Territet.

Le Secrétaire:  
(signé) *Baragiola*.

---

## Conseil de la Chimie Suisse.

Séance tenue à Berne (Schweizerhof) le 31 mars 1928.

---

Sont présents: MM. *Pictet* et *Fichter*, de la Société suisse de chimie; *Evéquo*, de la Société suisse des Chimistes analystes; *Rivier* et *Arragon*, invités comme présidents desdites Sociétés.

Excusés: MM. *Bosshard*, *Böniger* et *Engi*, de la Société suisse des Industries chimiques; *Baragiola*, de la Société suisse des Chimistes analystes.

1. Le procès verbal de la séance du 4 décembre 1926 est adopté.
2. 8me Conférence de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée, tenue à Varsovie du 4 au 10 septembre 1927.
3. Célébration du Centenaire de Marcelin Bertholet à Paris du 23 au 26 octobre 1927.
4. Conférence en vue de la création d'un Office international de chimie, tenue à Paris du 27 au 29 octobre 1927.

M. *Pictet* présente un rapport sur ces trois réunions, auxquelles il a été délégué par le Conseil Fédéral comme représentant de la Suisse.

5. Renouvellement du Bureau: M. *Pictet* est réélu président, et M. *Böniger* vice-président. M. *Evéquo* remplacera provisoirement comme secrétaire M. *Baragiola*, empêché par la maladie.
6. 9me Conférence de l'Union internationale de la Chimie. Elle aura lieu à La Haye en juillet 1928. Le Conseil désignera ses délégués dans une prochaine séance.
7. Invitation éventuelle à adresser à l'Union de tenir sa 10me Conférence en Suisse. La question ne pourra être résolue qu'à la suite de renseignements qui pourront sans doute être recueillis à La Haye.
8. Il est décidé que les présidents des trois Sociétés seront désormais invités régulièrement aux séances du Conseil. Ils y prendront part avec voix consultative.

Fribourg, le 4 avril 1928.

Approuvé: Genève, le 20 avril 1928.

Le Secrétaire:  
(signé) *Evéquo*.

Le Président:  
(signé) *A. Pictet*.

---

## Élimination et dosage de l'azote dans l'argon

von Chs. Leu.

(29. V. 28)

Les méthodes courantes pour éliminer l'azote contenu dans l'argon du commerce consistent à faire passer le gaz sur du magnésium ou du calcium porté à température élevée, éventuellement en présence d'un peu de chaux ou de sodium.

Suivant la température à laquelle l'absorbant de l'azote est porté, le gaz est plus ou moins purifié; la dissociation des azotures formés ne suffit pas à expliquer cette particularité.

Au cours d'un travail sur la dissociation du nitrure de calcium, effectué en entraînant l'azote libéré par un courant d'argon pur, j'ai dû faire un grand nombre d'analyses d'argon contenant 1—3% d'azote. Les résultats ont été très mauvais au début, car les données de la littérature n'étaient pas suffisantes pour fixer les conditions exactes d'une absorption quantitative de l'azote permettant ensuite un dosage rigoureux. J'ai pu préciser ces conditions et crois qu'il n'est pas inutile de les reproduire ici.

### *Fixation par le magnésium.*

L'argon pur est mélangé à une quantité connue d'azote représentant le 1 à 5% en volume. Le mélange gazeux passe dans un tube en acier de 2 cm. de diamètre, rempli de copeaux de magnésium. Le tube est chauffé électriquement (enroulement de nichrome), la température mesurée par un couple dans la partie centrale la plus chaude du tube. La vitesse de circulation est de l'ordre de 3—4 litres d'argon azoté par heure. Après refroidissement, le tube d'acier est relié à un absorbeur de *Lunge* contenant de l'acide sulfurique et l'on y envoie de l'air saturé de vapeur d'eau entre 60 et 80°. Le dégagement d'ammoniaque est généralement terminé après ½ h., mais par précaution on continue à envoyer de l'air humide pendant 1½ h.

Température	N introduit mg.	N fixé mg.	% N fixé
800°	58,7	45,2	77
800°	62,0	34,1	55
800°	66,7	33,0	49,5
850°	58,2	36,6	63
900°	58,9	46,0	78,5
1000°	74,6	0,2	1,5



Les résultats sont mauvais. On ne peut pas les améliorer en élevant la température qui dépasse déjà, dans le centre du four, celle de la fusion du magnésium.

*Fixation par le calcium.*

Même dispositif que le précédent, sauf que le calcium est contenu dans une nacelle en magnésie.

Les résultats sont très mauvais au-dessus de 600° et insuffisants au-dessous de cette température.

Température	N introduit mg.	N fixé mg.	% N fixé
550°	68,7	31,2	45,3
550°	50,3	19,0	37,8
600°	78,2	40,7	52,1

*Fixation par le magnésium et le sodium en présence d'oxyde de calcium.*

Le dispositif est toujours le même, mais on utilise deux fours successifs de 25 cm. de longueur. La décomposition de l'azoture se fait avec une proportion plus faible de vapeur d'eau, à cause de la présence de sodium.

Le magnésium en copeaux est agité avec de la chaux fraîchement calcinée, la petite quantité retenue par les copeaux étant suffisante pour l'activer. Le sodium, finement divisé, est mélangé au magnésium dans la proportion de 5% environ.

Des essais d'orientation ont montré que la température la plus favorable doit être au centre du four légèrement supérieure à la température de fusion du magnésium qui conserve cependant son squelette en copeaux (850—870°).

Température	N introduit mg.	N fixé mg.	% N fixé
900°	90,7	88,9	97,9
850°	66,2	65,1	98,3
870°	107,1	105,4	98,3
870°	36,6	35,0	95,7
870°	52,9	51,5	97,4
870°	97,7	95,7	97,9

L'absorption n'est pas encore quantitative, mais le 98% de l'azote contenu dans l'argon se retrouve dans la liqueur ammoniacale. L'argon

à 1 à 5 % d'azote, après passage sur le magnésium et le sodium, ne contient plus que 2 à 6/10000 d'azote. D'autre part, l'argon purifié en vue de ces dosages par passage dans une série de fours à magnésium et sodium, contient probablement moins de 2/10000 d'azote, ce qui ne pourra être vérifié que par l'interféromètre ou une nouvelle méthode chimique.

Laboratoire de chimie minérale de l'Université  
de Lausanne, 1925.

### Recherches sur la chlorodécaline

par P. Ferrero et M. Fehlmann.

(13. VI. 28.)

La décaline et la tétraline sont des produits de grosse fabrication, mais si le dernier de ces hydrocarbures a trouvé de nombreuses applications, le premier par contre n'a qu'un emploi fort limité. On a décrit un certain nombre de dérivés de la décaline, dérivés préparés notamment à partir de la chlorodécaline.

*Borsche*<sup>1)</sup> le premier a réalisé la chloruration de la décaline en y faisant barboter un courant de chlore. Mais cette réaction est lente et donne beaucoup de produits résineux. *E. Gysin*<sup>2)</sup> préconise un appareil dans lequel la décaline est pulvérisée par le chlore lui-même; on opère donc dans un milieu très divisé et en présence d'un excès de chlore. La réaction est beaucoup plus rapide et le rendement en dérivé monochloré bien amélioré. L'excès de chlore, par contre, et la difficulté de sa récupération à côté de l'acide chlorhydrique formé, rendent l'opération délicate.

*Boedtker et Rambech*<sup>3)</sup> et *E. Gysin*<sup>4)</sup> ont décrit des condensations du trichlorure d'aluminium anhydre et de la chlorodécaline, mais ces réactions n'ont pas été approfondies. Voir encore à ce sujet un travail de *Mullen*<sup>5)</sup>.

Signalons que la décaline existe sous deux formes stéréo-isomériques. *Borsche*<sup>6)</sup> a montré que la chlorodécaline obtenue à partir du produit technique peut être transformée par élimination d'acide chlorhydrique en  $\alpha$ -octaline (formule I) (octohydro-naphtalène) et  $\beta$ -octaline (formule II),

<sup>1)</sup> *Borsche*, A. **434**, 219 (1923).

<sup>2)</sup> *Gysin*, Thèse Lab. Chim. techn. Genève (1925); *Helv.* **9**, 59 (1926).

<sup>3)</sup> *Boedtker et Rambech*, *Bl.* [4] **35**, 636 (1924).

<sup>4)</sup> *Gysin*, loc. cit.

<sup>5)</sup> *Mullen*, *Am. Soc.* **43**, 1965, et *C.* **1923**, I. 77.

<sup>6)</sup> *Borsche*, loc. cit.

dans la proportion de deux à sept. La constitution de ces deux octalines est indiquée par leurs réactions d'oxydation.



Dans la chlorodécaline le chlore est en  $\beta$ , on peut en effet par la réaction de *Grignard* la transformer en acide  $\beta$ -carbonique<sup>1)</sup> Cet acide est obtenu sous deux formes stéréo-isomériques également. En ce qui concerne ces problèmes de stéréo-isomérisie nous renvoyons aux travaux de *Hückel*<sup>2)</sup>, *Mohr*<sup>3)</sup>, *Zelinski*<sup>4)</sup> et *Eisenlohr*<sup>5)</sup>. Ces travaux montrent que les deux formes n'ont pas la même stabilité, la forme *cis* est toujours la moins stable.

La préparation de la chlorodécaline ayant été précisée par *E. Gysin*, dans un travail déjà cité, nous indiquons plus loin comment nous avons encore amélioré les résultats de cette chloruration par des modifications apportées à l'appareil, il nous a semblé intéressant d'étudier dans quelle mesure ce dérivé serait susceptible de trouver un emploi comme produit intermédiaire, pour les colorants notamment.

Nous avons cherché à nous rendre compte du degré de stabilité de l'halogène dans la chlorodécaline. L'amination de la chlorodécaline par l'ammoniac sous forme gazeuse et en solution dans l'autoclave ne donne que des traces d'amine, le produit s'hydrolyse en décalol à la température nécessaire pour la réaction. L'hydrolyse directe de la chlorodécaline se réalise par contre facilement.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons alors tenté de condenser des amines (aniline et amino-anthraquinones) avec la chlorodécaline. Les résultats ont été négatifs. (Voir D. R. P. 162 824 et 174 699).

Des diverses réactions décrites par *E. Gysin* nous avons retenu notamment les condensations de la chlorodécaline et du benzène, du toluène et du naphthalène par la réaction de *Friedel et Crafts*. Ces condensations donnent d'assez bons résultats, surtout les deux premières; celle avec du naphthalène conduit secondairement à des résines très difficiles à séparer, ce qui explique qu'avec l'anthracène on n'ait rien pu identifier de précis. Notre intention était de condenser avec l'anhydride phtalique la phényl- et la toluyl-décaline obtenues, pour obtenir les anthraquinone-décàlines à partir des acides décaline-benzoyl-benzoïques.

La littérature sur la condensation phtalique et la formation des dérivés anthraquinoniques est considérable; pour les principales sources dont nous nous sommes inspiré se reporter à la Thèse de *M. Fehlmann*<sup>6)</sup>. Contentons-nous d'indiquer ici la préparation de l'acide diphényl-benzoyl-benzoïque par *Scholl et Rolland*<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> *Borsche*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *Hückel*, A. **441**, I (1925).

<sup>3)</sup> *Mohr*, B. **55**, 520 (1922).

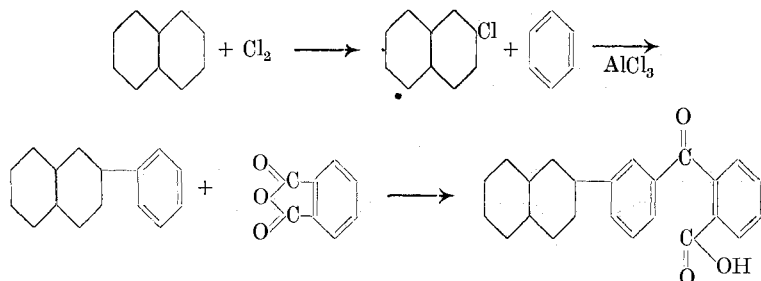
<sup>4)</sup> *Zelinski*, B. **57**, 2062 (1924).

<sup>5)</sup> *Eisenlohr*, B. **57**, 1642 (1924).

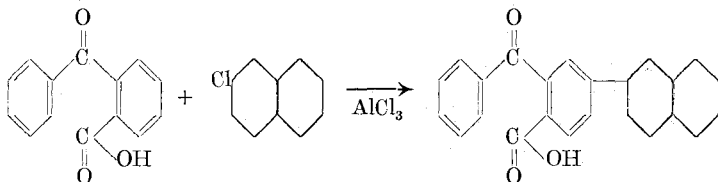
<sup>6)</sup> Thèse Lab. Chim. techn. Genève (1928).

<sup>7)</sup> *Scholl et Rolland*, B. **44**, 1075 (1911).

Les résultats de ces condensations avec la phényl- et la toluyl-décaldine sont très mauvais, quels que soient les solvants employés au cours de la réaction.



Nous avons alors tenté d'obtenir cet acide décaline-benzoyl-benzoïque par d'autres voies: D'après les indications de *M. Phillips*<sup>1)</sup>, nous avons préparé les acides benzoyl-benzoïque et 2-chlorobenzoyl-benzoïque, puis essayé de condenser avec le premier la chlorodécaldine et avec le second la décaline, mais sans succès.



La condensation par *Friedel et Crafts* de la chlorodécaldine et du p-chlorophénol ou de l'hydroquinone aurait pu conduire à des dérivés donnant, par seconde condensation avec l'anhydride phtalique et fermeture de l'anneau, des corps du type quinizarine-décaldine, ainsi que cela se pratique pour la synthèse même de cette dioxy-anthraquinone (*Bayer*<sup>2)</sup>, mais les résultats du premier *Friedel et Crafts* sont négatifs.

L'oxydation de la toluyl-décaldine en acide benzoïque-décaldine n'a pu se réaliser sans destruction de la molécule, et la condensation de la chlorodécaldine avec l'acide benzoïque ne donne rien. Cet acide benzoïque-décaldine, si le radical décalyle était en position méta, aurait pu conduire par une condensation par ailleurs connue<sup>3)</sup> à un dérivé du type di-décaldine-anthraquinone.

Indépendamment de l'intérêt que pouvait présenter l'utilisation de la chlorodécaldine obtenue par la méthode de pulvérisation, la méthode en elle-même méritait notre attention, et nous nous sommes proposé de l'étendre également à d'autres dérivés, ainsi que nous l'indiquerons à la fin de cette communication.

<sup>1)</sup> *Phillips*, Am. Soc. **46**, 2533 (1924).

<sup>2)</sup> *Bayer*, D. R. P. 255 081.

<sup>3)</sup> *Seer*, M. **32**, 154 (1911).

## Partie expérimentale.

### I. LA CHLORODÉCALINE.

Nos premiers essais ont été effectués dans les conditions et avec l'appareil décrits par *E. Gysin*. Nous avons été rapidement amenés à améliorer et modifier cet appareil sur divers points de détail.

#### *Appareil.*

Les bouchons de liège fermant les extrémités de la chambre à réaction sont trop rapidement attaqués, quels que soient les soins avec lesquels on cherche à les protéger (imbibition par un mélange de silicate de potasse et de talc, par exemple).

La chambre à réaction que nous avons adoptée est fermée à l'une de ses extrémités, extrémité pourvue d'un tube supérieur de dégagement pour les gaz, et inférieur pour les liquides. L'autre extrémité est reliée par un joint rodé au vaporisateur, également entièrement en verre soudé. L'excès de chlore nécessaire pour la vaporisation peut être fortement diminué si l'on prend soin de placer le réservoir à décaline, non pas au bas, mais au-dessus de la chambre de chloruration, de telle sorte que le liquide s'écoule naturellement vers le vaporisateur, au moyen d'un tube muni d'un robinet de réglage. La pression du chlore à employer est plus faible, puisqu'il ne faut plus faire appel à la force ascensionnelle du vaporisateur. On ne peut mesurer d'une façon précise le débit de chlore, nous avons cependant prévu, en dérivation sur la conduite d'arrivée du chlore, un manomètre, la lecture de la pression permet d'opérer dans des conditions relativement constantes.

Les produits liquides chlorés, recueillis au bas de l'appareil, sont aspirés par une trompe dans le réservoir supérieur. Cette trompe permet en outre d'activer la circulation des produits dans la chambre à réaction au cours de la chloruration. Le schéma suivant (fig. 1) donne une vue d'ensemble de l'appareil ainsi modifié, s'y reporter pour la description de la conduite d'une chloruration.

#### *Conduite de la chloruration.*

On ferme premièrement tous les robinets, puis on met la trompe en action. Le robinet *f* est ouvert, ce qui établit le vide dans le réservoir *H*. Le liquide à chlorer est alors aspiré au moyen du robinet *e* en ouvrant le robinet *a*. Quand tout le liquide se trouve dans le réservoir *H*, les robinets *a*, *e* et *f* sont fermés. Ouvrir alors le robinet *l* vers le réfrigérant, ainsi que les robinets *g*, *d*, *b* et *c*. Le liquide s'écoule par le vaporisateur *V* dans la chambre à réaction *B*. La bombe de chlore est également ouverte, la vaporisation se produit sous forme d'un nuage remplissant toute la chambre, la réaction commence. On refroidit la chambre à réaction au moyen de la rampe à eau *A*, l'eau est recueillie dans la gouttière *R*. L'acide chlorhydrique et l'excès de chlore se dégagent par

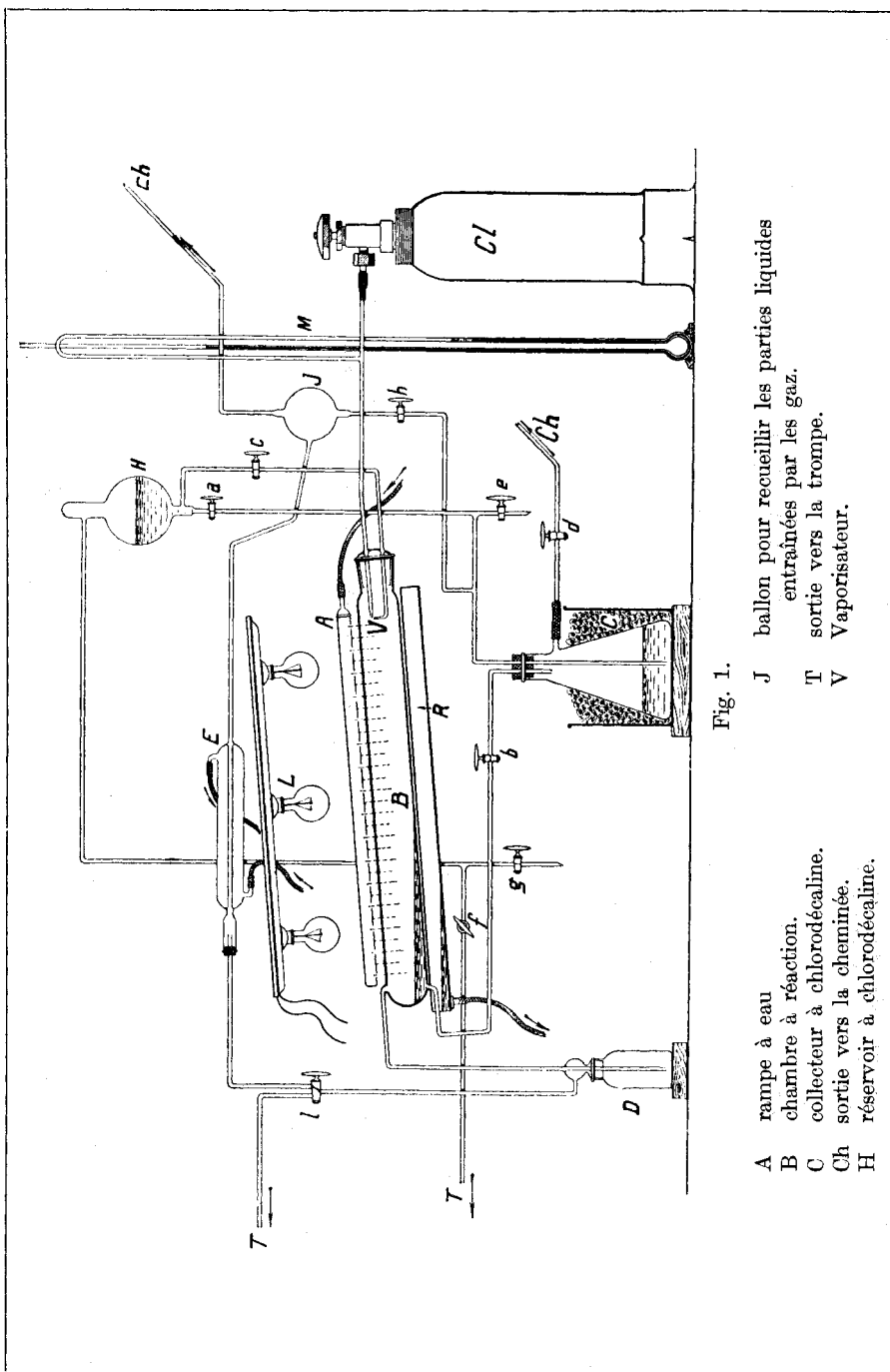


Fig. 1.

- A rampe à eau
- B chambre à réaction.
- C collecteur à chlorodécaline.
- Ch sortie vers la cheminée.
- H réservoir à chlorodécaline.
- J ballon pour recueillir les parties liquides entrainées par les gaz.
- T sortie vers la trompe.
- V Vaporisateur.

le tube supérieur de l'extrémité opposée au vaporisateur. Le courant gazeux passe dans le flacon de garde D chargé de retenir les petites parties de liquide entraînées, le réfrigérant est destiné à condenser le liquide non retenu, liquide recueilli dans le ballon J. Les gaz s'échappent par le tube supérieur du ballon vers la cheminée. La masse chlorée liquide s'écoule par le tube inférieur de l'extrémité de la chambre à réaction et, par le robinet b, passe dans le flacon C. Les gaz qui continuent à se dégager du liquide s'échappent par le tube et le robinet d dans la cheminée. Le flacon C peut être refroidi extérieurement. Lorsque tout le liquide de H a été pulvérisé en B, on récupère au moyen du robinet h la portion du liquide entraînée par les gaz et recueillie en J.

Tous les robinets sont de nouveau fermés, et, au moyen de la trompe, on fait remonter le liquide dans le réservoir H, comme nous l'avons décrit au début. L'appareil est prêt pour une seconde pulvérisation.

La chloruration finie et le produit étant remonté en H, on fait sortir le liquide de l'appareil en ouvrant les robinets a et e.

Le robinet l peut être aussi ouvert vers la trompe si l'on désire, au cours de l'opération, réaliser un certain vide dans la chambre à réaction, dans le but de diminuer la durée de passage.

Il est nécessaire d'avoir une réfrigération énergétique de la chambre à réaction, la chloruration peut prendre autrement une allure explosive: il y a combustion partielle et dépôt de charbon sur les parois. Il faut alors soigneusement nettoyer la chambre, la présence de charbon en effet catalyse la réaction et provoque, malgré la réfrigération, de nouvelles explosions.

### *Chloruration.*

Dans le produit final de chloruration il subsiste une quantité plus ou moins grande de décaline non transformée, on recueille en outre toujours d'assez fortes quantités d'octaline, provenant d'une déshydrogénation partielle de la décaline. Enfin, à côté de la monochlorodécaline, on obtient un peu de dichlorodécaline et des produits supérieurs, résineux, beaucoup moins cependant, ainsi que nous l'avons déjà signalé, que d'après les données de *Borsche*.

Le produit de la chloruration a été traité selon les indications de *Gysin*: on le lave à l'eau, puis au carbonate de sodium, le décante et sèche sur du chlorure de calcium. Il faut procéder ensuite à trois distillations fractionnées successives à 18 mm., les intervalles de fractionnement sont les suivants:

- |                      |  |
|----------------------|--|
| 1) jusqu'à 112°      | octaline et décaline.                    |
| 2) de 112 à 125°     | chlorodécaline.                          |
| 3) de 125 à 148°     | mélange de mono- et de dichlorodécaline. |
| 4) de 148 à 152°     | dichlorodécaline.                        |
| 5) au-dessus de 152° | résidu de produits supérieurs.           |

Dans tous les essais qui suivent, on est parti de 300 gr. de décaline :

N° 1. Dans l'appareil de *Gysin*, en présence de 1% d'iode comme catalyseur. Durée de passage dans la chambre: une heure; effectué trois passages.

N° 2. Même appareil, conditions semblables. Cependant le passage n'a duré ici que 10 minutes, du fait de l'aspiration à la trompe, au cours de la chloruration, des produits de réaction.

N° 3. Effectué dans l'appareil mis au point comme nous l'avons indiqué, ainsi que les essais qui suivent. Pas de catalyseur, deux passages de 6 minutes.

N° 4. Même essai que le n° 3, mais quatre passages de 6 minutes.

N° 5. Avec ½% d'iode, deux passages de 6 minutes.

N° 6. Avec ½% d'iode, quatre passages de 6 minutes.

N° 7. Avec 1% d'iode, deux passages de 6 minutes.

N° 8. Avec 1% d'iode, quatre passages de 6 minutes.

N° 9. Comme l'essai n° 6, mais sept passages de 3 minutes.

Ce dernier essai est le meilleur, dans les conditions de notre appareil, il correspond à un rendement chimique d'environ 40 % en monochlorodécaline, calculé sur la décaline initiale. Il faut tenir compte, d'autre part, qu'il reste dans la première fraction une notable proportion de décaline non transformée.

Ce résultat est d'environ 8 % supérieur à ceux indiqués par *Gysin*; observons surtout que la proportion des produits supérieurs résineux est encore fortement réduite.

Tableau comparatif.

N°	1 fract.	2 fract.	3 fract.	4 fract.	résidu	rendmt.
1	106	66	47	33	100	17%
2	203	90	16	12	57	24%
3	183	58	19	15	59	15%
4	145	80	28	30	177	21%
5	256	41	6	9	28	11%
6	152	113	23	16	72	30%
7	269	50	2	5	22	13%
8	139	98	15	29	87	26%
9	140	145	17	24	20	38%

Une comparaison absolue entre ces divers résultats n'est pas possible; on ne peut, en effet, contrôler exactement l'augmentation du poids de chlore et assurer la constance de cette donnée. Il est permis cependant de conclure: Les meilleurs résultats sont obtenus en opérant avec de forts débits de décaline, c'est-à-dire avec des passages rapides, mais répétés. La présence d'iode est également nécessaire (½% en poids par rapport à la décaline). Ce catalyseur oriente vers la monochloruration et diminue la formation des produits supérieurs.

## II. QUELQUES DÉRIVÉS DE LA CHLORODÉCALINE.

### *Substitution du chlore.*

Nous avons voulu nous rendre compte du degré de stabilité du chlore, et la première opération envisagée a été une *amination*.



L'aminodécaldine a été obtenue jusqu'ici par la réduction de l'oxime (*Leroux*<sup>1)</sup>), de la nitrodécaldine (*Nametkin*)<sup>2)</sup> ou par l'intermédiaire de l'amide de l'acide décaldine-carbonique (*Gysin*).

Nous avons soumis la chlorodécaldine à l'amination en phase liquide, à 190—200°, selon le procédé décrit par *F. Morf*<sup>3)</sup>. Nous avons opéré ensuite dans l'autoclave sous 45 kg. de pression, à 185—195°, avec une solution ammoniacale à 33 %. Il ne se forme dans les deux cas que des traces d'amine, on obtient surtout du décaldol, l'amine, instable à la température nécessaire pour la réaction, semble être hydrolysée.

Le décaldol, dérivé décrit par *Leroux*<sup>4)</sup>, *Eisenlohr*<sup>5)</sup> et *Schraub*<sup>6)</sup>, a été obtenu par hydrogénation du naphthol. On le prépare facilement par *hydrolyse* directe de la chlorodécaldine :

100 gr. de chlorodécaldine sont fondus à 150—160° avec 100 gr. de potasse caustique. Le produit de la réaction est dissous dans de l'eau, la couche huileuse qui se forme est décantée puis distillée.

De 211—230° passent 36 gr. d'un mélange de chlorodécaldine et de décaldol,  
de 230—248° passent 55 gr. de décaldol.

Ce décaldol a été purifié, il correspond par ses propriétés à celui décrit dans la littérature.

De ces quelques essais il résulte donc que le chlore est relativement mobile dans la chlorodécaldine.

Nous avons tenté ensuite de *condenser diverses amines* avec la chlorodécaldine. Avec l'aniline nous avons opéré à pression ordinaire, à 180°, et dans l'autoclave à 230°, avec ou sans carbonate de sodium. Dans les premières conditions il n'y a presque pas de réaction, dans les secondes on obtient surtout des produits supérieurs résineux, en outre d'assez fortes quantités d'octaline, provenant d'une déshydrogénation partielle. Nous n'avons pu identifier un produit défini de condensation, les résultats ont été également négatifs avec les amino-anthraquinones.

#### *Condensations de Friedel et Crafts.*

Ces réactions ont été en partie étudiées par *Gysin*, notre intention était de les reprendre en vue d'une mise au point.

#### *Chlorodécaldine et benzène.*

120 gr. de benzène, 60 gr. de chlorodécaldine et 30 gr. de trichlorure d'aluminium sont mélangés dans un ballon tubulé muni d'un réfrigérant à reflux, le trichlorure d'aluminium est ajouté en dernier, et par portions. La réaction commence tout de suite et marche vivement pendant une

<sup>1)</sup> *Leroux*, C. r. **144**, 982 (1907).

<sup>2)</sup> *Nametkin*, B. **59**, 370 (1926).

<sup>3)</sup> *Morf*, Thèse, Lab. Chim. techn. Genève 1928.

<sup>4)</sup> *Leroux*, C. r. **140**, 590 (1905), et **141**, 953 (1905).

<sup>5)</sup> *Eisenlohr*, B. **57**, 1642 (1924).

<sup>6)</sup> *Schraub*, B. **57**, 854 (1924).

heure. Le dégagement d'acide chlorhydrique cesse alors presque totalement. On achève la réaction en chauffant encore une heure au bain-marie. La masse refroidie est versée sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. L'huile formée est décantée, lavée avec de l'eau puis avec une solution de carbonate de sodium. On la sèche alors sur du sulfate de sodium fondu et la fractionne à 18 mm. Entre 170 et 177° passent 30 gr. de phényl-décàline, soit un rendement d'environ 38 %.

Pour trouver les meilleures conditions, nous avons fait varier, dans les essais suivants, les quantités de benzène :

N°	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl	AlCl <sub>3</sub>	Phényl-déc.	Rdt. théor. s. Chlorodéc.
1	35 gr.	60 gr.	30 gr.	28 gr.	32%
2	50 gr.	60 gr.	30 gr.	32 gr.	43%
3	60 gr.	60 gr.	30 gr.	37 gr.	50%
4	70 gr.	60 gr.	30 gr.	38 gr.	51%
5	100 gr.	60 gr.	30 gr.	33 gr.	44%

La proportion du benzène joue un rôle important, l'essai N° 4 donne le meilleur résultat.

#### *Autres méthodes de préparation de la phényl-décàline.*

##### 1) Chlorobenzène et décàline.

On opère comme précédemment sur 56 gr. de chlorobenzène, 61 gr. de décàline et 30 gr. de trichlorure d'aluminium. Il ne se forme que 4 gr. de phényl-décàline.

##### 2) Bromobenzène et décàline.

70 gr. de bromobenzène, 80 gr. de décàline et 30 gr. de trichlorure d'aluminium sont traités comme précédemment. Le rendement est ici de 7 gr. en phényl-décàline.

3) La réaction de *Fittig* entre le bromobenzène et la chlorodécàline, au moyen de sodium en solution étherée, ne donne aucun résultat.

4) La réaction de *Grignard* entre la chlorodécàline et le bromure de phénylmagnésium est aussi négative.

La réaction de *Friedel et Crafts* entre la chlorodécàline et le benzène se montre donc de beaucoup la plus favorable; entre le chloro- ou bromobenzène et la décàline elle est moins avantageuse.

#### *Quelques constantes de la phényl-décàline.*

Le produit obtenu à 18 mm. (170—177°) a été trois fois rectifié à 13 mm., et passe entièrement entre 163—164°. C'est donc son point d'ébullition précis à cette pression.

Rappelons que son identification par analyse a été faite par *Gysin*.

Densité à 14° . . . . .	0,9799
Réfraction à 12° . . . . .	1,5419
Réfraction moléculaire trouvée . . . . .	68,61
Réfraction moléculaire calculée . . . . .	68,26

*Chlorodécaline et toluène.*

L'opération est conduite comme les précédentes avec 35 gr. de chlorodécaline, 50 gr. de toluène et 25 gr. de trichlorure d'aluminium. Rendement 26 gr. de toluyl-décaline, soit environ 55 %.

Le produit purifié a montré un point d'ébullition de 178—180° à 12 mm.

*Chlorodécaline et naphtalène.*

Même marche de la réaction. Nous avons opéré avec 43 gr. de chlorodécaline, 32 gr. de naphtalène, 30 gr. de trichlorure d'aluminium et 60 gr. de sulfure de carbone comme dissolvant.

La distillation du produit final permet d'isoler une petite fraction de 7 gr. qui passe entre 220 et 230° à 18 mm. Cette fraction huileuse a été lavée à froid à l'alcool. Après quelques jours elle cristallise, les cristaux, traités comme l'indique *Gysin*, ont montré les mêmes propriétés, il s'agit donc de la même naphtyl-décaline. Ces résultats sont très mauvais. Il se forme principalement une masse plastique rouge, très cassante, que l'on recueille à la fin de la distillation. Cette résine est transparente, se ramollit vers 100° et est soluble dans l'éther et le benzène avec une fluorescence verte.

Avec d'autres solvants tels que le tétrachlorure de carbone et le tétrachloréthane, les résultats sont semblables.

Nous n'avons pas tenté la condensation, encore moins avantageuse, avec l'anthracène, que, pour les mêmes raisons, *Gysin* n'a pu éclaircir.

*Condensations phtaliques.*

La synthèse directe des dérivés de l'antraquinone par condensation de l'anhydride phtalique sur des benzènes substitués a pris une grande importance depuis la mise au point de la préparation de l'anhydride phtalique par oxydation catalytique du naphtalène. Il nous a donc paru intéressant d'introduire le radical décalyle dans l'antraquinone. Dans ce but, nous avons essayé de condenser avec l'anhydride phtalique les dérivés phényl- et toluyl-décaline, décrits plus haut, pour obtenir des acides décالية-benzoyl-benzoïques, qui, par fermeture de l'anneau, conduiraient aux décalyl-antraquinones.

*Phényl-décالية et anhydride phtalique.*

On opère avec 30 gr. de phényl-décالية, 30 gr. d'anhydride phtalique, 50 gr. de trichlorure d'aluminium et 80 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone, comme

solvant. Cette condensation est conduite comme les précédentes condensations de *Friedel* et *Crafts*. La masse passe au violet-bleu, se fonce de plus en plus et devient finalement brunâtre. Le produit de la réaction est traité par de l'acide chlorhydrique dilué et chauffé jusqu'à dissolution totale du trichlorure d'aluminium. A froid il se forme un précipité, on le filtre et le reprend plusieurs fois par de l'eau chaude. L'extrait aqueux laisse déposer à froid un produit cristallin qui est de l'acide phtalique non transformé. Le résidu insoluble dans l'eau est dissous dans l'ammoniaque diluée, puis précipité par de l'acide chlorhydrique. Cette opération est répétée quatre fois. Le précipité finalement obtenu est blanc, on le filtre et le sèche au vide à 60°; en séchant, il brunit. Son point de fusion est alors de 130—140°. En vue d'une purification plus poussée, on le recristallise dans le benzène, c'est le meilleur solvant dans le cas particulier. On obtient un produit cristallin, ayant après dix recristallisations un point de fusion constant de 184—186°. Le mélange avec l'acide phtalique donne un abaissement de 14°. L'analyse, calculée pour un acide décaline-benzoyl-benzoïque, a donné:

Calculé	C	79,29	H	7,31%
Trouvé	„	78,62	„	7,24%

Le rendement est donc très faible et la purification délicate. Il faut tenir compte de la possibilité de la présence d'isomères ou de stéréoisomères. En répétant huit fois cette condensation nous n'avons pu obtenir que 5 gr. de l'acide cherché. En opérant avec les solvants suivants les résultats n'ont pas été plus favorables:

tétrachlorure de carbone, chloroforme, tétrachloréthane, éther de pétrole, nitrobenzène.

Nous avons essayé alors d'atteindre notre but par les voies suivantes:

#### *Décaline et acide chlorobenzoyl-benzoïque.*

L'acide chlorobenzoyl-benzoïque a été préparé d'après les indications de *Phillips*<sup>1)</sup>. La réaction est plus complexe que ne l'indique la description, il se forme notamment une assez forte proportion de dichloro-diphényl-phtaléide (P. F. 156°).

La condensation avec la décaline est conduite comme les précédentes, nous avons travaillé avec 7 gr. d'acide chloro-benzoyl-benzoïque, 70 gr. de décaline, l'excès sert de dissolvant, et 20 gr. de trichlorure d'aluminium. Dans le produit de réaction nous avons retrouvé 5 gr. d'acide chloro-benzoyl-benzoïque non transformé. Il se forme 4 gr. d'un produit résineux, on ne peut déceler la présence d'acide décaline-benzoyl-benzoïque.

Même résultat en opérant avec le dérivé bromé, ou en condensant la chlorodécaline avec l'acide benzoyl-benzoïque.

<sup>1)</sup> *Phillips*, J. Ind. Eng. Chem. **17**, 721 (1925); C. **1925**, II, 2148 et Am. Soc. **46**, 2533 (1924).

*Chlorodécaline et p-chlorophénol ou hydroquinone.*

Le p-chlorophénol ou l'hydroquinone permettent, par condensation avec l'anhydride phtalique et fermeture de l'anneau simultanées d'obtenir, sans difficultés particulières, la quinizarine, en présence d'acide borique et d'oléum. Il était intéressant, pour une synthèse analogue d'essayer d'obtenir une phényl-décaline dérivée du p-chlorophénol ou de l'hydroquinone.

Même marche de la condensation que précédemment.

A côté de p-chlorophénol non transformé et d'octaline, on recueille par distillation du produit final une fraction qui passe entre 210—220°. Cette fraction se présente sous forme d'une masse résineuse, à froid; nous avons en vain cherché à la recristalliser dans divers solvants. Le résidu de la distillation est une masse plastique, soluble dans le benzène et l'éther, d'une fluorescence verte.

Ainsi la condensation avec des benzènes substitués, déjà difficile pour le toluène, ne conduit plus qu'à des produits supérieurs non identifiables avec des dérivés plus substitués.

*Toluyl-décaline et anhydride phtalique.*

Mêmes essais de condensation qu'avec la phényl-décaline, les résultats sont encore plus mauvais.

Nous avons déjà indiqué l'intérêt qu'aurait pu présenter la synthèse d'un acide m-décaline-benzoïque, mais il ne nous a pas été possible de l'obtenir par oxydation de la toluyl-décaline, ou condensation de la chlorodécaline avec l'acide benzoïque.

Donc de ces essais de condensations, seule celui de la phényl-décaline et de l'anhydride phtalique nous a donné un résultat précis, mais avec un rendement très faible.

*Conclusions.*

Les synthèses susceptibles d'être réalisées à partir de la chlorodécaline nous semblent limitées. L'halogène est relativement mobile, ainsi qu'en témoigne la préparation du décalol, dérivé dont il resterait d'ailleurs à préciser l'intérêt. L'amine, par contre, ne peut guère être obtenue par amination, vu son instabilité aux températures nécessaires à la réaction. La condensation avec les amines ne nous a rien donné. D'une façon générale, on constate toujours une forte déshydrogénation en octaline et la formation de décalol.

La condensation de *Friedel et Crafts* avec certains hydrocarbures aromatiques donne de meilleurs résultats, mais n'est guère intéressante qu'avec le benzène et le toluène. Cette condensation est, par contre, difficilement réalisable avec des hydrocarbures substitués, ce qui limite bien sa portée.

Quant aux dérivés obtenus, tels que la phényl-décaline, ils ne semblent pas être utilisables dans la condensation phtalique. Dans toutes ces réactions il se forme des produits résineux en abondance.

Nous n'avons pas, par ces résultats, la prétention d'épuiser le sujet. Nous nous proposons une simple étude d'orientation. Pour approfondir la question, il faudrait encore envisager notamment ces réactions au point de vue des phénomènes stéréochimiques signalés.

### III. QUELQUES CHLORURATIONS PAR PULVÉRISATION.

La méthode de chloruration de la décaline par pulvérisation au moyen du chlore s'étant montrée pour elle même intéressante, nous avons pensé alors à étendre ce procédé à d'autres dérivés. Nous nous sommes rapidement rendu compte qu'il était limité dans ses emplois; les dérivés non saturés, en effet, subissent une polychloruration très poussée. C'est ainsi que le *benzène* est transformé directement en un mélange complexe d'isomères tri-, tétra-, jusqu'à hexa-substitués, mélange ne présentant pas d'intérêt. Le *naphtalène* est également fortement chloré; cet hydrocarbure étant solide aux températures de la chloruration, nous l'avons dissous dans un solvant inerte vis-à-vis du chlore, dans du tétrachlorure de carbone. La chloruration du naphtalène nous intéressait particulièrement, elle avait fait, par ailleurs, l'objet d'une étude systématique dans nos laboratoires, étude sur un procédé catalytique en phase gazeuse, en collaboration avec *M. Wunenburger*<sup>1)</sup>.

Il faut opérer ici en présence d'une grande quantité de dissolvant (300 gr. par  $\frac{1}{2}$  molécule de naphtalène); en outre, les produits d'addition qui se forment, produits solides, ont tendance à obstruer les conduites de l'appareil. Les rendements sont assez médiocres en  $\alpha$ -chloronaphtalène et ne dépassent guère 65 %; il reste beaucoup d'hydrocarbure non transformé et, si l'on prolonge la réaction, la proportion relativement forte des produits polychlorés s'accroît encore beaucoup. Pour les quantités indiquées, la meilleure durée de passage est d'environ 3 minutes. Dans ce cas la présence d'iode, comme catalyseur, n'influe pas d'une façon bien marquée.

Le facteur défavorable est ici le grand excès de chlore nécessaire à la pulvérisation; pour déterminer le rôle de cet excès, nous avons soumis alors le naphtalène, dissous dans du tétrachlorure de carbone, à la chloruration habituelle, par barbotage de chlore, en quantité voulue, dans la masse portée à une température voisine de l'ébullition du solvant.

Les résultats enregistrés nous ont rapidement conduit à entreprendre une étude systématique de cette chloruration en présence de divers autres dissolvants. Nous avons fait la constatation inattendue que la dilution n'était ici qu'un facteur secondaire, la nature chimique du solvant, elle, jouant le rôle primordial.

<sup>1)</sup> Helv. II, 416 (1928).

Cette étude nous a permis de mettre au point un procédé d'obtention de l' $\alpha$ -chloronaphtalène par chloruration ordinaire de naphthalène dissous, procédé faisant actuellement l'objet d'un essai de fabrication industrielle, mais que nous nous réservons de ne publier que plus tard.

Genève, Laboratoires de chimie technique et théorique  
de l'Université.

## Über Azofarbstoffe aus Acetessigsäure-aniliden

(Darstellung der Acetessig-anilide und die Konstitution der Hansagelb)

von **Hans Eduard Fierz-David** und **Edwin Ziegler**<sup>1)</sup>.

(18. VI. 28.)

Anlässlich des Studiums der Reduktionsprodukte von Azofarbstoffen verschiedenster Art<sup>2)</sup> wurden auch die technisch interessanten Produkte aus Acetessigsäure-aniliden der reduktiven Spaltung unterworfen. Farbstoffe aus Acetessigsäure-aniliden sind im Handel und sind z. B. unter den neuen Neolanfarbstoffen der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* vertreten, ferner unter den Dianilgelb der *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning*, sowie unter deren wichtigen Hansagelb, von denen erst seit kurzer Zeit bekannt wurde, dass sie in diese Klasse gehören<sup>3)</sup>.

Bei der Reduktion dieser Azofarbstoffe war nicht vorauszusehen, wie sich die erhältlichen Reduktionsprodukte (Spaltprodukte) verhalten würden, weil sich das entstehende Aminoketon entweder mit sich selbst zu einem komplizierten sechsgliedrigen Ringsystem weiter kondensieren oder dann mit dem daneben entstehenden Aminokörper anderweitig verbinden konnte. In der Tat sind beide Möglichkeiten beobachtet worden, obschon die erste Möglichkeit mit einer einzigen Ausnahme eingetreten ist.

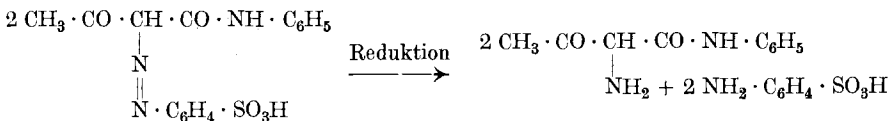
Die Kondensation des bei der Reduktion eines Azofarbstoffes aus einem Acetessigsäure-anilid entstehenden Aminoketons erfolgt in der Tat so rasch, dass es gar nicht möglich ist, das primäre Aminoketon

<sup>1)</sup> Näheres siehe Diss. *Edwin Ziegler*, E. T. H. Zürich 1928.

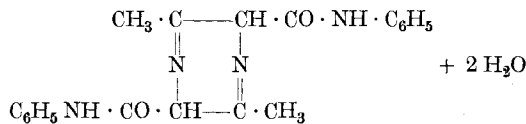
<sup>2)</sup> Der eine von uns (*F.*) hat zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern dieses Gebiet systematisch bearbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind z. T. in den Dissertationen der Herren *A. Peter* (1927), *H. Meyer* (1927), *M. Wegmann* (1927), *H. Marshall* (1928), *W. A. Gallup* (1925) sowie in den „Künstlichen Organischen Farbstoffen“ (1926) niedergelegt. Eine zusammenfassende Darstellung wird von *A. Brunner* vorbereitet (1929).

<sup>3)</sup> S. z. B. D.R.P. 257488 (Frdl. XI, S. 452 (1909)), Farbstoffe aus Acetessig-Aniliden und Nitranilinen, ferner D.R.P. 448141, Frdl. XV, 1928, und D.R.P. 386054, Frdl. XIV, S. 1006, Naphthol A. S. Marken. S. auch Supplement des Colour-Index. Farbstoffe mit o-Amidophenolen, CIBA.

zu fassen. Vielmehr geht dieses unter Abspaltung zweier Molekel Wasser unmitttelbar in ein Dihydropyrazin über.



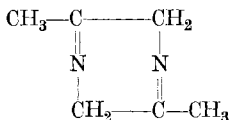
Smp. 218°



2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbon-säure-anilid

Ob eine desmotrope Form angenommen werden kann, bleibe dahingestellt.

Die Bildung eines derartigen komplizierten Ringgebildes war nach den Arbeiten von *Victor Meyer* zusammen mit *Treadwell* und *Steiger*<sup>1)</sup> ohne weiteres anzunehmen, obschon im Jahre 1880 die Konstitution der Verbindung nicht mit Sicherheit angegeben wurde. Auch *Gabriel* und *Pinkus*<sup>2)</sup> haben bei der Reduktion des Isonitroso-acetons nicht das unbeständige Amino-aceton erhalten, sondern ein Kondensationsprodukt, dessen grosse Beständigkeit die beiden Forscher davon abhielt, es als Dihydro-dimethyl-pyrazin anzusprechen, obschon das ganze Verhalten des Körpers kaum einen andern Schluss zuliesst:



B. 38, 752 (1905), s. a. D. R. P. 76 086  
Frdl. IV, S. 1205.

*Knorr* hat das Isonitroso-acetessig-anilid zuerst reduziert und die Vermutung ausgesprochen, dass die erhaltenen gelben Nadeln mit nicht konstantem Schmelzpunkte (212—215°) ein Dianilid der Ketincarbon-säure seien. Die Analyse der erhaltenen Verbindung stimmte gut mit der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$  überein<sup>3)</sup>.

Wir haben nun eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen aus Acet-essigsäure-aniliden hergestellt und diese reduziert. In jedem Falle wurde an Stelle des unbeständigen Amino-acetessig-anilides das entsprechende Dihydropyrazin erhalten, dessen Formel schon weiter oben angegeben wurde. In einem einzigen Falle wurde nicht dieses Kondensationsprodukt erhalten, sondern ein schön krystallisierender und un-

<sup>1)</sup> B. 14, 1461 (1881); 15, 1047 und 1059 (1882).

<sup>2)</sup> B. 26, 2199 (1893); 35, 3807 (1902); 41, 1129 (1908).

<sup>3)</sup> Ketin und Aldin sind die alten von *Victor Meyer* benützten Bezeichnungen für Pyrazinderivate.



zersetzt sublimierender Körper, der sich aus dem Aminoketon und o-Phenylendiamin gebildet haben muss.

Die erhaltenen Pyrazinderivate sind die folgenden:

- |    |  |                                 |
|----|--|---------------------------------|
| 1. | 2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-(anilid) | Smp. 218°.                      |
| 2. | „ „ „ „  | -(o-Toluidid) Smp. 236°.        |
| 3. | „ „ „ „  | -(p-Toluidid) Smp. 227°.        |
| 4. | „ „ „ „  | -(m-Xylidid) Smp. 190°.         |
| 5. | „ „ „ „  | -(o-Anisidid) Smp. 231°.        |
| 6. | „ „ „ „  | -(o-Chloranilid) Smp. 197°.     |
| 7. | „ „ „ „  | -(2,5-Dichloranilid) Smp. 215°. |

Die Bestimmung der Schmelzpunkte bereitete einige Schwierigkeiten, weil einige dieser Dihydro-pyrazin-derivate unter dem Einflusse höherer Temperatur, aber ziemlich weit unter dem Schmelzpunkte, leicht in höher schmelzende Körper übergehen, was besonders bei den Verbindungen 4, 6 und 7 der Fall ist. Die Schmelzpunkte wurden daher in der Art ermittelt, dass man die Substanz in das ungefähr 5° unter dem Schmelzpunkte erwärmte Ölbad eintauchte. Auch das Umkrystallisieren der Dihydropyrazine aus Eisessig bewirkt ein unregelmässiges Steigen des Schmelzpunktes. Ob hier eine Oxydation zum Pyrazin-derivat vorliegt, oder eine Desmotropie, bleibe dahingestellt.

Zur Untersuchung wurden zuerst die einfachen Azofarbstoffe der Acetessig-anilide mit p-Sulfanilsäure hergestellt, indem die Diazobenzol-sulfosäure in essigsaurer Lösung mit dem in wenig Lauge gelösten Arylid in Gegenwart von Natriumacetat gekuppelt wurde. Darstellungsweise siehe z. B. unter Echtlichtgelb G. in den „Grundlegenden Operationen der Farbenchemie“ des einen von uns (F.).

Über die Reduktion ist im Versuchsteil berichtet. Die Darstellung der Acetessig-anilide erfolgte wie hinten angegeben, wobei die Methode des D. R. P. 256 621<sup>1)</sup> vorteilhaft modifiziert wurde, so dass Ausbeuten bis zu 85% mit Leichtigkeit erhalten wurden.

Nachdem die aus den Monoazofarbstoffen aus Acetessigsäure-aniliden erhältlichen Reduktionsprodukte charakterisiert waren, wurden einige der bekanntesten schönen und lichtechten Lackfarbstoffe der Farbwerke vormals *Meister, Lucius* und *Brüning* (jetzt *I. G. Farbenindustrie A.-G.*) untersucht. Die Hansagelb: R, G, GA, 3 G, 5 G und 10 G wurden reduktiv gespalten und die erhaltenen Produkte untersucht. Es wurde gefunden, dass die Marke Hansagelb R kein Derivat des Acetessigsäure-anilides ist, sondern der Azofarbstoff aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin und Phenyl-methyl-pyrazolon. Die andern sind folgende Kombinationen:

*Hansagelb Marken (I. G. Farbenindustrie A.-G.).*

Hansagelb R (erwähnt) 2,5-Dichloranilin gekuppelt mit Phenyl-methyl-pyrazolon.

Hansagelb G = m-Nitro-p-toluidin gekuppelt mit Acetessigsäure-anilid, identisch mit Hansagelb GA, Monolithgelb G, Pigmentgelb HGL. Smp. 256°.

<sup>1)</sup> *Bayer* (1911); Frdl. 11, S. 159.

Hansagelb 3 G = o-Nitro-p-chloranilin, gekuppelt mit Acetessigsäure-anilid, identisch mit Pigmentgelb 3 GL. Smp. 242°.

Hansagelb 5 G = o-Nitranilin gekuppelt mit Acetessig-anilid, identisch mit Monolithgelb 5 G, Pigmentgelb 5 GL, extra H 5 GL, Litholechtgelb 5 G. Smp. 201°.

Hansagelb 10 G = o-Nitro-p-chloranilin, gekuppelt mit Acetessigsäure-o-chloranilid. Smp. 255°.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass nur solche Azofarbstoffe im Handel sind, welche (mit Ausnahme des nicht hieher gehörigen Hansagelb R) aus einem o-Nitranilin erhalten werden.

Diese Farbstoffe fallen unter das D. R. P. 257 488<sup>1)</sup>, woselbst ein Beispiel angegeben ist (mit p-Nitranilin), welches keinerlei technisches Interesse bietet. Auch ist die Angabe, dass man vorteilhaft Soda zugebe, um die Kuppelung zu beschleunigen, unrichtig, weil nur bei stetiger Aufrechterhaltung einer sauren Reaktion (essigsauer) ein gutes Produkt erhalten wird.

Farbstoffe aus p-Nitranilinen oder gar solche aus einem m-Nitranilin sind sehr schwach und meist von trüber uninteressanter Nuance, wie wir an einigen Versuchen zeigen konnten.

Die Charakterisierung des erhaltenen o-Diamins erfolgt sehr einfach durch Erwärmen der von dem Dihydro-pyrazinderivat abfiltrierten wässrigen Lösung mit Phenanthrenchinon-bisulfit, wobei sofort das Phenanthrazin unlöslich ausfällt und durch sein charakteristisches Spektrum in konz. Schwefelsäure und die Elementaranalyse erkannt wird.

### Experimenteller Teil.

#### I. Darstellung des Acetessig-anilides.

##### *Acetessig-anilid aus Acetessigester und Anilin.*

In einem Literkolben, der mit einem absteigenden Kühler versehen ist, erhitzt man eine Mischung von 1,2 Mol (156 g) reinem frisch destillierten Acetessigester und 250 cm<sup>3</sup> technischem Xylol und drei Tropfen Pyridin auf 135°. Zu dieser Lösung lässt man im Laufe von 5 Stunden 1 Mol (93 g) reines Anilin, gemischt mit 250 cm<sup>3</sup> Xylol und drei Tropfen Pyridin derart zutropfen, dass immer so viel Flüssigkeit abdestilliert als hinzugefügt wird. Wenn alles Anilin hinzugegeben ist, kocht man noch zwei Stunden, indem man ganz wenig Xylol abdestilliert. Das Destillat besteht aus Xylol, Alkohol und wenig Acetessigester.

Versuche, welche zuerst ohne Pyridin ausgeführt wurden, ergaben unregelmässige Resultate, indem das eine Mal fast kein Acetessiganilid, und das andere Mal gegen 70% der Theorie erhalten wurden. Der Zusatz von Pyridin scheint enolisierend und daher günstig zu wirken.

Der Kolbeninhalt ist ganz hellgelb oder auch farblos. Eine starke Färbung zeigt einen unrichtigen Verlauf der Reaktion. Es bilden sich

<sup>1)</sup> Frdl. 11, 452.

u. a. viel Diphenylharnstoff und andere Produkte, wie aus der Literatur bekannt ist.

Man lässt erkalten und zentrifugiert den Krystallbrei vorteilhaft in einer kleinen Porzellanzentrifuge, worauf man die Krystalle mit ca. 50 cm<sup>3</sup> Xylol in der Zentrifuge deckt. Sie sind nach dem Trocknen (50°) im Vakuumexsikkator chemisch rein. Die Ausbeute beträgt 85—88% auf das Anilin berechnet. Der Schmelzpunkt ist 85°.

Nach diesem Schema wurden hergestellt:

a) Acetessig-o-toluidid . . . . .	Smp. 104°
b) Acetessig-p-toluidid . . . . .	„ 95°
c) Acetessig-m-xylidid . . . . .	„ 89°
d) Acetessig-o-anisidid . . . . .	„ 87°
e) Acetessig-o-chloranilid . . . . .	„ 105°
f) Acetessig-2,5-dichloranilid . . . . .	„ 96°
g) Acetessig-p-nitranilid . . . . .	„ 119°
h) Di-acetessig-benzidid . . . . .	„ 234° (unter Zersetzung).

Diese Verbindungen sind alle durch die deutschen Farbwerke seit längerer Zeit hergestellt worden.

Die Herstellung von Acetessig-p-nitranilid bereitet gewisse Schwierigkeiten. Da p-Nitranilin in kaltem Xylol unlöslich ist, muss man es als Suspension eintropfen lassen. Es ist hierbei notwendig, dass von Zeit zu Zeit die Suspension im Tropftrichter (mit weitem Abfluss wegen Verstopfung) aufgerührt wird<sup>1)</sup>.

Die Monoamine liefern einheitliche farblose Produkte. Beim Benzidin jedoch entstehen Mono- und Di-acetessig-arylide, die leicht getrennt werden können. Das Mono-acetessig-benzidid ist in verdünnten Säuren löslich, während das Di-acetessig-benzidid (graue Krystalle) unter diesen Bedingungen kein lösliches Salz bildet.

## II. Reduktion der Farbstoffe.

### 1. Kombination Diazosulfanilsäure-Acetessiganilid.

Mit Stannochlorid und Salzsäure war es unmöglich, die Spaltprodukte in grösserer Menge zu erhalten. Hingegen verlief die Reduktion mit Natriumhydrosulfit in ammoniakalischer Lösung glatt. Der gelbe Farbstoff löst sich in verdünnten Alkalien mit roter Farbe auf. Zur siedenden Lösung wurde Hydrosulfit gegeben. Nach einer halben Stunde war die Flüssigkeit entfärbt und eine flockige Fällung hatte sich ausgeschieden. Die Verbindung, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 218° (unter Zersetzung).

4,660 mg Subst. gaben 11,755 mg CO <sub>2</sub> und 2,41 mg H <sub>2</sub> O
2,440 mg Subst. gaben 0,349 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20° 733 mm)
C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ber. C 68,97 H 5,78 N 16,09%
Gef. „ 68,87 „ 5,74 „ 16,07%

<sup>1)</sup> Man kann das p-Nitro-acetessig-anilid auch nach dem D.R.P. 246286 (Frdl. 10, 123) leicht durch Nitrieren von Acetessiganilid erhalten.

Die Formel  $C_{20}H_{20}O_2N_4$  entspricht dem Dimethyl-dihydro-pyrazin-dicarbonssäure-anilid, welches durch Reduktion von Iso-nitroso-acetessig-anilid<sup>1)</sup> mit Zink und Eisessig hergestellt wurde. Die Schmelzpunktsmischprobe stimmte überein.

Ebenfalls durch Reduktion der Farbstoffe aus diazotierter Sulfanilsäure und Acetessig-o-toluidid, -p-toluidid, -m-xyloidid, -o-anisidid, -o-chloranilid, -2,5-dichloranilid wurden die entsprechenden Dimethyl-dihydro-pyrazine erhalten, während das zweite Reduktionsprodukt (Sulfanilsäure) in Lösung blieb.

2. *2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-o-toluidid:*

Smp. 236—237° (unkorr.), sublimiert nicht.

0,1681 g Subst. gaben 22,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 723 mm)

$C_{22}H_{24}O_2N_4$  Ber. N 14,90%

Gef. „ 14,64%

3. *2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-p-toluidid:*

Smp. 227—228° (unkorr.), sublimiert.

3,560 mg Subst. gaben 9,145 mg CO<sub>2</sub> und 1,96 mg H<sub>2</sub>O

$C_{22}H_{24}O_2N_4$  Ber. C 70,22 H 6,39%

Gef. „ 70,06 „ 6,16%

4. *2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-m-xyloidid:*

Smp. 190° (unkorr.), sublimiert, Nadeln.

3,748 mg Subst. gaben 9,84 mg CO<sub>2</sub> und 2,325 mg H<sub>2</sub>O

$C_{24}H_{26}O_2N_4$  Ber. C 71,28 H 6,93%

Gef. „ 71,60 „ 6,85%

5. *2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-o-anisidid:*

Smp. 231° (unkorr.).

3,263 Subst. gaben 7,755 mg CO<sub>2</sub> und 1,60 mg H<sub>2</sub>O

$C_{22}H_{24}O_4N_4$  Ber. C 64,70 H 5,88%

Gef. „ 64,82 „ 5,49%

6. *2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-o-chloranilid:*

Smp. 197° (unkorr.), sublimiert, lange Nadeln.

3,744 mg Subst. gaben 7,89 mg CO<sub>2</sub> und 1,485 mg H<sub>2</sub>O

$C_{20}H_{18}O_2N_4Cl_2$  Ber. C 57,55 H 4,31%

Gef. „ 57,47 „ 4,44%

7. *2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonssäure-2,5-dichloranilid:*

Smp. 215°.

0,2078 g Subst. gaben 0,2437 g AgCl

$C_{20}H_{16}O_2N_4Cl_4$  Ber. Cl 29,22%

Gef. „ 29,01%

8. *Hansagelb.*

Diese Pigmentfarben können wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol nicht mit Hydrosulfit reduziert werden. Auch

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

Stannochlorid und Salzsäure kommen hier nicht in Betracht. Zinkstaub und Eisessig haben sich als ungünstig erwiesen. Die Reduktion wurde mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure in Alkohol erzielt. 2 g Farbstoff, 100 cm<sup>3</sup> 80-proz. Alkohol, 20 g Zinkstaub, 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig. Nach einer halben Stunde ist die Reduktionslösung beinahe farblos, und der Farbstoff gespalten. Durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt das Pyrazinderivat aus und wird abfiltriert. Das auf etwa 50 cm<sup>3</sup> eingedampfte Filtrat wird mit 1 g Phenanthrenchinon, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Natriumbisulfatlösung von 25% SO<sub>2</sub>, gekocht. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert. Er löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure und zeigt im Spektroskop charakteristische Absorptionslinien. Verdünnt man die Schwefelsäurelösung mit Wasser, so tritt eine gelbe Farbe auf, wenn ein Diamin vorlag. Befindet sich aber ausser den 2 o-ständigen Aminogruppen noch eine dritte Aminogruppe im Spaltprodukt, so erhält man ein Amino-phenanthrazin, das beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung zunächst auch eine gelbe Farbe zeigt, die aber sofort einer roten Platz macht<sup>1)</sup>.

Hansagelb G Smp. 256<sup>o</sup> 2).

4,210 mg Subst. gaben 9,33 mg CO<sub>2</sub> und 1,77 mg H<sub>2</sub>O  
 3,940 mg Subst. gaben 0,597 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 726 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 60,00 H 4,84 N 16,96%  
 Gef. „ 60,04 „ 4,70 „ 16,86%

Spaltprodukte:

1. Ein Pyrazinderivat Smp. 220<sup>o</sup>.

Mischprobe mit 2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonsäure-anilid Smp. 218<sup>o</sup>.

0,1382 g Subst. gaben 20,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 715 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 16,10%  
 Gef. „ 16,42%

2. Ein o-Diamin, welches mit Phenanthrenchinon-bisulfid ein Phenanthrazin gab, Smp. 212<sup>o</sup>, λ<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 518 und 488 μμ. Es war identisch mit dem Phenanthrazin aus 4-Methyl-1,2-diamino-benzol (Smp. 213<sup>o</sup>. λ<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 522 und 485 μμ). Mischprobe Smp. 212<sup>o</sup>.

0,1573 g Subst. gaben 14,00 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 716 mm)  
 Ber. N 9,53%  
 Gef. „ 9,59%

Farbstoff aus Diazo-3-nitro-1,4-toluidin und Acetessiganilid Smp. 256<sup>o</sup>  
 Hansagelb G . . . . . „ 256<sup>o</sup>  
 Mischprobe . . . . . „ 255<sup>o</sup>

0,2007 g Subst. gaben 30,95 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm)  
 Ber. N 16,96%  
 Gef. „ 16,79%

<sup>1)</sup> Beobachtung von Herrn A. Brunner.

<sup>2)</sup> Die Hansagelb lassen sich sehr gut aus Eisessig umkrystallisieren.

Hansagelb G ist die Kombination Diazo-3-nitro-1,4-toluidin-acetessiganilid.

Hansagelb GA Smp. 255°.

Spaltprodukte:

1. Ein Pyrazinderivat Smp. 216°.

Mischprobe mit 2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonsäureanilid Smp. 218°.

2. Ein o-Diamin, dessen Phenanthrazin Smp. 212°,  $\lambda_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 519$  und  $486 \mu\mu$ . Ähnliche Eigenschaften hatte das Phenanthrazin aus o-Diamin aus Hansagelb G. Mischprobe Smp. 208°.

Farbstoff aus Diazo-3-nitro-1,4-toluidin und Acetessiganilid. Smp. 256°

Hansagelb GA . . . . . „ 255°

Mischprobe . . . . . „ 255°

Hansagelb GA ist gleich Hansagelb G.

Hansagelb 3G Smp. 242° enthält Halogen.

4,321 mg Subst. gaben 8,22 mg CO<sub>2</sub> und 1,43 mg H<sub>2</sub>O

0,1603 g Subst. gaben 0,0674 g AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl Ber. C 53,33 H 3,61 Cl 9,86%

Gef. „ 52,99 „ 3,78 „ 10,40%

Spaltprodukte:

1. Ein Pyrazinderivat Smp. 210°.

Mischprobe mit 2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonsäureanilid Smp. 210°.

0,1255 g Subst. gaben 19,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 721 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 16,10%

Gef. „ 16,71%

2. Ein o-Chlordiamin, wovon das Phenanthrazin den Smp. 242° zeigt;  $\lambda_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 528$  und  $493 \mu\mu$ .

Eigenschaften des Phenanthrazins aus 4-Chlor-1,2-diamino-benzol Smp. 243°;  $\lambda_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 527$  und  $490 \mu\mu$ . Mischprobe Smp. 243°.

0,1721 g Subst. gaben 0,7966 g AgCl

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl Ber. Cl 11,29%

Gef. „ 11,45%

Farbstoff synthetisiert aus Diazo-2-nitro-4-chloranilin und Acetessiganilid Smp. 242°

Hansagelb 3G . . . . . „ 242°

Mischprobe . . . . . „ 241°

0,1949 g Subst. gaben 0,0788 g AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl Ber. Cl 9,86%

Gef. „ 10,00%

Das Hansagelb 3G ist die Kombination Diazo-2-nitro-4-chloranilin-Acetessiganilid.

Hansagelb 5G Smp. 201°.

0,1473 g Subst. gaben 25,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 712 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub> Ber. N 18,80%

Gef. „ 18,39%

Spaltprodukte:

1. Weisse Nadeln. Smp. 211°. Sublimationstemperatur im Graphitbad 230°.

4,467 mg Subst. gaben 10,93 mg CO<sub>2</sub> und 1,84 mg H<sub>2</sub>O  
 3,582 mg Subst. gaben 0,81 mg CO<sub>2</sub> und 1,52 mg H<sub>2</sub>O  
 2,815 mg Subst. gaben 0,555 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 741 mm)

Gef. C 66,83 H 4,62 N 22,32%  
 „ 67,08 „ 4,75%

Entspricht: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>

Diese Verbindung stellt keinen Pyrazinkörper dar. Letztere sind nicht weiss gefärbt. Die erhaltene Substanz gibt auch kein Quecksilbersalz<sup>1)</sup>. Das Hansagelb 5G ist nicht aus einer Pyrazolonverbindung aufgebaut, sonst wäre an dieser Stelle die Rubazonsäure erhalten worden.

2. Ein o-Diamin, dessen Phenanthrazin Smp. 214°, λ<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 511 und 485 μμ. Eigenschaften des Phenanthrazins aus o-Phenylendiamin Smp. 214°, λ<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 511 und 482 μμ. Mischprobe Smp. 209°.

0,1238 g Subst. gaben 10,95 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 718 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 10,00%  
 Gef. „ 8,86%

Das Gemisch mit einem synthetisierten Farbstoff aus diazotiertem o-Nitranilin und Acetessiganilid (Smp. 200°) hatte einen Smp. 198°. Hansagelb 5G ist die Kombination Diazo-o-nitranilin-Acetessiganilid.

Hansagelb 10 G Smp. 255° enthält Halogen.

0,2032 g Subst. gaben 0,1453 g AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. Cl 17,97%  
 Gef. „ 17,68%

Spaltprodukte:

1. Ein Pyrazinderivat Smp. 196°.

Mischprobe mit 2,5-Dimethyl-dihydro-pyrazin-3,6-dicarbonsäure-o-chloranilid Smp. 196°.

0,1843 g Subst. gaben 0,1272 g AgCl

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> Ber. Cl 17,00%  
 Gef. „ 17,07%

2. Ein o-Chlordiamin, dessen Phenanthrazin Smp. 242°, λ<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 526 und 493 μμ. Ähnliche Eigenschaften wurden beim o-Diamin aus Hansagelb 3 G gefunden. Mischprobe Smp. 242°.

0,1924 g Subst. gaben 0,0858 g AgCl

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl Ber. Cl 11,29%  
 Gef. „ 11,03%

Farbstoff aus Diazo-2-nitro-4-chloranilin und Acetessig-o-chloranilid Smp. 249°

Hansagelb 10 G . . . . . „ 251°

Mischprobe . . . . . „ 250°

0,2282 g Subst. gaben 0,1644 g AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. 17,97%  
 Gef. 18,16%

<sup>1)</sup> Die Pyrazine geben mit alkoholischem Mercurichlorid einen gelblichen Niederschlag.

Der Farbstoff mit Acetessig-p-chloranilid schmilzt bei 255°. Hansagelb 10 G ist die Kombination Diazo-2-nitro-4-chloranilin-acetessig-o-chloranilid.

Hansagelb R Smp. 228° enthält Halogen. Bildet orangefarbige Nadeln.

4,134 mg Subst. gaben 0,590 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 723 mm)  
 0,2305 mg Subst. gaben 0,1803 g AgCl  
 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. N 16,29 Cl 20,62%  
 Gef. „ 15,76 „ 20,67%

Spaltprodukte:

1. Die entfärbte Lösung oxydiert sich beim Filtrieren und wird tief rot. Erst mit der Zeit fällt ein rotes Produkt aus, welches als Rubazonsäure identifiziert werden konnte. Die Oxydation wird durch Zusatz von wenig Eisentrichlorid bedeutend beschleunigt.

Rote Nadeln. . . . . Smp. 182°  
 Rubazonsäure . . . . . „ 182°  
 Gemisch. . . . . „ 181°

Rubazonsäure löst sich mit violetter Farbe in Alkali auf.

$$\lambda_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 540 \mu\mu.$$

3,100 mg Subst. gaben 7,62 mg CO<sub>2</sub> und 1,41 mg H<sub>2</sub>O  
 3,523 mg Subst. gaben 0,628 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 732 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 66,88 H 4,77 N 19,52%  
 Gef. „ 67,05 „ 4,73 „ 20,07%

2. Nach Entfernung der Rubazonsäure wurde die essigsäure Lösung einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen und nachher mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge benzoyliert. Das erhaltene Produkt hatte einen Smp. 119°.

Benzoylderivat des Produktes aus Hansagelb R . . Smp. 119°  
 „ „ 2,5-Dichloranilin . . . . . „ 120°  
 Gemisch. . . . . „ 119—120°  
 0,1532 g Subst. gaben 0,1621 g AgCl  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub> Ber. Cl 26,66%  
 Gef. „ 26,19%

Farbstoff aus Diazo-2,5-dichloranilin und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Smp. 226°  
 Hansagelb R . . . . . „ 228°  
 Gemisch . . . . . „ 227°

0,2058 g Subst. gaben 0,1743 g AgCl  
 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. Cl 20,62%  
 Gef. „ 20,94%

Hansagelb R ist die Kombination Diazo-2,5-dichloranilin-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse:

1. Bei der Reduktion von Azofarbstoffen aus Acetessiganiliden entstehen aus den primär sich bildenden Amino-acetessig-aniliden meist quantitativ Dimethyl-dihydro-pyrazin-dicarbonsäure-anilide.



2. Es wurde die *Bayer'sche* Methode zur Darstellung von Acetessiganiliden verbessert, indem der Acetessigesteiger durch einen geringen Zusatz von Pyridin enolisiert wurde.

3. Die Hansajelb des Handels wurden (mit einer Ausnahme) als Azofarbstoffe, hergestellt aus o-Nitranilinen, gekuppelt mit Acetessiganiliden erkannt.

Zürich, Organisch-technisches Laboratorium  
der Eidgen. Techn. Hochschule,  
Juni 1928.

### Rodationsdispersion von Zuckern

von Theodor Wagner-Jauregg.

(20. VI. 28.)

Die optische Aktivität eines Stoffes ist durch sein Drehungsvermögen und dessen Abhängigkeit von der Wellenlänge, die Rotationsdispersion gekennzeichnet. Während sich für das Drehungsvermögen verwandter Verbindungen vielfach noch keine einfache Beziehung hat ableiten lassen, ist dessen Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Gliedern homologer Reihen, oder bei Substanzen die derselben Klasse angehören, in vielen Fällen die gleiche<sup>1)</sup>. Die Kenntnis der Rotationsdispersion eines Stoffes bildet daher eine noch wertvollere Ergänzung der übrigen ihn charakterisierenden Konstanten als seine spezifische Drehung.

Folgende Arten der Rotationsdispersion sind unterschieden worden<sup>2)</sup>:

Normal dipergiert eine Substanz deren Drehung bei abnehmender Wellenlänge stetig zunimmt; andernfalls spricht man von anomaler Dispersion<sup>3)</sup>.

Lässt sich das spezifische Drehungsvermögen durch ein Glied der *Drude'schen* Dispersions-Formel ausdrücken, so wird die Dispersion einfach genannt:

$$[\alpha] = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

<sup>1)</sup> *Aug. Hagenbach*, Z. physikal. Ch. **89**, 570 (1915). — *H. Rupe*, J. chim. phys. **20**, 91 (1923). — *A. Kretlow*, Z. wiss. Phot. **23**, 233 (1925); C. **1926**, I, 21.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Ursache der verschiedenen Rotationsdispersionen und deren Klassifikation, worauf hier nur kurz eingegangen wird, vergleiche die zusammenfassenden Vorträge von *T. M. Lowry*, J. chim. phys. **23**, 565 (1926); *Nature* **117**, 271 (1925), und dessen Arbeiten, Soc. **125**, 2511 (1924) u. **127**, 604 (1925).

<sup>3)</sup> Zu einem anomalen Verlauf der Rotationskurve von besonderer Art kommt es innerhalb bestimmter Absorptionsgebiete eines aktiven, gefärbten Stoffes (Cottoneffekt). Und zwar immer und nur dann, wenn absorbierendes und aktives System entweder Elektronen gemeinsam haben, oder eng miteinander gekoppelt sind. (*J. Lifschitz*, Z. physikal. Ch. **105**, 27 (1923); **114**, 485 (1925)).

K ist darin die das Drehungsvermögen,  $\lambda_0$  die die Rotationsdispersion kennzeichnende Grösse. Zwischen  $\lambda_0$  und einer Eigenfrequenz des Stoffes besteht eine Beziehung, die noch nicht ganz genau erkannt ist.

Die Gesamtrotaion eines Stoffes mit zwei Asymmetriezentren lässt sich als Summe seiner Teilrotationen darstellen („Innere Superposition“ im Sinne von *L. Tschugaeff*):

$$[\alpha] = \frac{K_1}{\lambda^2 - {}_1\lambda_0^2} \pm \frac{K_2}{\lambda^2 - {}_2\lambda_0^2}.$$

Im Allgemeinen werden Rotationskonstante *K* und Dispersionskonstante  $\lambda_0$  für die beiden Asymmetriezentren verschiedene sein. Diese Art der Dispersion wird als komplex bezeichnet. Durch die gleiche Formel lässt sich auch das Drehungsvermögen eines Stoffes darstellen, bei dem ein Gemisch zweier verschiedener Molekelarten vorliegt („Äussere Superposition“, *T. M. Lowry*).

Haben in der zweigliedrigen Formel die beiden Glieder verschiedene Vorzeichen und besitzt das Glied mit dem kleineren *K* das grössere  $\lambda_0$ , so kommt es zu anomaler Dispersion.

In vorliegender Abhandlung wurden einige Zucker bezüglich ihrer Rotationsdispersion untersucht, um deren Abhängigkeit von konstitutiven und konfigurativen Eigenheiten kennen zu lernen. Verglichen wurden die Dispersions-Koeffizienten, das ist das Verhältnis der Drehungen bei verschiedenen Wellenlängen. Haben zwei Stoffe mit einfacher Dispersion gleiche Dispersionskonstanten, so werden auch ihre Dispersionskoeffizienten gleich sein, und umgekehrt.

Tabelle 1.

	$\alpha_{580}$	$\alpha_{546}$	$\alpha_{524}$	$\alpha_{486}$	$\alpha_{466}$	Disper- sion
	$\alpha_{656}$	$\alpha_{656}$	$\alpha_{656}$	$\alpha_{656}$	$\alpha_{656}$	
$\alpha, \beta$ -Glucose . . . . .	1,24	1,47	1,61	1,89	2,07	einfach
$\alpha, \beta$ -Galactose . . . . .	1,25	1,47		1,90		„
$\alpha, \beta$ -Fructose . . . . .	1,25	1,48		1,90		„
$\alpha, \beta$ -Arabinose . . . . .	1,25	1,48		1,92		„
Saccharose <sup>1)</sup> . . . . .	1,25	1,48		1,90		„
$\alpha$ -Methylglucosid . . . . .	1,26	1,48		1,90		„
$\beta$ -Phenylglucosid . . . . .	1,26	1,50		1,96		„
$\beta$ -Pentamethyl-glucose . . . . .	1,28	1,59		2,20		„
„ (in CHCl <sub>3</sub> )	1,24	1,48		1,96		komplex
$\beta$ -Pentaacetyl-glucose (in CHCl <sub>3</sub> )	1,32	1,63		2,34		einfach

(Sämtliche Bestimmungen, wo nichts anders bemerkt, in wässriger Lösung).

<sup>1)</sup> Diese Zahlen sind graphische Interpolationswerte aus der Mess-serie von *T. M. Lowry* und *E. M. Richards*, Soc. **125**, 2522 (1924).

Die Dispersionskoeffizienten der untersuchten unsubstituierten Zucker sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Konstitutive und konfigurative Unterschiede machen sich hier bezüglich der Rotationsdispersion nicht bemerkbar.

Auch der Ersatz des Wasserstoff-Atomes der 1-ständigen Hydroxylgruppe durch Methyl hat keinen Einfluss auf die Rotationsdispersion. Selbst eine Substitution durch Phenyl bewirkt nur eine leichte Erhöhung. Erst wenn alle fünf Hydroxylgruppen durch Methyl ersetzt werden, kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Dispersion ( $\beta$ -Pentamethyl-glucose in Wasser), die noch stärker wird bei Ersatz durch Acetyl (Pentaacetyl-glucose in Chloroform).

Alle untersuchten Stoffe zeigen normale Dispersion, und mit Ausnahme der Pentamethyl-glucose in Chloroformlösung auch einfache Rotations-Dispersion.  $\frac{1}{\alpha}$  als Ordinate gegen die Quadrate der Wellenlängen aufgetragen ergibt eine Gerade<sup>1)</sup>. Allerdings lässt diese graphische Methode nicht erkennen, ob das Drehungsvermögen nicht doch durch einen zweigliedrigen Ausdruck darzustellen ist, dessen Glieder sehr ähnliche  $\lambda_0$ -Werte besitzen. Eine Entscheidung über eine derartige feine Komplexizität der Dispersion ist nur mittels rechnerischer Methode, unter Zugrundelegung der Messungen bei zahlreichen Wellenlängen möglich. *T. M. Lowry* und *E. M. Richards* haben für den Rohrzucker eine derartige exakte Untersuchung angestellt<sup>2)</sup>, und fanden, dass dieser Stoff, trotz seiner 9 asymmetrischen C-Atome einfach dispergiert. Seine spezifische Drehung lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$[\alpha] = 21,648/(\lambda^2 - 0,0213)$$

*Lowry* erklärt das einfache Verhalten eines so komplexen Stoffes durch den ähnlichen Bau der 9 asymmetrischen C-Atome. Die Teilrotationen werden offenbar durch Dispersions-Konstanten beherrscht, welche entweder identisch oder so ähnlich sind, dass eine Differenz aus der Beobachtung des Drehungsvermögens nicht erkennbar ist. Die gleiche Erklärung muss wohl auch für die einfache Rotationsdispersion der wässrigen Lösungen der in Tabelle 1 angeführten Kohlenhydrate herangezogen werden.

### *Beschreibung der Versuche.*

Die polarimetrische Beobachtung wurde im 2 dm-Rohr mittels Halbschatten-Apparates der Firma *Schmidt* und *Haensch* ausgeführt.

<sup>1)</sup> loc. cit. 1) S. 2514.

<sup>2)</sup> loc. cit.

Tabelle 2.

Substanz	$\alpha$ bei						Ungefährer %-Gehalt der Lösung (Vol. %)	t
	656	589	546	524	486	466 $\mu\mu$		
$\alpha, \beta$ -Glucose . . .	+ 3,40	+ 4,22	+ 4,99	+ 5,46	+ 6,41	+ 7,03	4	18 <sup>o</sup>
$\alpha, \beta$ -Galactose . .	+ 5,35	+ 6,67		+ 7,86	+ 10,18		4,1	18,5 <sup>o</sup>
$\alpha, \beta$ -Fructose . .	- 5,88	- 7,37		- 8,69	- 11,17		4	18 <sup>o</sup>
$\alpha, \beta$ -Arabinose . .	+ 6,31	+ 7,89		+ 9,32	+ 12,10		3,8	18 <sup>o</sup>
$\alpha$ -Methylglucosid .	+ 10,38	+ 13,02		+ 15,35	+ 19,71		4	18 <sup>o</sup>
$\beta$ -Phenylglucosid .	- 2,86	- 3,61		- 4,28	- 5,60		2,5	16 <sup>o</sup>
$\beta$ -Pentamethyl- glucose . . . .	- 1,02	- 1,31		- 1,62	- 2,25		3,8 (Gew.%)	18 <sup>o</sup>
$\beta$ -Pentamethyl- glucose (CHCl <sub>3</sub> )	- 2,42	- 3,01		- 3,59	- 4,75		7,1	21 <sup>o</sup>
$\beta$ -Pentaacetyl- glucose (CHCl <sub>3</sub> )	+ 0,84	+ 1,11		+ 1,37	+ 1,97		14,6 (Gew.%)	16 <sup>o</sup>

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule.

### IX. Mitteilung über Oxycarbonylverbindungen.

Über die Konstitution des Cotoins und Isocotoins. Isohydrocotoin  
von P. Karrer und N. Lichtenstein.

(22. VI. 28.)

Anlässlich der Konstitutionsbestimmung der isomeren Phloroglucin-monomethyläther-aldehyde<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, dass ein einwandfreier Beweis über die Stellung der Methoxylgruppe im Cotoin und damit natürlich auch in dem von dem einen von uns hergestellten Isocotoin<sup>2)</sup> noch aussteht. Ihn zu erbringen, ist die folgende Untersuchung ausgeführt worden.

Cotoin (I) liefert bei der Veresterung mit Toluolsulfochlorid in Pyridin einen Mono- (II) und den Di-toluolsulfo-ester (III). Letzterer lässt sich durch partielle Verseifung in den gleichen Mono-toluolsulfo-ester II verwandeln. Die Methylierung desselben ergibt den Hydro-

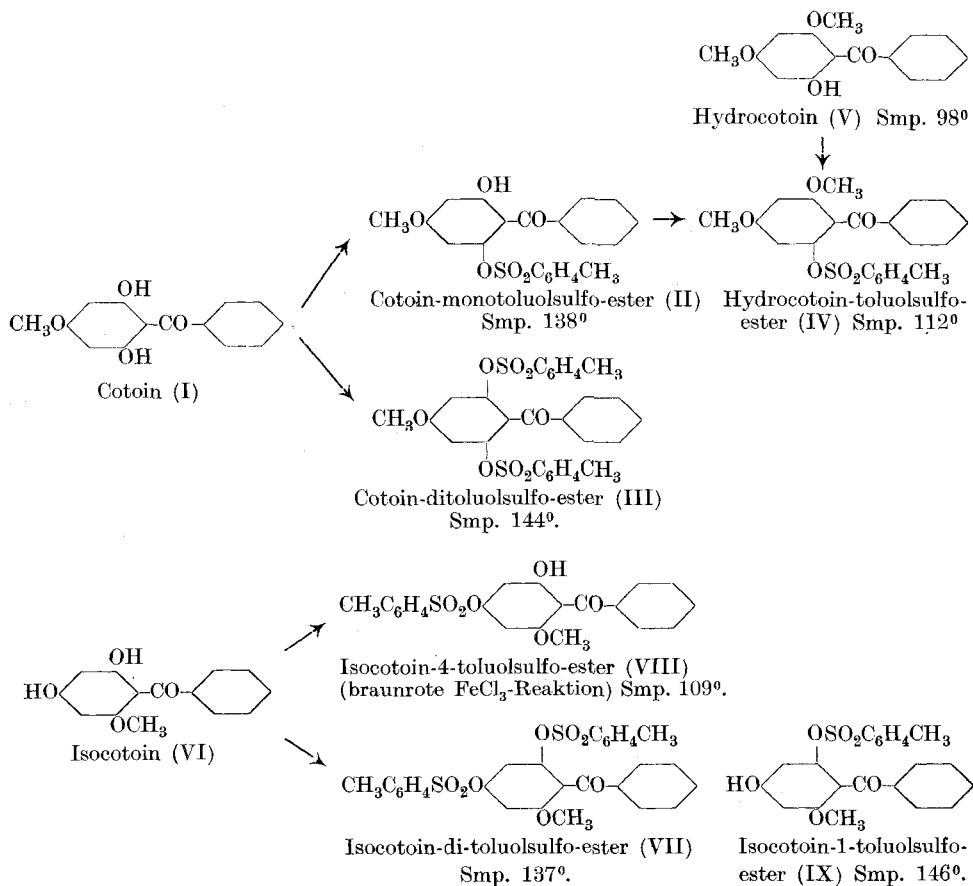
<sup>1)</sup> Helv. **10**, 374 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **2**, 486 (1919).

cotoin-toluolsulfo-ester IV, der andererseits auch das Einwirkungsprodukt von Toluolsulfochlorid auf Hydrocotoin V ist.

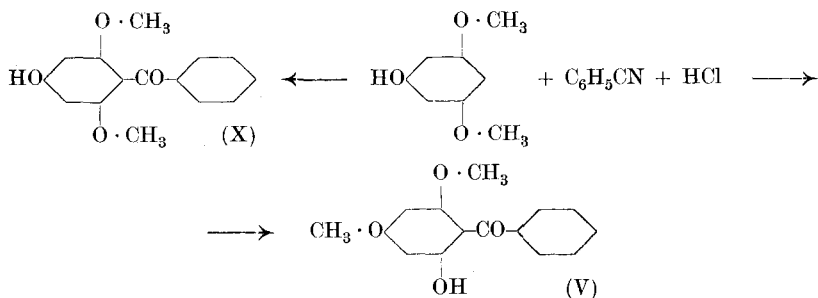
Die Veresterung des Isocotoins VI mit Toluolsulfochlorid in Pyridin führt zum Di-ester VII und einem Mono-ester VIII, welche letzterer eine starke braunrote Eisen(III)chloridreaktion zeigt und daher ein zur Ketogruppe benachbartes freies Hydroxyl enthalten muss. Durch partielle Verseifung des Isocotoin-ditoluolsulfo-esters erhielten wir einen zweiten, zu VIII isomeren Mono-ester IX, der sich mit Eisen(III)chlorid nur schwach gelblich färbt.

In dem Umstand, dass Isocotoin zwei isomere Mono-toluol-sulfo-ester zu bilden vermag, während sich vom Cotoin nur ein Mono-ester ableitet, liegt der Beweis, dass Cotoin 2,6-Dioxy-4-methoxy-benzophenon (I) und Isocotoin 2,4-Dioxy-6-methoxy-benzophenon (VI) ist. Die Cotoinformel von *J. Pollak* ist demnach zutreffend<sup>1)</sup>.



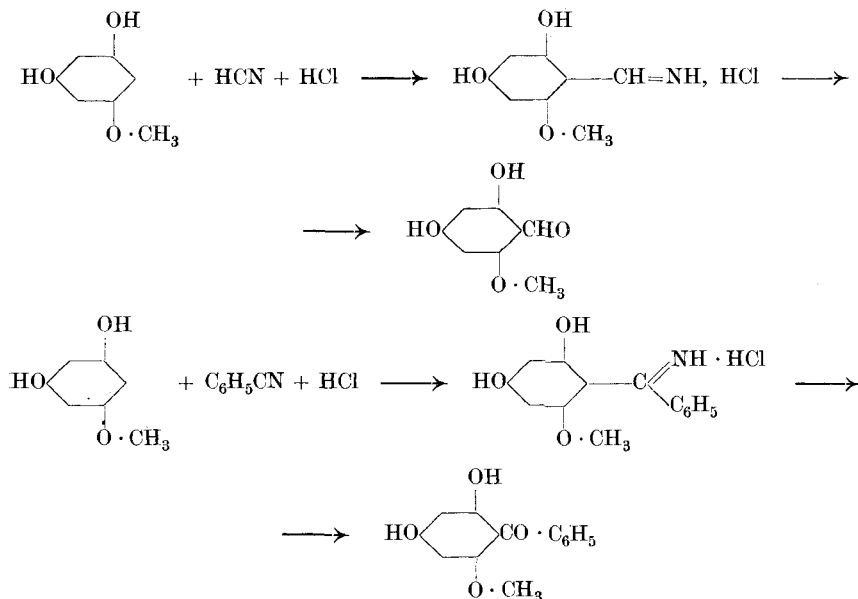
<sup>1)</sup> M. 22, 999 (1901).

Hydrocotoin (V), welches *J. Pollak*<sup>1)</sup> über das Benzoyl-hydrocotoin aus Benzoyl-phloroglucin-dimethyläther, Benzoyl-chlorid und Zinkchlorid in Benzol synthetisch gewonnen hatte, stellten wir aus Phloroglucin-dimethyläther, Benzonitril und Chlorwasserstoff (in Äther) her. Daneben bildet sich aber als zweites Produkt, und zwar in überwiegender Menge, das isomere, bisher unbekannte Isohydrocotoin (X).



Es schmilzt viel höher (177°) als Hydrocotoin (98°) und färbt sich im Gegensatz zu letzterem durch Eisen(III)chlorid nicht rotbraun.

Vergleicht man nun die Kondensation von Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd einerseits mit Blausäure und Chlorwasserstoff, andererseits mit Benzonitril und Chlorwasserstoff, so zeigt sich, dass in beiden Fällen zur weitaus überwiegenden Menge die ortho-Äther entstehen:



<sup>1)</sup> M. 18, 739 (1897).

In der ersten Reaktion tritt als Nebenprodukt der isomere Phloroglucinaldehyd-4-methyläther auf, bei der zweiten Reaktion wurde das entsprechende Isomere bisher nicht gefasst.

### Experimenteller Teil.

*Cotoin-mono- und di-p-toluolsulfosäure-ester* (Formeln II und III).

1 Mol. Cotoin, gelöst in der 4-fachen Menge Pyridin, wurde mit einer Lösung von 1 Mol. p-Toluolsulfosäurechlorid, in der 8-fachen Menge Chloroform gelöst, versetzt. Das Gemisch liessen wir über Nacht stehen, erhitzen es hierauf 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss, und gossen es nach dem Erkalten in eishaltige, 10-proz. Schwefelsäure. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde nun mit einem Äther-Chloroformgemisch ausgezogen und der Extrakt nacheinander mit Natriumbicarbonat, Wasser und schliesslich mit einer 1-proz. NatronlaugeLösung mehrmals ausgeschüttelt, wobei man die Natronlaugeauszüge sofort in verd. Schwefelsäure goss. Diese vereinigten, angesäuerten Natronlaugeextrakte haben wir ebenfalls mit einem Äther-Chloroformgemisch ausgeschüttelt, und letzteres nach Waschen mit Bicarbonat und Wasser eingedampft, wobei ein braunes Öl zurückblieb. Letzteres erstarrte beim Verreiben mit etwas Wasser und wurde mit Wasser ausgekocht. Hierbei ging ein Teil der Substanz in Lösung, der Rest schwamm als braunes Öl auf der Flüssigkeit, die wir nach kurzer Zeit von dem etwas erstarrten Öl abgossen. Aus den heissen wässerigen Auszügen schied sich nach dem Erkalten Cotoin aus. Das nochmals ausgekochte Öl wurde in heissem Benzol gelöst, und das nach dem Erkalten aus dieser Lösung ausgefallene Produkt aus Benzol unter Zugabe von Ligroin umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln, Smp. 138° (unkorr.).

Die Verbindung ist nach der Analyse der Cotoin-mono-p-toluolsulfosäure-ester.

6,67 mg Subst. gaben 15,57 mg CO<sub>2</sub> und 2,61 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{21}H_{18}O_6S$  Ber. C 63,3 H 4,55%  
 Gef. „ 63,6 „ 4,4%

Aus dem ersten, mit Natronlauge ausgeschüttelten Äther-Chloroformauszuge schieden sich nach einigem Stehen Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Smp. unkor. 144°. In ihnen liegt der Cotoin-di-p-toluolsulfosäure-ester vor.

0,00966 g Subst. gaben 0,021570 g CO<sub>2</sub> und 0,003820 g H<sub>2</sub>O  
 $C_{28}H_{24}O_8S_2$  Ber. C. 60,84 H 4,38%  
 (552,2) Gef. „ 60,92 „ 4,43%

Aus 3 g Cotoin und 2,34 g p-Toluolsulfochlorid wurden 0,8 g Mono- und 0,5 g Di-Ester erhalten.

*Methylierung des Cotoin-mono-toluolsulfosäure-esters.*

*Hydrocotoin-p-toluolsulfosäure-ester (IV).*

1,13 g Cotoin-monotoluolsulfosäure-ester wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser, 5,62 g Dimethylsulfat und einigen cm<sup>3</sup> Methylalkohol versetzt. Dem

Gemisch wurden unter heftigem Rühren 1,78 g Natriumhydroxyd, in Wasser gelöst, tropfenweise zugefügt. Jeden neuen Tropfen liess man erst nach Verschwinden der alkalischen Reaktion, was jeweils 15—20 Minuten dauerte, einfließen, so dass die ganze Operation mehrere Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Eintragen der gesamten Lauge haben wir das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde — zur Entfernung vom beigemengten Ausgangsmaterial — mit halbprozentiger Natronlauge ausgeschüttelt und dann mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Den nach Abdampfen des Äthers zurückgebliebenen Hydrocotoin-toluolsulfo-ester krystallisierten wir aus Methylalkohol unter Zugabe von Wasser um. Smp. 112°. Ausbeute 0,8 g.

0,008165 g Subst. gaben 0,01916 g CO<sub>2</sub> und 0,00347 g H<sub>2</sub>O

4,4 mg Subst. gaben 5,14 mg AgJ (Methoxylbest. nach der Methylimidmeth.)

$C_{22}H_{20}O_6S$	Ber. C	64,06	H	4,89	OCH <sub>3</sub>	15,04%
Gef. „	64,02	„	4,76	„	15,3%	

*Veresterung von Hydrocotoin mit p-Toluolsulfochlorid.*

0,351 g Hydrocotoin wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit 2,59 g p-Toluolsulfochlorid (10 Mol.), in Chloroform gelöst, zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht haben wir die Lösung in kalte verdünnte Schwefelsäure gegossen und mit Äther ausgezogen. Der Auszug wurde nacheinander mit Bicarbonat, Natronlauge, Schwefelsäure, Bicarbonat und schliesslich mit Wasser gewaschen und hierauf eingedampft. Es bleibt ein beim Verreiben mit etwas Methylalkohol zu weissen Krystallen erstarrendes Produkt zurück. Die Substanz krystallisiert aus wenig heissem Methylalkohol, schmilzt dann bei 112° und ist mit dem beim Methylieren des Cotoin-monotoluolsulfo-esters entstehenden Produkt identisch.

*Isocotoin-di- und mono-4-toluolsulfosäure-ester (Formeln VII und VIII).*

3,62 g Isocotoin, gelöst in der 4-fachen Menge Pyridin, wurden mit einer Lösung von 5,65 g p-Toluolsulfochlorid (2 Mol.) in der 8-fachen Menge Chloroform versetzt. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Gemisch in eishaltige 10-proz. Schwefelsäure gegossen, das ausgefallene Reaktionsprodukt mit einem Äther-Chloroformgemisch ausgezogen, der Auszug nacheinander mit Natriumbicarbonat, Wasser und schliesslich mit einer 1-proz. Natriumhydroxydlösung mehrmals gewaschen. Die mit Schwefelsäure angesäuerten Natronlaugeauszüge haben wir ebenfalls mit einem Äther-Chloroform-Gemisch ausgeschüttelt. Diesen Extrakt dampfte man nach Waschen mit Bicarbonat und Wasser ein. Hierbei blieb ein Öl zurück, welches bald zu einer hellgelben krystallinen Masse erstarrte. Diese besteht hauptsächlich aus Isocotoin, enthält aber in sehr geringer Menge auch dessen 4-p-Toluolsulfo-ester, welcher vom Isocotoin durch Auskochen mit Ligroin getrennt werden konnte.



Aus den heißen Ligroinauszügen schied sich nach Erkalten der Monoester in kleinen gelben Krystallen aus. Sie wurden noch zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Smp. 109°.

8,07 mg Subst. gaben 18,79 mg CO<sub>2</sub> und 3,31 mg H<sub>2</sub>O  
 6,18 mg Subst. gaben 3,78 mg AgJ (Methoxylbest., ausgeführt nach der Methylimidmeth.)  
 $C_{21}H_{18}O_6S$  Ber. C 63,3 H 4,55 OCH<sub>3</sub> 7,78%  
 Gef. „ 63,5 „ 4,6 „ 8,1%

Aus dem ersten, mit Natronlauge ausgeschüttelten Äther-Chloroformauszuge wurde der Di-ester des Isocotoins gewonnen, indem wir den Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisierten. Weisse Krystalle. Smp. 137°. Ausbeute 2,8 g.

0,008445 g Subst. gaben 0,018815 g CO<sub>2</sub> und 0,003310 g H<sub>2</sub>O  
 6,74 mg Subst. gaben 2,79 mg AgJ (Methoxylbest. nach der Methylimidmeth.)  
 $C_{28}H_{24}O_8S_2$  Ber. C 60,84 H 4,38 OCH<sub>3</sub> 5,6 %  
 Gef. „ 60,78 „ 4,38 „ 5,46%

*Partielle Verseifung des Di-esters des Isocotoins.*  
*Isocotoin-1-monotoluolsulfosäure-ester* (Formel IX).

3,056 g Isocotoin-ditoluolsulfosäure-ester wurden in Alkohol gelöst und mit 5,53 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge (1 Mol.) versetzt. Nach einer Woche neutralisiert man die Lösung mit Salzsäure, und dampft sie im Vakuum bei 40° ein. Den Rückstand löst man in Äther-Chloroform und schüttelt die Lösung mit 1-proz. Natronlauge aus. Auch dieser Auszug wird nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit einer Äther-Chloroformmischung extrahiert. Letzteren Äther-Chloroformauszug dampften wir nach dem Waschen mit Bicarbonat und Wasser ein, und lösten den hierbei zurückgebliebenen Rückstand in heissem Benzol. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle von Isocotoin-1-monotoluolsulfo-ester wurden nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 146°. Die Substanz zeigt, im Gegensatz zu dem bei 109° schmelzenden Isocotoin-4-monotoluolsulfo-ester, keine braunrote Eisen(III)chloridreaktion.

8,95 mg Subst. gaben 20,85 mg CO<sub>2</sub> und 3,54 mg H<sub>2</sub>O.  
 8,4 mg Subst. gaben 4,88 mg AgJ (Methoxylbest. nach der Methylimidmeth.)  
 $C_{21}H_{18}O_6S$  Ber. C 63,3 H 4,55 OCH<sub>3</sub> 7,78%  
 (398,1) Gef. „ 63,5 „ 4,4 „ 7,66%

*Partielle Verseifung des Cotoin-di-p-toluolsulfo-esters.*

2,91 g Di-ester wurden in 300 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 52,7 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge (1 Mol.) 2 Tage lang auf 60° erwärmt. Hierauf wurde die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Äther-Chloroform extrahiert. Den mit Bicarbonat gewaschenen Auszug schüttelten wir mit 1-proz. Natronlauge aus, und extrahierten den angesäuerten Natronlaugeauszug wiederum mit Äther-Chloroform. Diesen Extrakt brachten wir nach üblichem Waschen zur Trockene und krystallisierten den Rückstand aus Benzol unter Ligroinzusatz um. Das erhaltene Produkt (0,5 g) schmilzt bei 138° und ist mit dem bei der Veresterung des Cotoins entstehenden Cotoin-monotoluolsulfo-ester identisch.

*Hydrocotoin und Isohydrocotoin* (Formel X).

In eine mit 2 g Zinkchlorid versetzte absolut ätherische Lösung von 10 g Phloroglucin-dimethyläther und 10 g Benzonnitril wurde vier Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das über Nacht stehen gelassene Reaktionsprodukt nahm man in Wasser auf und verkokte die Lösung nach zweimaligem Ausschütteln mit Äther. Beim Abkühlen fiel die Substanz z. T. krystallin, z. T. als Öl aus. Letzteres wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus den heissen wässerigen Auszügen fiel nach dem Erkalten ein Produkt in kleinen gelben Nadeln aus. In ihm liegt ein Gemisch von Hydrocotoin und Isohydrocotoin vor (insgesamt 4 g). Die beiden Isomeren werden durch Verreiben mit wenig Benzol voneinander getrennt. Hierbei geht das Hydrocotoin in Lösung. Aus der benzolischen Lösung wurden nach Eindampfen und zweimaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 0,5 g Hydrocotoin gewonnen. Smp. 97°. Die Analyse ergibt einen Methoxygehalt von 24,6%. Ber. für Hydrocotoin: 24,02%. (4,98 mg Substanz ergaben 9,32 mg AgJ).

Der beim Verreiben mit Benzol ungelöst gebliebene Teil des Reaktionsproduktes — das Isohydrocotoin — wurde zweimal aus heissem Benzol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 177° und zeigt keine Eisen(III)-chloridreaktion. Ausbeute 2,4 g.

9,68 mg Subst. gaben 24,63 mg CO<sub>2</sub> und 4,63 mg H<sub>2</sub>O

5,8 mg Subst. gaben 10,66 mg AgJ (Methoxybest. nach der Methylimidmeth.)

C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 69,7	H 5,5	OCH <sub>3</sub> 24,01%
(258,1)	Gef. „ 69,4	„ 5,4	„ 24,25%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène II. Etude de la nitration**

par **P. Fergaro** et **C. Caffisch**.

(4. VII. 28.)

La difficulté d'obtenir l' $\alpha$ -chloronaphtalène, à l'état suffisamment pur, et avec un rendement satisfaisant, explique dans une certaine mesure l'abandon des premières recherches concernant sa substitution.

Aussi a-t-on essayé d'obtenir par voie indirecte ses produits substitués, par chloruration subséquente de naphtalènes déjà substitués. Résumons rapidement les principaux travaux concernant les dérivés nitrés:

L'A.-G. für Anilinfabrikation à Berlin<sup>1)</sup> chlore l' $\alpha$ -nitro-naphtalène à 40—60°, en présence de chlorure ferrique, et obtient les 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes. Les deux isomères sont séparés par cristallisation fractionnée dans du xylène, le dérivé 1,8 étant le moins soluble. Elle brevète ensuite<sup>2)</sup> une séparation de ces isomères par sulfonation avec de l'acide sulfurique 100%, à 80°, pendant 12 heures; seul le dérivé 1,8 est sulfoné. F. Pollak<sup>3)</sup> chlore un mélange de 1,5- et 1,8-dinitro-naphtalènes, avec ou sans chlorure ferrique, et à des températures croissantes. Bayer<sup>4)</sup> chlore l' $\alpha$ -nitro-naphtalène à 40—60° en présence de chlorure ferrique anhydre et obtient l' $\alpha$ -nitro-5,8-dichloronaphtalène.

O. Matter<sup>5)</sup> nitre les chlorures de naphtalène (produits d'addition entre le chlore et le naphtalène qui se forment à froid) à une température inférieure à 40°. Les nitrochlorures obtenus sont ensuite hydrolysés en présence de divers sels, dans l'autoclave ou à pression normale, et conduisent aux chloro-nitro-naphtalènes. Le D. R. P. 348069 précise qu'il faut opérer cette hydrolyse au sein d'un dissolvant neutre avec un courant d'ammoniac sec.

Kalle<sup>6)</sup> chlore en milieu aqueux les acides nitro-naphtalène- $\alpha$ -sulfoniques, à 90—100°, au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorate de sodium. Le groupe sulfonique est substitué par le chlore, les chloro-nitro-naphtalènes obtenus donnent, par réduction, des chloro-naphtylamines intéressantes pour de nouveaux colorants.

Ces méthodes indirectes ne semblent cependant pas avoir conduit aux résultats espérés, les rendements sont souvent médiocres. Consulter à ce sujet l'article de Friedländer, Karamessinis et Schenk<sup>7)</sup>.

Les données de la littérature sur la nitration directe du chloro-naphtalène ne sont, elles, ni abondantes, ni précises, et se trouvent souvent même contradictoires. Aucun travail d'ordre systématique n'a été publié sur cette question.

L'obtention de l' $\alpha$ -chloronaphtalène ayant fait l'objet d'une mise au point dans nos laboratoires, en collaboration avec MM. Wunenburger<sup>8)</sup> et Fehlmann<sup>9)</sup>, et les résultats de ces recherches, de la dernière surtout, ayant été très encourageants, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de la substitution de cet  $\alpha$ -chloronaphtalène et de voir jusqu'à quel point les dérivés obtenus sont susceptibles de présenter un intérêt technique, en ce qui concerne la mobilité de leur halogène notamment.

Le présent travail est consacré à la nitration, plus particulièrement à la mononitration de l' $\alpha$ -chloronaphtalène.

Les premières recherches sur cette nitration sont dues à Faust et Saame et datent de 1871<sup>10)</sup>. Ces auteurs, en coulant dans l' $\alpha$ -chloro-

1) D. R. P. 99758.

2) D. R. P. 103980.

3) D. R. P. 134306.

4) D. R. P. 293318.

5) D. R. P. 317755.

6) D. R. P. 343147.

7) B. 55, 45 (1922).

8) Helv. 11, 416 (1928).

9) Ce travail ne sera publié que plus tard.

10) A. 160, 65 (1871).

naphtalène de l'acide nitrique fumant, ont obtenu deux dérivés dinitrés fondant à 180° et 104—106°.

*Atterberg*<sup>1)</sup> obtient les mêmes résultats avec de l'acide fumant ou en présence d'acide nitrique de densité 1,4, mais en opérant à chaud. A froid, par contre, avec le même acide, on ne constaterait qu'une mononitration en position 4. Le dérivé chloronitro 1,4 peut être isolé par recristallisation dans de l'alcool.

Dans le D. R. P. 120585 de *Griesheim* l' $\alpha$ -chloronaphtalène est nitré à 35°, avec de l'acide nitrique de densité 1,4 et conduit aux trois isomères 1,4, 1,5, et 1,8. La seule donnée sur leurs proportions est l'indication qu'il ne se forme que très peu du dérivé 1,8-chloro-nitro-naphtalène.

*Ullmann* et *Consonno*<sup>2)</sup> ont repris la nitration d'après le brevet de *Griesheim* et en ont confirmé les résultats. En nitrant plus énergiquement l' $\alpha$ -chloronaphtalène, ils ont obtenu, par contre, un mélange de deux isomères dinitrés, l'un en 4,8 (P. F. 138°), l'autre en 4,5 (P. F. 180°), fait ne concordant pas avec les indications de *Faust* et *Saame* et *Atterberg*. Ces auteurs décrivent également la préparation de l' $\alpha$ -chloro-4,8-dinitronaphtalène par nitration du 1,8-chloronitro-, obtenu lui, d'après le D. R. P. 99758 qui, ainsi que nous l'avons vu, chlore l' $\alpha$ -nitronaphtalène.

Mentionnons encore une étude de *Phyllis V. Mc. Kie*<sup>3)</sup> sur l'influence du nitrate de mercure dans diverses nitrations.

Si l'on paraît d'accord sur la nature des isomères obtenus lors de la nitration du chloronaphtalène, on ne trouve, ainsi que nous venons de le constater, que des indications très fragmentaires sur leurs proportions relatives. Des données exactes, concernant soit les facteurs intervenant dans cette nitration, soit l'influence de ces facteurs sur la proportion des isomères, font défaut.

Nous indiquerons la littérature concernant les isomères chloronitrés, leur mode de séparation, les méthodes indirectes d'obtention, dans les chapitres consacrés à l'analyse des produits de la nitration et à la préparation des divers dérivés.

L' $\alpha$ -chloronaphtalène dont nous nous sommes servi a été rectifié à 12 mm., au moyen d'une colonne à distiller, entre 118 et 125°. Le produit obtenu est incolore, son titre en chlore, déterminé par la méthode à la chaux de *Liebig*, est théorique, son indice de réfraction ( $N_D^{20,4} = 1,6330$ ) est conforme à celui de l' $\alpha$ -chloronaphtalène puriss. de la maison *Kahlbaum*.

<sup>1)</sup> B. 9, 927 (1876).

<sup>2)</sup> B. 35, 2802 (1902).

<sup>3)</sup> Soc. 1927, 962.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I) SÉPARATION DES ISOMÈRES.

La nitration de l' $\alpha$ -chloronaphtalène, dans les conditions que nous allons indiquer, conduit au mélange des trois isomères mononitrés, 1,4 (P. de f. 85°), 1,5 (P. de f. 111°) et 1,8 (P. de f. 94°), ainsi que l'indique la littérature et que nous l'avons constaté.

Couler goutte à goutte 1 molécule d'acide nitrique de densité 1,4 (plus 1 % d'excès) et 2 molécules d'acide sulfurique concentré dans 1 molécule d' $\alpha$ -chloronaphtalène maintenu à 0°. Il faut remuer énergiquement afin d'éviter, vers la fin de la réaction surtout, que l'agitateur ne s'immobilise. La coulée du mélange des acides dure 1 heure et demie, on laisse ensuite la température s'élever et chauffe finalement à 30—35°, pendant 6 heures. Le produit de la réaction est de couleur orangée, son point de fusion est de 30—35°.

Les corps nitrés sont traités plusieurs fois par de l'eau chaude et finalement neutralisés par du bicarbonate de sodium. La masse est alors filtrée et séchée à 80°.

Il s'agissait de séparer dans ce mélange les divers isomères nitrés.

Nous avons essayé les méthodes physico-chimiques suivantes<sup>1)</sup>:

a) Les solubilités.

Nous avons essayé toute une série de solvants organiques, mais les différences de solubilité des divers isomères sont beaucoup trop peu marquées pour conduire à un résultat.

b) Recristallisations.

En recristallisant le produit nitré cinq à dix fois dans un dissolvant tel que l'alcool éthylique ou méthylique, le benzène ou le xylène, il n'est possible d'isoler qu'une petite quantité de 1,4-chloro-nitro-naphtalène, sous forme de petites aiguilles, très fines, presque incolores et de point de fusion correct de 85°.

c) Distillation fractionnée.

A pression ordinaire on constate une décomposition progressive des dérivés nitrés, nous avons donc opéré à la pression réduite de 12 mm. Les résultats ne permettent pas non plus de retenir ce procédé.

d) Distillation à la vapeur.

Que l'on opère avec de la vapeur ordinaire, ou de la vapeur surchauffée, on ne peut entraîner qu'un mélange d'isomères. Signalons que l' $\alpha$ -chloronaphtalène est facilement distillé à la vapeur.

Les différentes méthodes de séparation des isomères par voie physico-chimique s'étant révélées inefficaces, il nous restait à tenter les méthodes purement chimiques, par substitution fractionnée des isomères, basées notamment sur la différence de mobilité de l'halogène.

---

<sup>1)</sup> Pour les détails d'ordre expérimental se référer à la thèse de M. *Caflisch*, Genève 1928.

*Séparation du 1,4-chloro-nitro-naphtalène par amination.*

La *Griesheim Electron* la première, en cherchant à séparer les isomères obtenus par nitration de l' $\alpha$ -chloronaphtalène, a été amenée à constater la mobilité particulière du chlore du dérivé 1,4-chloronitré.

Mais la labilité de l'halogène dans d'autres dérivés naphtaléniques avait déjà été signalée dans des recherches antérieures. C'est ainsi que *Labhardt*<sup>1)</sup> décrit une amination du trinitro-bromo-naphtalène; le brome y est facilement substitué par un groupe amine en présence d'ammoniaque à chaud. *Allen*<sup>2)</sup> a aminé un dinitro-dichloro-naphtalène, mais ici seul l'un des chlores est substitué. *Merz et Weith*<sup>3)</sup> d'une part, *Cleve*<sup>4)</sup> d'autre part, ont observé le même phénomène sur des dérivés pentasubstitués. Ces études ont été reprises dernièrement par *Van der Kam*<sup>5)</sup> et *H. W. Talen*<sup>6)</sup>, en vue d'une comparaison avec les dérivés similaires benzéniques. La mobilité de l'halogène dans les dérivés de l' $\alpha$ -chloronaphtalène a fait l'objet de recherches et d'applications techniques. Voir notamment à ce sujet les brevets de *Oehler* (1893) et *Rudolph* (1898).

Nous signalions plus haut que la *Griesheim Electron*, étudiant la séparation des isomères chloro-nitro-naphtalènes, avait constaté la mobilité particulière de l'halogène du dérivé 1,4, ce dernier, par contre, étant beaucoup plus stable dans les dérivés 1,5 et 1,8. Dans le D. R. P. 117731 cette Société décrit un procédé de substitution du chlore par les radicaux OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Le D. R. P. 117006 revendique l'amination du 1,4-chloro-nitro-naphtalène en nitro-naphtylamine au moyen d'une solution alcoolique d'ammoniaque à 8%, à chaud et sous pression. Le D. R. P. 120585 préconise une solution aqueuse d'ammoniaque et d'alcool, également dans l'autoclave.

Tout récemment, *Matter* est arrivé à la conclusion qu'il y avait avantage à opérer cette amination au moyen d'une solution glycolique d'ammoniaque à 10% (D. R. P. 375793).

Des essais préliminaires nous ont rapidement montré que ce procédé d'amination, dans lequel seul le dérivé 1,4 intervient, était de beaucoup le plus susceptible de nous conduire à la séparation désirée.

Nous avons donc repris l'étude des conditions de l'amination, selon les divers brevets cités, et avec un chloro-nitro-naphtalène pur préparé à cet effet (voir plus loin). Nous résumons les résultats dans les tableaux suivants:

<sup>1)</sup> B. 12, 680 (1879).

<sup>2)</sup> Bl. [2] 36, 434 (1881).

<sup>3)</sup> B. 15, 27 (1882).

<sup>4)</sup> B. 23, 957 (1890).

<sup>5)</sup> R. 45, 564 (1926)

<sup>6)</sup> R. 47, 229 et 346 (1928).

D. R. P. 117006.

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Solution alcoolique d'ammoniaque à 8%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	50 cm <sup>3</sup>	170°	18 atm.	8 h.

Rendement 30% en amine.

D. R. P. 120585.

Si l'on prend soin d'augmenter la quantité d'alcool indiquée par le brevet, on réussit à éliminer les produits résineux qui se forment toujours sous l'effet de la pression.

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Ammoniaque à 33%	Alcool 92%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	30 cm <sup>3</sup>	90 cm <sup>3</sup>	170—175°	20 atm.	8 h.

Rendement 75,2% en amine.

D. R. P. 375793.

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Solution glycolique d'ammoniaque à 10%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	130 gr.	140—150°	17 atm.	8 h.

Rendement 87% en amine.

Ayant constaté que le rendement de la substitution est fonction de la concentration de l'ammoniaque, nous avons opéré dans les conditions suivantes:

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Ammoniaque à 33%	Solution alcoolique d'ammoniaque à 8%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	30 cm <sup>3</sup>	90 cm <sup>3</sup>	170°	25 atm.	8 h.

Rendement 80% en amine.

Nous avons finalement adopté l'amination au moyen d'une solution glycolique d'ammoniaque à 10%.

Restait à vérifier que, dans les conditions réalisées, l'amination ne se portait bien que sur le dérivé 1,4. Nous avons, à cet effet, soumis à une amination semblable un mélange en parties égales de 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes purs, préparés spécialement, ainsi que nous le décrirons plus loin.

Nous n'avons pas pu constater la formation d'amine.

La température de 160° est optima pour cette réaction au delà les rendements n'augmentent plus et l'on constate un commencement de résinification.

*Séparation des 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes.*

Après amination, ces deux isomères demeurant inaltérés, il fallait trouver un procédé pour les séparer.

L'A. G. F. A. décrit dans le D. R. P. 99758 un procédé de préparation de ces deux isomères par chloruration de l' $\alpha$ -nitronaphtalène et les sépare par cristallisation fractionnée à 15°, ou par recristallisation dans de l'alcool ou du xylène, le dérivé 1,8 y étant moins soluble. Dans un brevet ultérieur (D. R. P. 103980), les deux isomères sont séparés par sulfonation, le dérivé 1,8 seul étant sulfoné. On opère en présence de monohydrate, à 95°, pendant 12 heures. Ce procédé se montre bien préférable aux précédents. Voici les résultats obtenus sur les trois isomères purs :

Chloro-nitro-naphtalènes	1,4	1,5	1,8
Rendement de la sulfonation	21,8%	0,0%	82,3%

Le dérivé 1,8 n'est donc pas sulfoné totalement, mais on n'a pas avantage à opérer à température plus élevée, l'isomère 1,5 commençant alors à se sulfoner.

Quant au dérivé 1,4 il est partiellement sulfoné. A plus basse température la réaction est beaucoup plus lente et la sulfonation partielle du 1,4 subsiste, de sorte que l'on n'a pas avantage non plus à abaisser la température.

Nous avons préparé les sulfochlorures des dérivés sulfonés des 1,4- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes. Le mélange de ces sulfochlorures présente un fort abaissement des points de fusion, ce qui confirme la présence de deux composés différents.

On détermine dans un mélange des 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes les proportions des isomères, soit par pesée du résidu non sulfoné, soit par précipitation de l'acide sulfonique par le chlorure de potassium. La solubilité du 1,8-chloro-nitro-naphtalène sulfoné dans une solution aqueuse de chlorure de potassium, contenant 200 gr. du sel dans un litre, est, à température ordinaire, de 4,600 gr.

*Méthode d'analyse.*

En tenant compte de ce qui précède, voici le mode de travail que nous avons adopté : amination du dérivé 1,4, et sulfonation du dérivé 1,8.

A la suite de nombreuses mises au point, nous nous sommes arrêté aux conditions opératoires suivantes :

Le produit brut de nitration de  $\frac{1}{4}$  de molécule d' $\alpha$ -chloronaphtalène, lavé à l'eau chaude, neutralisé au bicarbonate et bien essoré, est introduit



dans un autoclave rotatif en acier (accessoires en acier) avec 730 gr. d'une solution glycolique d'ammoniaque à 10%. La température est portée pendant 8 heures à 150—160°, ce qui correspond à une pression de 20—25 atm. Le produit de réaction, presque entièrement dissous, est versé dans un becher de deux litres et précipité par adjonction d'eau. Pour éviter la formation d'une émulsion difficile à filtrer, il faut n'introduire d'abord que 300—400 cm<sup>3</sup> d'eau, en agitant fortement, puis, après dix minutes seulement, les 600—700 cm<sup>3</sup> encore nécessaires pour achever la précipitation. Essorer et sécher le précipité à 80°.

Par une extraction au tétrachlorure de carbone on élimine alors l'amine formée insoluble, des dérivés chloronitrés solubles. 10 gr. du produit sec sont extraits pendant 3 heures à l'ébullition au reflux, par 200 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. L'amine est alors filtrée, séchée et pesée; l'amination ne se portant que sur le dérivé 1,4, et avec un rendement de 87%, on en déduit la proportion du 1,4-chloro-nitro-naphtalène.

On peut doser l'amine par diazotation, mais il faut opérer ici vers 30° (voir plus loin); elle est obtenue très pure, son point de fusion est de 188° (théor. 191°).

Son dérivé acétylé est facilement préparé en la chauffant quelques heures au bain-marie avec de l'acide acétique glacial et de l'anhydride acétique. Le produit brut obtenu a un point de fusion correct de 190°. Il se révèle identique au produit pur, préparé par voie différente, et décrit dans le chapitre consacré à la préparation des isomères.

Le résidu des dérivés chloronitrés, obtenu par évaporation de la solution de tétrachlorure de carbone, est soumis à la sulfonation, dans un petit ballon muni d'un agitateur rapide. Opérer avec 30 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique monohydraté, et à 95° (bain-marie bouillant). Après 3 heures la réaction est achevée (une prolongation n'améliore pas les résultats). Le produit de réaction est coulé en mince filet dans un mélange d'eau et de glace, on filtre le résidu insoluble et le lave à l'eau chaude, puis le sèche à 70°.

Ce dérivé insoluble est constitué par le dérivé 1,5, plus 17 à 18% du dérivé 1,8 non sulfoné, plus 79% du dérivé 1,4 restant, et correspondant à 10% de l'isomère initial.

La solution des corps sulfonés est portée à 750 cm<sup>3</sup> et précipitée avec 200 gr. de chlorure de potassium. Filtrer, essorer et sécher à 70° les acides sulfoniques. On peut les peser à titre de contrôle. Ils contiennent 82—83% du dérivé 1,8, et 22% du dérivé 1,4 restant, soit environ 3% de l'isomère initial.

Signalons la très faible solubilité de l'amine dans le tétrachlorure de carbone (0,1543 gr. dans 200 cm<sup>3</sup> du dissolvant), cette amine est sulfonée, mais la quantité en est négligeable.

*Contrôle de l'analyse.*

Afin de vérifier encore l'exactitude de la méthode adoptée, et en plus de la vérification de chacune des phases sur les isomères purs, que nous venons d'indiquer au cours de l'établissement de la méthode, nous avons effectué une analyse complète sur un mélange exactement connu des trois isomères purs, et correspondant aux proportions moyennes données par la nitration :

Chloro-nitro-naphtalènes	1,4	1,5	1,8
Mélange . . . . .	52,0%	8,0%	40,0%
Proportions trouvées .	51,1%	7,5%	41,4%

Les résultats sont donc tout à fait satisfaisants et se trouvent confirmés.

II. PRÉPARATION DES ISOMÈRES PURS.

La préparation des trois isomères chloro-nitro-naphtalènes, par une autre voie que la nitration du chloronaphtalène, était nécessaire en vue de l'identification des produits obtenus et pour le contrôle du mode d'analyse choisi.

Nous avons fait appel pour cela aux méthodes décrites dans la littérature, mais encore fallait-il faire un choix, et surtout préciser des données en général fort confuses, ce qui a nécessité toute une nouvelle étude.

*Préparation du 1,4-chloro-nitro-naphtalène.*

La seule voie pour préparer le 1,4-chloro-nitro-naphtalène, en dehors de la nitration de l' $\alpha$ -chloronaphtalène, est la transformation par *Sandmeyer* de la 1,4-nitro-naphtylamine<sup>1)</sup>. Cette dernière peut être obtenue de diverses façons. Nous n'avons retenu que deux méthodes :

La première, par nitration du dérivé oxalique de l' $\alpha$ -naphtylamine et saponification<sup>2)</sup>.

La seconde, par nitration et saponification analogues du dérivé acétylé<sup>3)</sup>.

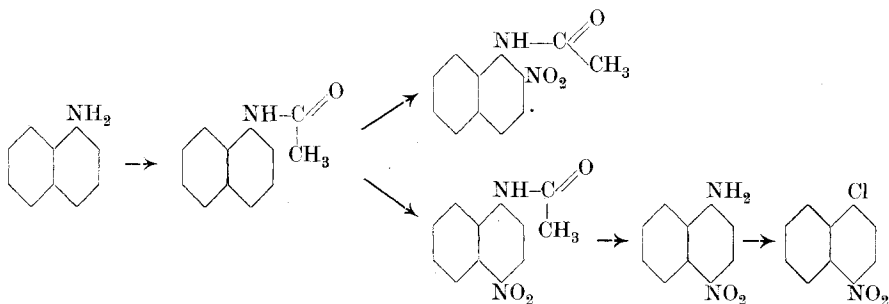
La méthode oxalique est délicate, l'obtention du dérivé oxalique se révèle difficile. Nous avons finalement adopté celle par le dérivé

<sup>1)</sup> *Franzen, Helvert, B. 53, 319 (1920).*

<sup>2)</sup> *Lange, B. 28, 1839 (1895), et D. R. P. 57491 et 58227.*

<sup>3)</sup> *Liebermann, Dittler, B. 6, 945 (1873); B. 7, 240 (1874); A. 183, 225 (1876); et Lellmann, Rémy, B. 19, 796 (1886).*

acétylé, mais ici aussi les données de la littérature sont peu précises et nous avons dû reprendre systématiquement les différentes phases de la préparation.



*Acétyl- $\alpha$ -naphthylamine.*

200 gr. d' $\alpha$ -naphthylamine sont dissous à chaud dans 1100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 50%<sup>1)</sup>. Refroidir et ajouter 250 gr. d'anhydride acétique. Après quelques minutes la réaction est achevée. Filtrer et laver plusieurs fois le produit de la réaction à l'eau bouillante. On obtient 250 gr. du dérivé acétylé, fondant à 158—159°, soit un rendement de 96%.

*Nitro-acétyl- $\alpha$ -naphthylamine.*

Cette nitration donne aussi, à côté du dérivé en 4, un dérivé en position 2.

Dans un appareil à agitateur rapide, introduire 200 gr. d'acétyl- $\alpha$ -naphthylamine et 600 gr. d'acide acétique glacial<sup>2)</sup>; remuer pendant une heure afin d'obtenir une émulsion homogène. Couler ensuite goutte à goutte, en maintenant la température à 10°, un mélange de 90 gr. d'acide nitrique (d = 1,40) et 80 gr. d'acide acétique glacial. L'introduction des acides achevée, agiter encore pendant 6 heures. Laisser reposer une nuit, filtrer et bien laver à l'eau chaude. Le corps nitré obtenu est de couleur jaune clair et fond à 165°.

*1,4-nitro-naphthylamine.*

On peut soumettre à la saponification le produit brut de la réaction en opérant avec une solution alcoolique de potasse. Seul le dérivé nitré en position 4 est saponifié et précipite. La nitro-naphthylamine est, en effet, peu soluble à froid. Il faut trouver la concentration nécessaire d'alcool pour permettre cette précipitation tout en laissant le dérivé acétylé, nitré en 2, en solution. A la suite de divers essais nous avons adopté les conditions de travail suivantes:

200 gr. du produit de la nitration sont dissous dans 3200 cm<sup>3</sup> d'alcool. Ajouter ensuite 40 gr. de potasse en solution aqueuse concentrée

<sup>1)</sup> B. 33, 418 (1900).

<sup>2)</sup> B. 19, 797 (1886).

et porter à l'ébullition, dans un ballon à reflux, pendant 12 heures. Laisser refroidir, après deux jours filtrer le produit qui s'est déposé et qui consiste en 1,4-nitro-naphtylamine de point de fusion correct (191°). Son dérivé acétylé a également un point de fusion théorique (190°). Rendement 80 gr.

#### *Diazotation.*

Nous avons déjà étudié la diazotation en vue du dosage du produit de l'amination pratiquée dans la méthode d'analyse de nos isomères chloronitrés. Elle est difficile du fait des propriétés particulières, faiblement basiques, de cette nitramine. La nitronaphtylamine n'est soluble que dans un grand excès d'acide sulfurique à 20%, ou chlorhydrique à 12%, et à chaud. A froid, la base précipite à nouveau, et sous une forme insuffisamment fine pour réagir avec le nitrite. Par contre, une solution chaude de l'amine dans de l'acide acétique glacial, ou de l'alcool, coulée en mince filet dans un mélange d'eau et de glace, fortement agité, donne un précipité diazotable. La réaction est cependant très lente et dure 6 heures. Nous avons observé, en élevant progressivement la température de la diazotation, une accélération marquée de la réaction. Le sel de diazonium est ici particulièrement stable, puisque ce n'est que vers 40° qu'il commence à se décomposer. Opérer comme suit:

Dissoudre à chaud 50 gr. de nitramine dans 500 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, verser la solution dans deux litres d'eau en agitant fortement. Introduire alors 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, porter la température à 30°, et diazoter avec une solution aqueuse de nitrite de sodium à 20%, en quantité voulue. La réaction est achevée en une heure; filtrer le diazoïque insoluble.

#### *Sandmeyer.*

250 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et 120 gr. de sel (NaCl) dissous dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau sont portés à l'ébullition. Ajouter à la solution bouillante 1 litre d'acide chlorhydrique à 35% et 130 gr. de tournure de cuivre. Chauffer une heure à l'ébullition pour effectuer la réduction. Ajouter encore de l'acide chlorhydrique à 35% jusqu'à poids total de 2036 gr., la liqueur contient alors 10% de chlorure cuivreux.

La réaction sur le dérivé diazoïque se fait déjà à froid, il suffit de l'introduire dans 600 gr. de la solution de chlorure cuivreux à 10%. Le produit de la réaction, filtré, est recristallisé trois fois dans de l'alcool; on obtient le 1,4-chloro-nitro-naphtalène pur, ayant un point de fusion correct de 85.° Rendement 20 gr.

#### *Préparation du 1,5-chloro-nitro-naphtalène.*

Afin d'obtenir cet isomère pur, nous l'avons également préparé à partir de la nitro-naphtylamine correspondante, et cette dernière à

partir du 1,5-dinitro-naphtalène par réduction au sulfure d'ammonium d'un seul des groupes nitrés<sup>1)</sup>.

Mélanger dans un „Erlenmeyer“ 1 molécule de 1,5-dinitro-naphtalène, 100 cm<sup>3</sup> d'une solution ammoniacale concentrée et 600 cm<sup>3</sup> d'alcool ordinaire. Bien refroidir au moyen de glace et faire barboter un courant d'hydrogène sulfuré. Veiller soigneusement à ce que l'opération se fasse en-dessous de 10°, une élévation de température étant nuisible et favorisant la réduction totale. La réaction est achevée lorsque 119 gr. d'hydrogène sulfuré ont été absorbés. Le produit de la réaction est constitué de deux corps différents: la nitramine, très soluble dans l'alcool, de couleur rouge foncé, et une substance grisâtre, peu soluble, probablement un produit intermédiaire de réduction. Pour isoler l'amine, ajouter encore 300 cm<sup>3</sup> d'alcool et faire bouillir au reflux une heure. Filtrer à chaud et précipiter l'amine du filtrat par addition d'eau. On la filtre et recristallise dans de l'alcool. Le rendement est de 100 gr. et le point de fusion de 118—119°.

Le dérivé acétylé est facilement obtenu à 90—95°, au moyen d'anhydride acétique, il a un point de fusion correct de 220°. La 1,5-nitronaphtylamine a des propriétés très semblables à celles de l'isomère 1,4 que nous venons de voir; elle est également peu soluble dans les acides dilués tels que les acides sulfurique ou chlorhydrique, mieux dans l'alcool ou l'acide acétique glacial. Nous avons donc opéré selon le même procédé pour la diazotation, mais ici le sel de diazonium est moins stable, la température optima est de 10°.

Dissoudre 100 gr. de la nitramine dans 800 cm<sup>3</sup> d'alcool ordinaire à 92°. La solution est coulée en mince filet, en agitant fortement, dans 2 litres d'eau, on réalise une précipitation très fine qui permet la diazotation. La réaction est conduite comme précédemment et dure une heure. Filtrer le diazoïque et l'introduire directement dans 500 cm<sup>3</sup> de la solution de chlorure cuivreux à 10%. La substitution se faisant déjà à froid, le produit chloronitré se dépose immédiatement sous forme d'une substance brun clair. Filtrer et recristalliser trois fois dans de l'alcool. Rendement 32 gr., point de fusion 111°.

#### *Préparation du 1,8-chloro-nitro-naphtalène.*

Après quelques essais d'orientation, nous avons adopté le procédé qui consiste à chlorer l' $\alpha$ -nitronaphtalène et qui conduit au dérivé 1,8 principalement, à côté d'un peu de 1,5<sup>2)</sup>.

Mais la chloruration n'est pas suffisante lorsqu'on se conforme aux conditions décrites dans la littérature. Il faut opérer comme suit: Mélanger intimement 500 gr. de nitronaphtalène et 10 gr. de chlorure ferrique; dans la masse fondue, fortement agitée, introduire alors le

<sup>1)</sup> *Beilstein, Kuhlberg, A. 169, 87 (1873), et B. 4, 479 (1871).*

<sup>2)</sup> *D. R. P. 99758 et Ullmann et Consonno, B. 35, 2808 (1902).*

chlore, maintenir la température de réaction à 55°. La chloruration est achevée lorsque l'augmentation de poids atteint 143 gr.

Le produit brut est alors directement soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau, en vue d'éliminer le nitronaphtalène non transformé, seul entraîné, on n'en retrouve guère que 25 gr.

Le résidu de distillation, abandonné plusieurs jours à une température de 15°, donne une précipitation du dérivé chloronitré 1,8, que l'on filtre. Le produit brut fond à 84—86°, rendement 150 gr.

On le recristallise une fois dans de l'alcool et obtient le 1,8-chloro-nitro-naphtalène pur, ayant un point de fusion correct de 94°.

### III. NITRATIONS.

#### 1. Influence de la température, le mélange sulfonitrique est coulé.

Des essais préliminaires d'orientation nous ayant donné de bons résultats pour les proportions suivantes: 1 mol. d'*α*-chloronaphtalène, 1 mol. (+1% d'excès) d'acide nitrique ( $d = 1,4$ ), et 2 mol. d'acide sulfurique concentré, nous les avons adopté comme base de nos essais. Soulignons que la nitration est quantitative.

Pratiquement, nous opérions sur  $\frac{1}{4}$  de molécule. La coulée du mélange des acides est toujours effectuée entre 0° et 5°, et dure une heure et demie environ. La coulée achevée, nous avons étudié systématiquement l'influence de l'élévation de la température sur les proportions des trois isomères obtenus, cette température étant maintenue 6 à 7 heures.

Les résultats des différents essais sont rapportés dans le tableau suivant:

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
1	0-5°	47,0%	18,5%	34,5%
2	22°	52,0%	11,4%	36,6%
3	35°	53,4%	10,1%	36,5%
4	62°	54,4%	9,2%	36,3%
5	85°	61,8%	1,6%	36,5%
6	95°	63,5%	0,0%	36,5%

L'examen des résultats nous montre que l'élévation de la température favorise la nitration en position 4, qu'au contraire elle est gênée en position 5, on arrive même vers 90° à éliminer cette substitution. La substitution en 8 est sensiblement constante.

A 90° nous avons pu isoler, en très faible quantité, un dérivé dinitré, fondant à 180° et correspondant au dinitro 4,5 décrit dans la littérature. Ce dérivé est aminé au même titre que le 1,4-chloro-nitro-naphtalène et force, de ce fait, légèrement les résultats de ce dernier.

Mais, pratiquement, on peut considérer qu'à 90° il se forme 60% de dérivé 1,4-chloronitro.

Signalons qu'à 115° la dinitration est plus forte, mais que l'on atteint la limite possible de température, l'oxydation des produits commençant, et ceci même en présence de nitrate de mercure qui, du reste, est ici sans influence sur la réaction<sup>1)</sup>.

*2. Influence de la température, le chloronaphtalène est coulé.*

La coulée de l' $\alpha$ -chloronaphtalène dans le mélange des acides est faite également entre 0° et 5°; la température est ensuite élevée dans les mêmes conditions que précédemment.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
7	23°	53,3%	16,1%	30,6%
8	60°	53,6%	3,0%	43,4%
9	91°	53,8%	0,0%	46,2%

Le rendement en 1,4-chloro-nitro-naphtalène demeure constant, celui en 1,5 diminue fortement pour s'annuler également à 90°, celui en 1,8 croît notablement, à l'encontre de ce que nous avons constaté dans la série 1.

*3. L'acide nitrique est coulé.*

Couler l'acide nitrique dans le mélange chloronaphtalène-acide sulfurique, en maintenant la température entre 0° et 5°, et achever à la température indiquée.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
10	22°	42,9%	19,1%	38,0%
11	78°	41,5%	21,5%	37,0%

Les proportions des isomères sont ici indépendantes de la température. D'une façon générale le dérivé 1,5 est en plus forte, le 1,4 en plus faible proportion que dans les précédentes séries.

*4. L'acide sulfurique est coulé.*

Couler l'acide sulfurique dans le mélange chloronaphtalène-acide nitrique, entre 0 et 5°, puis faire varier la température.

<sup>1)</sup> Voir McKie, Soc. 1927, 962.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
12	22°	52,9%	0,0%	47,1%
13	78°	53,0%	0,0%	47,0%

Le fait remarquable est l'élimination du dérivé 1,5, quelles que soient les températures. Les proportions des autres isomères sont constantes.

On remarque que lorsque l'on coule l'un des acides dans le mélange de l'autre avec le chloronaphtalène, l'élévation de la température demeure sans influence.

#### 5. Nitrations à température constante.

Opérer dans les conditions de la série 1, mais dès le début de la coulée la température est maintenue constante, on ne refroidit plus à 0—5°. Des essais préliminaires nous ont montré que dès 55°, il se produit des oxydations lors de la coulée, c'est donc une température limite.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
1	5°	47,0%	18,5%	34,5%
14	22°	44,7%	8,0%	47,3%
15	52°	34,5%	0,3%	65,2%

On constate, avec l'élévation de la température, une diminution de la proportion des isomères 1,4 et 1,5 et une forte augmentation de celle du 1,8.

#### 6. Augmentation de la quantité d'acide sulfurique.

Le rapport moléculaire chloronaphtalène-acide nitrique restant constant, nous avons fait varier la quantité d'acide sulfurique. Les acides sont coulés dans le chloronaphtalène entre 0 et 5°, la réaction achevée par une agitation de 6 à 7 heures à température ordinaire.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes			Acide sulfurique
		1,4	1,5	1,8	
16	19°	53,0%	10,8%	37,2%	1 mol.
2	22°	52,0%	11,4%	36,6%	2 mol.
17	21°	37,0%	0,0%	63,0%	4 mol.
18	21°	104,0%	—	—	7 mol.
19	22°	136,8%	—	—	14 mol.

Si l'on compare les trois premiers résultats, on constate, en fonction de l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique, une di-



minution des proportions des isomères 1,4 et 1,5 surtout, et une augmentation marquée de celle du 1,8. Avec un plus grand excès d'acide (Nos. 18 et 19), on observe une sulfonation progressive. Une fraction du produit passe en solution et échappe probablement en partie à la nitration. De ce fait, l'acide nitrique se trouve alors être en excès par rapport au chloronaphtalène, il en résulte une dinitration partielle. Nous avons pu isoler le même produit dinitré déjà rencontré et fondant à 180°. Le dérivé dinitré, de même que le dérivé sulfoné ou nitrosulfoné formé, est susceptible d'amination. Notre mode d'analyse ne donne plus rien de précis dans ces conditions, et les chiffres trouvés pour le dérivé 1,4 s'expliquent d'eux-mêmes. Il reste, en effet, très peu de chloronitro-dérivés non aminés.

*7. Concentration de l'acide sulfurique.*

On opère dans les conditions de la première série, mais avec des acides de concentrations croissantes.

Nos	Temp.	Concentration de l'acide sulfurique	Chloro-nitro-naphtalènes		
			1,4	1,5	1,8
20	22°	60° Bé	56,5%	10,0%	34,0%
2	21°	66° Bé	52,0%	11,4%	36,6%
21	21°	Monohydrate	34,4%	10,3%	55,3%

On constate que le dérivé 1,4 diminue proportionnellement à l'augmentation de la concentration de l'acide, alors que le 1,8 augmente. La proportion du dérivé 1,5 est sensiblement constante.

Signalons qu'avec l'oléum, même de faible concentration, il se produit une sulfonation, déjà à température ordinaire, de même avec l'acide monohydrate, si on élève un peu la température.

*8. Concentration de l'acide nitrique.*

Conditions de la première série, mais avec des acides nitriques de concentrations croissantes.

Nos	Temp.	Concentration de l'acide nitrique	Chloro-nitro-naphtalènes		
			1,4	1,5	1,8
2	22°	Acide nitrique 1,4 . . .	52,0%	11,4%	36,6%
22	22°	Acide nitrique fumant .	46,4%	3,0%	50,6%
23	21°	Nitrate de sodium . . .	50,0%	9,0%	41,0%

La proportion des dérivés 1,4 et 1,5 diminue avec de l'acide nitrique fumant, celle du dérivé 1,8 augmente, mais moins qu'en présence de monohydrate (N° 21). A la température considérée nous n'avons pas constaté de dinitration. En opérant sur un mélange moléculaire de chloronaphtalène et de nitrate de sodium, par coulée d'acide sulfurique concentré, il ne se produit qu'une nitration partielle. En présence d'un

excès de nitrate (3 mol.), N° 23, la réaction est totale, mais les résultats ne sont que peu différents de ceux de l'essai 2 avec de l'acide nitrique. On ne constate pas, comme dans la série 4, l'élimination de l'isomère 1,5.

9. *En présence de dissolvants.*

Nous avons voulu voir l'influence, en opérant dans les conditions de la première série, et à température ordinaire, de la présence de dissolvants ou diluants sur cette nitration.

a) chloronaphtalène dissous dans du tétrachlorure de carbone:

La réaction semble normale, mais lors de l'amination dans l'autoclave il se produit une résinification abondante, rendant les produits inutilisables. Cet essai répété a conduit aux mêmes résultats.

b) chloronaphtalène dissous dans de l'acide acétique glacial:

Nos	Temp.	Dissolvant	Chloro-nitro-naphtalènes		
			1,4	1,5	1,8
24	22°	Acide acétique glacial	55,0%	1,2%	43,8%

La réaction se poursuit normalement, mais au point de vue de la proportion des isomères, la seule chose à noter est la faible quantité du dérivé 1,5. L'influence de diluants se montre donc très peu marquée.

CONCLUSIONS.

Si l'on considère l'ensemble des résultats obtenus, on distingue tout de suite une différence marquée, au point de vue des conditions de leur formation, entre les isomères 1,4 et 1,5 d'une part, et l'isomère 1,8 d'autre part.

Les dérivés 1,4- et 1,5-chloro-nitro-naphtalènes sont obtenus le plus abondamment lorsque l'on opère la nitration dans des conditions modérées: Température basse lors du mélange des réactifs, acides nitrique et sulfurique de concentrations ordinaires (1,4 et 66° Bé), acide sulfurique en faible excès seulement.

Pour le chlor-nitro-naphtalène 1,8, il faut, au contraire, des conditions de nitration plus énergiques: Opérer le mélange des réactifs relativement à chaud ou travailler avec des acides plus concentrés, acide nitrique fumant, ou sulfurique monohydrate, ou encore en présence d'un excès marqué d'acide sulfurique.

Les proportions des chloro-nitro-naphtalènes 1,4 et 1,5 sont, en outre, susceptibles d'être considérablement changées (celles du 1,8 beaucoup moins) par le mode de mise en œuvre de la nitration: l'ordre d'introduction des divers réactifs, le régime de la température après leur mélange.

C'est ici que se différencie le comportement des deux premiers isomères. Si l'on élève la température de la masse, après mélange des réactifs, la proportion du dérivé 1,4 croît beaucoup, celle du 1,5 diminue jusqu'à s'annuler.

La formation du dérivé 1,5 est particulièrement fonction de l'ordre de coulée des réactifs. En coulant l'acide nitrique dans le mélange de chloronaphtalène et d'acide sulfurique, sa proportion est maxima, et indépendante de la température; au contraire, en coulant l'acide sulfurique dans le mélange de chloronaphtalène et d'acide nitrique, à froid comme à chaud, il ne s'en forme pas. Cet isomère est le seul qui soit susceptible d'être éliminé, la nitration ne conduisant alors qu'au mélange des 1,4- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes.

Résumons les résultats des nitrations les plus caractéristiques:

Nos	Chloro-nitro-naphtalènes		
	1,4	1,5	1,8
5 et 6	61 à 63%	—	36 à 37%
15 et 17	34 à 35%	—	63 à 65%
12 et 13	53%	—	47%
10 et 11	42%	20%	38%

Dans les conditions moyennes (voir N° 2), on obtient 50 à 55% de 1,4-chloro-nitro-naphtalène, 10% de 1,5 et 35 à 40% de 1,8.

On peut donc, dans les limites des nitrations envisagées, faire varier la teneur des isomères dans les proportions suivantes:

1,4-chloro-nitro-naphtalène . . . .	34,4 à 63,5%
1,5-chloro-nitro-naphtalène . . . .	21,5 à 0,0%
1,8-chloro-nitro-naphtalène . . . .	30,6 à 65,2%

On conçoit, étant donné ces résultats, qu'il puisse y avoir des contradictions dans la littérature, suivant les conditions dans lesquelles les auteurs se sont placés.

Nous nous réservons de poursuivre ce travail, notamment d'étudier la polynitration de l' $\alpha$ -chloronaphtalène, et la nitration des acides chloro-sulfo-naphtalènes, obtenus en collaboration avec M. G. Bolliger (thèse, Genève 1928).

Il nous reste à voir l'intérêt des dérivés obtenus, notamment au point de vue de la mobilité de leur halogène. Nous pouvons déjà confirmer qu'en outre du 1,4-chloro-nitro-naphtalène, le 1,4,5-chloro-dinitro-naphtalène a son chlore mobile, ainsi que les dérivés sulfonés du 1,8-chloro-nitro-naphtalène.

Cette nitration de l' $\alpha$ -chloronaphtalène s'est révélée intéressante par les possibilités qu'elle présente d'orienter la substitution soit vers le dérivé 1,4, soit vers le dérivé 1,8, voire même d'éliminer complètement l'isomère 1,5. La réaction est, en outre, facile et quantitative, et ne demande ni précautions ni appareil particuliers.

Genève, Laboratoires de Chimie technique et théorique  
de l'Université.

## Complément à l'étude du phénomène de teinture de la soie à l'acétate

par V. Kartaschoff et G. Farine.

(10. VII. 28.)

Ce travail est une étude théorique du phénomène de teinture avec les colorants insolubles dans l'eau, phénomène bien connu et appliqué industriellement avec grand succès. Il va sans dire que dans ce cas il est impossible de tirer des conclusions du coefficient de partage colorant-fibre dans un milieu aqueux, car la solubilité du colorant en question est trop minime.

Ce chapitre délicat du phénomène de teinture n'a été qu'esquissé dans le travail de V. Kartaschoff<sup>1)</sup>. C'est ce problème que nous avons essayé de résoudre par une recherche et une étude plus approfondie des facteurs auxquels doit satisfaire le colorant pour posséder la faculté de teindre la soie à l'acétate de cellulose.

Depuis la publication du travail de V. Kartaschoff une série d'importants travaux et de brevets ont été publiés. Nous en donnerons ici un court aperçu.

Nous classerons les publications de la manière suivante:

- I. Teinture avec les colorants insolubles.
- II. Influence du groupe sur l'affinité.
- III. Méthodes spéciales et adjonctions au bain de teinture pour augmenter l'affinité du colorant.

### I. Teinture avec les colorants insolubles.

D'après Leitch<sup>2)</sup> on emploie à cet effet des bases nitrées, légèrement solubles dans l'eau comme 3,5-dinitro-p-toluidine, 2,6-dinitro-p-chloraniline, ou bien les dérivés azoïques de composition: nitroarylamine → amine → amine, la première composante pouvant être la p-nitraniline, l'o-nitraniline, la 2,4-dinitraniline, la 2,5-dinitro-*a*-naphtylamine, la composante intermédiaire formée par l'aniline, la m-toluidine, l'*a*-naphtylamine, etc., et à la fin de la chaîne la m-phénylène-diamine, la m-toluidine, etc. Mais ces colorants ne doivent pas contenir de groupe sulfonique<sup>3)</sup>. Les dérivés du pyrazolone, par leur excellente solidité à la lumière, sont employés avec succès pour obtenir les jaunes et les oranges, par exemple d'après Ciba<sup>4)</sup> on obtient un jaune solide en copulant l'aniline diazotée au 1-(2-chlor)-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

Dans la série des colorants dérivant de l'antraquinone de nouveaux produits ont pu être utilisés pour la teinture de la soie à l'acétate.

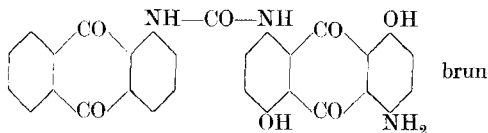
Ainsi d'après *British Dyestuffs Corp.*<sup>5)</sup> on emploie les uréthanes pour l'obtention des nuances brun et gris d'acier, uréthanes obtenus par exemple en condensant la di-amino-anthrarufine avec l'*a*-antraquinoyl-uréthane:

<sup>1)</sup> Helv. 9, 168 (1926).

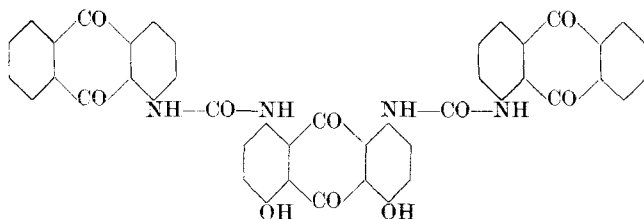
<sup>2)</sup> E. P. 261822, et *British Dyestuffs Corp.* E. P. 270428.

<sup>3)</sup> Burgess Ledward, E. P. 190313; I. G. Farbenindustrie, D. R. P. A. 1. 28045.

<sup>4)</sup> E. P. 256205. <sup>5)</sup> E. P. 248858.



A partir de la diamino-chryszazine et l' $\alpha$ -anthraquinoyl-uréthane on obtient un colorant de constitution suivante donnant un gris:<sup>1)</sup>



D'après *Scottish Dyes Ltd.*<sup>2)</sup> on obtient des colorants pour la soie à l'acétate en condensant les dérivés halogénés de l'antraquinone comme la 3-chloro-1-bromo-2-aminoantraquinone avec les amines comme l'aniline, la p-toluidine, etc. (la demande de brevet de la *I. G. Farbenindustrie*<sup>3)</sup> se rapproche beaucoup des brevets anglais<sup>4)</sup> et ne présente rien de neuf).

Enfin les produits suivants sont proposés pour la teinture:

*British Dyestuffs Corp.* les anthraquinoyl-iminoantrones<sup>5)</sup>

les anthraquinones-acridones<sup>6)</sup>.

*British Alizarine Co.* les anthrapyridones<sup>7)</sup>

les nitro-acridines<sup>8)</sup>.

*I. G. Farbenindustrie* les amino-benzanthrones, les acridones et leurs produits de substitution ainsi que les dérivés d'antraquinone contenant le groupe hydroxylamine<sup>9)</sup>.

Quoique compliquée la teinture par développement est employée surtout pour l'obtention des nuances foncées et des noirs. Dans ce but *Clavel*<sup>10)</sup> emploie la base du noir diphenyle et développe. Le brevet de la *Silver Springs Bleaching Co.*<sup>11)</sup> et celui de la *British Celanese Co.*<sup>12)</sup> sont analogues.

*Ciba*<sup>13)</sup> teint la soie avec les colorants monoazoïques contenant un groupe amine, diazote et copule avec les dérivés alcoylés ou aralcoylés de l' $\alpha$ -naphtylamine afin d'obtenir des nuances vertes, bleues violettes, noires. *I. G. Farbenindustrie*<sup>14)</sup> oxyde la soie contenant une arylamine (à comparer au travail de *V. Kartaschoff*<sup>15)</sup> qui obtient un brun par lente oxydation de la dianisidine) avec de l'eau oxygénée p. ex. en présence d'ammoniaque, ou bien teint la soie à chaud dans un bain contenant une amine diazotable, le nitrite et le produit à copuler et finit par développer le colorant, après traitement dans un bain acide<sup>16)</sup>.

1) Voir *Truttvin*, Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe 1920, p. 299.

2) E. P. 278417.

6) E. P. 268923.

3) D. R. P. A. F. 59387.

7) E. P. 263946.

4) E. P. 219349 et E. P. 211720.

8) E. P. 275752.

5) E. P. 257353.

9) D. R. P. A. B. 114442.

10) E. P. 194840, 204177, 204179 bleu et noir de dianisidine.

11) E. P. 258699.

13) E. P. 231455.

12) E. P. 256962.

14) U. S. P. 1615242.

15) *Helv.* 8, 941 (1925).

16) D. R. P. A. A. 43128 et A. 45332 ainsi que le *Pli Cacheté 2505; Pokorny*, *J. Soc. Dyers Colourists* 42, 347 (1926).



Or, ici nous constaterons une exception à cette règle. Au brevet de *H. Frank* de la *British Dyestuff Corp.*<sup>1)</sup> qui emploie les dérivés obtenus par la copulation de l'acide p-nitraniline-o-sulfonique diazoté, succède tout une série de brevets concernant les colorants contenant le groupe sulfonique et possédant de l'affinité pour la soie à l'acétate. D'après *Grasselli*<sup>2)</sup> on emploie les acides nitroaryl-azodiéthylaniline-m-sulfoniques, dans lesquels le noyau nitré ne doit pas être sulfoné. *Bayer*<sup>3)</sup> prépare les colorants azoïques dérivant de l'acide 2,6-dinitraniline-4-sulfonique.

*I. G. Farbenindustrie* emploie l'acide sulfanilique<sup>4)</sup>, par exemple:

Acide sulfanilique → phénol ← m-phénylendiamine (jaune); l'acide diphénylamino-monosulfonique<sup>5)</sup>; les acides 2,8-naphtylamino- ou 2,8-naphtol-sulfoniques<sup>6)</sup>, etc.

Les acides aminoanthraquinone-2-sulfoniques possèdent également de l'affinité pour l'acétate de cellulose<sup>7)</sup>.

En général, l'affinité de ces produits n'entre pas en ligne de compte pour une application industrielle, ils présentent néanmoins au point de vue théorique un grand intérêt.

*Hall*<sup>8)</sup> a cherché à élucider la fonction du groupe sulfonique, arsénique, antimonique et carboxylique. Les résultats obtenus démontrent que l'affinité pour la soie à l'acétate de cellulose du colorant contenant le groupe désigné augmente dans l'ordre suivant: sulfonique, arsénique, antimonique, carboxylique. Les colorants préparés par l'auteur ne possèdent pas d'importance technique, mais il ne serait pas impossible de préparer des produits de valeur industrielle.

*Kartaschoff* a démontré que le groupe sulfonique à l'état libre<sup>9)</sup> présente plus d'affinité que lorsqu'il a été salifié. La *British Dyestuffs Corp.* va plus loin<sup>10)</sup> et transforme le groupe sulfonique en groupe sulfaminique par traitement au pentachlorure de phosphore et à l'ammoniaque. Ainsi: 1-naphtol-3,8-disulfamide → diazoaniline permet d'obtenir un rouge-orange, etc.<sup>11)</sup>

### III. Adjonction au bain de teinture.

Il a été remarqué que l'addition de certains produits au bain de teinture ou un traitement préliminaire de la soie favorise et accélère la montée du colorant. Ainsi on emploie l'acétine, les éthers-sels et l'acide glycolique, les chlorhydrines, etc. pour gonfler la soie avant la teinture<sup>12)</sup>.

Par addition de produits dans le bain de teinture même on arrive à supprimer les traitements préalables. Dans ce but *Clavel* emploie<sup>13)</sup> les chlorures de magnésium, de zinc, d'étain, etc.; *B. A. S. F.*<sup>14)</sup> le crésylphosphate de sodium, etc.; *Geigy*<sup>15)</sup> les acides aromatiques sulfonés ou carboxylés; *Gillet fils*<sup>16)</sup>, *British Celanese*<sup>17)</sup> les acides sulfurico-noléiques; *Bayer*<sup>18)</sup>, *British Dyestuffs Corp.*<sup>19)</sup> les produits de condensation naphthaline

1) E. P. 226948.

3) D. R. P. 417176.

2) U. S. P. 1599748.

4) E. P. 258611.

5) D. R. P. 441325.

6) E. P. 245790; D. R. P. A. J. 27214; D. R. P. A. F. 57757, 57758, 58042.

7) D. R. P. 433236; *Meister, Lucius und Brüning*, Br. f. 291808.

8) *J. Textile Inst.* **17**, 104 (1926).

9) loc. cit. p. 165.

10) E. P. 257654.

11) *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 420017, 436818; acides sulfaminiques des aminoanthraquinones, D. R. P. 434980.

12) *Haller-Rupert*, *Leipzigs Monats.* **40**, 353, 399 (1925).

13) D. R. P. A. C. 32131.

15) E. P. 231897.

14) D. R. P. 415681.

16) E. P. 570254.

17) E. P. 227183.

18) E. P. 215373; D. R. P. 439004, 445979, 438323.

19) U. S. P. 1616103.

formaldéhyde sulfonés et neutralisés à l'ammoniaque, etc.; *I. G. Farbenindustrie*<sup>1)</sup> les acides naphténiqnes, le réactif de Twitchell, etc.; crésylate de sodium<sup>2)</sup>, résorcine pour impression<sup>3)</sup>).

Le „mordant pour la soie à l'acétate“ de la *I. G. Farbenindustrie*, qui n'est que du phénolate de sodium, a une excellente influence. Les rhodanates amélioreraient également la solidité au frottement pour les colorants basiques<sup>4)</sup>.

#### CONSIDERATIONS THEORIQUES.

Nous nous sommes spécialement proposé dans ce travail une étude systématique du pouvoir colorant des dérivés anthraquinoniques insolubles dans l'eau sur l'acétate de cellulose.

Chacun se souvient des travaux de *K. H. Meyer*<sup>5)</sup> et de *V. Kartaschoff*<sup>6)</sup> et des conclusions qu'ils tirent de leurs expériences de teinture. Ils considèrent le phénomène de teinture de la soie à l'acétate comme une solubilisation et le résultat comme une solution solide, non dans le sens que lui donne *van 't Hoff*, mais dans celui que nous entendons communément par ce terme.

*O. N. Witt*<sup>7)</sup> a été le premier à expliquer le phénomène de teinture comme une solution solide, car de nombreuses particularités (p. ex. le comportement de la soie teinte à la fuchsine vis-à-vis de l'alcool absolu) ont poussé l'auteur à se demander s'il n'existait pas à côté des deux théories de teinture alors en vogue (mécanique et chimique) une troisième, libre celle-ci de reproches justifiés.

Ceci est en effet le cas quand on considère le phénomène de teinture comme une solubilisation.

Récemment *Green, J. Baddiley* et *K. H. Meyer* sont venus appuyer par leurs travaux les conclusions de *Witt*.

a) *générales*: toute l'explication du phénomène reposant sur le problème de solubilité, il était intéressant de rechercher quelle idée *Witt* se faisait de la solubilité au moment où il émit sa théorie. Comment se représentait-il ce phénomène qui jusqu'à nos jours a retenu l'attention de nombreux physico-chimistes et qui dans sa complication est encore resté pour ainsi dire inexplicable?

Après avoir exposé sa théorie de la solution solide, *Witt* dit expressément (p. 373): „Il est naturellement nécessaire d'élargir le sens habituel de la solution (actions mutuelles entre corps solides et liquides) et d'admettre que dans certaines conditions un corps solide (colorant) peut être dissous par un autre corps solide (fibre)... D'abord j'attire l'attention sur le fait que l'explication du phénomène de solution est loin

1) U. S. P. 1610961.

2) D. R. P. 441327.

3) D. R. P. 438379, 389401, 433144.

4) *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 44901.

5) *Meliand's Textilberichte*, octobre 1925.

6) *Helv.* 8, 928 (1925); 9, 152 (1926).

7) *O. N. Witt*, *Chem. Technolog. der Gespinnstfaser*, p. 366, *Vieweg*, Braunschweig Färberztg., Heft 1 (1890/91).



d'être identique avec la soi-disante théorie mécanique de la teinture. On peut admettre sans contradiction que chaque phénomène de dissolution est un processus *chimique*. On pourra appeler une solution de n'importe quel genre une des combinaisons moléculaires à proportions indéterminées, en opposition aux combinaisons chimiques, qui obéissent dans leur formation à la loi des proportions multiples "

Il a également prévu le cas que lorsque le solvant, (p. ex. eau) et la matière dissoute (colorant) se trouveront en présence d'un deuxième dissolvant (fibre), il y aura nécessairement lutte entre les deux dissolvants pour le partage de la matière dissoute, lutte réglée par les affinités chimiques et qui conduira à un équilibre d'extraction précisé par la loi de *Henry* (coefficient de partage).

Par la suite, *P. Walden* dans une série de travaux très minutieux<sup>1)</sup> a complété et approfondi les données relatives à la solubilité dans ses phénomènes secondaires<sup>2)</sup>. De même que *Witt*, il considère le phénomène de la solubilité comme une action chimique, puisqu'elle a lieu avec effet calorifique, changement de densité, de tension superficielle, de frottement interne, de pouvoir rotatoire, etc. Ce seront des forces chimiques, la nature de la parenté, de l'affinité qui détermineront le degré spécifique de solubilité. Théoriquement il n'y a aucun dissolvant indifférent et aucune matière à dissoudre indifférente.

*P. Walden* divise les actions chimiques qui peuvent surgir dans la dissolution et qui concernent aussi bien le solvant que la matière dissoute en trois classes différentes:

1. dépolymérisation des molécules.
2. dissociation électrolytique (formation d'ions).
3. association des molécules dissoutes et dissolvantes.

D'autres théories tenant compte de l'électroaffinité des ions en présence, de la formation d'hydrates, de la constante diélectrique, du facteur d'association, ont essayé de dresser des lois générales pour le phénomène de la solubilité, sans arriver toutefois à des résultats satisfaisants.

b) *en particulier*: dans le présent travail, nous avons à examiner systématiquement une série de colorants insolubles dans l'eau, différant beaucoup par leurs propriétés tinctoriales (toujours dans le cas particulier de la soie à l'acétate) et à même de nous fournir des points d'appui pour formuler avec plus de précision l'action de certains groupes dans la molécule quant à la solubilité.

*V. Kartaschoff*<sup>3)</sup> dans son travail dit au sujet des colorants insolubles: „L'affinité dans ce cas est très difficile à prédire. Le coefficient de partage

<sup>1)</sup> *P. Walden*, Z. physikal. Ch. **46**, 103 (1903); **54**, 129 (1906); **55**, 207, 281, 321, 683 (1906).

<sup>2)</sup> *Viktor Rothmund*, Handb. d. angew. phys. Chem. Bd. 7 (1907).

<sup>3)</sup> Loc. cit. p. 168.

(eau-colorant-soie à l'acétate) ne pouvant être utilisé, la solubilité seule du colorant ne donne pas de preuves certaines<sup>1</sup>. Et plus loin: „Le degré de solubilité dans les solvants organiques ne permet pas de juger avec certitude de l'affinité du colorant, il donne tout au plus un résultat très approché<sup>1</sup>). Et enfin: „on remarque que l'affinité est en fonction rapprochée de la solubilité. Nous avons déjà mentionné que ce n'est pas une règle générale, qu'il faut plutôt considérer l'individualité même du corps“.

Devant ces faits incertains et ces suppositions, une étude systématique de colorants insolubles s'imposait. Nous avons choisi les dérivés de l'antraquinone, partant du dérivé monosubstitué le plus simple, introduisant successivement d'autres groupes, augmentant la grosseur de la molécule, déterminant parallèlement la solubilité et le pouvoir tinctorial (coefficient de partage). Toutes les déterminations quantitatives furent exécutées par dosage colorimétrique, en nous servant du colorimètre de *Burker* de la maison *Leitz* à Wetzlar. Nous avons employé comme solvant l'alcool éthylique absolu.

Nous devons anticiper sur les conclusions de ce travail pour dire que la principale difficulté — nous n'avons pu la résoudre à notre entière satisfaction — a été le dosage colorimétrique. Le fait que les solutions alcooliques avec un minimum de substance étaient profondément colorées augmentait colorimétriquement les erreurs minimales quoiqu'inévitables des pesées de la substance pour la préparation des solutions standards. En ajoutant les 5% d'erreur que fournit tout travail colorimétrique, on peut juger jusqu'à quel degré l'exactitude nous fut possible. Cet inconvénient inattendu nous a empêché de porter un jugement absolu sur les dérivés qui différaient peu dans leur solubilité.

Nous avons essayé 8 colorimètres de systèmes différents pour arriver à une précision parfaite, mais il faut dire que les résultats obtenus ne sont que relatifs, c'est-à-dire que nous avons partout une erreur constante. Pour, si possible, la diminuer, toutes les déterminations ont été faites avec le même colorimètre (*Burker*) et exactement dans les mêmes conditions. Étant donné que nous nous basons sur une différence entre deux mesures, celle-ci peut-être considérée comme exacte, tandis que la valeur absolue (en mgr.) contient une erreur constante.

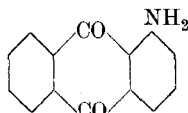
Les méthodes titrimétriques ont le désavantage de n'être utilisables que pour une certaine catégorie de corps, ce qui nous enlèverait un jugement d'ensemble sur tous les corps examinés, la valeur de l'erreur relative variant avec la méthode employée. Les déterminations gravimétriques ne donnent aucun résultat satisfaisant, parce qu'à l'inconvénient des micro-pesées vient s'ajouter le grand danger de perte de substance par concentration de la solution, par sublimation du colorant, etc.

<sup>1</sup>) Loc. cit. p. 170.

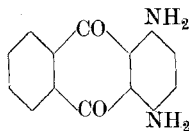
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les dérivés anthraquinoniques que nous avons examinés sont les suivants:

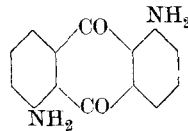
1. Les amino-anthraquinones



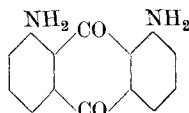
1-amino-



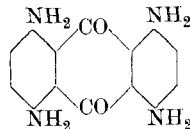
1,4-diamino-



1,5-diamino-

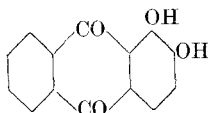


1,8-diamino-

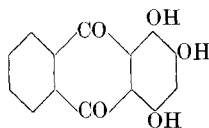


1,4,5,8-tétramino-

2. Les oxyanthraquinones

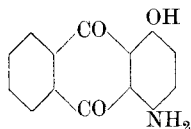


alizarine (1,2-dioxy-)

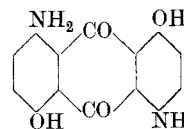


purpurine (1,2,4-trioxy-)

3. Les oxy-amino-anthraquinones

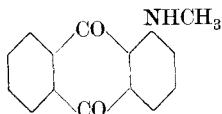


1-oxy-4-amino-

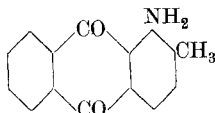


diamino-anthrarufine

4. Les méthylaminoanthraquinone et amino-méthyl-anthraquinone.

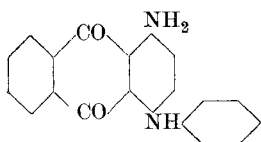


1-méthylamino-

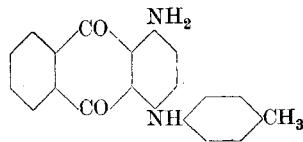


1-amino-2-méthyl-

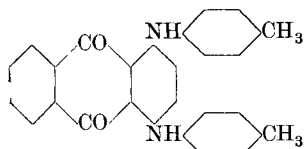
5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.



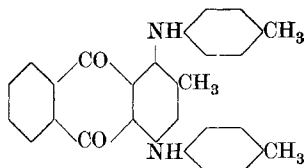
1-amino-4-anilido-



1-amino-4-p-toluido-



1,4-di-p-toluido-



1,4-di-p-toluido-2-méthyl-

Tous ces produits nous ont été fournis par les fabriques de produits chimiques „Société pour l'Industrie chimique à Bâle“ et „Sandoz“ à Bâle, que nous nous permettons de remercier bien sincèrement. Ils furent tous soumis avant l'emploi à une purification par cristallisation.

### 1. Détermination de la solubilité dans l'alcool absolu.

Il s'agissait avant tout de déterminer la solubilité de ces différents dérivés dans l'alcool (éthylque) absolu, à la température de 60° C, température uniforme choisie également pour nos bains de teinture. Pour la détermination de la solubilité, nous avons procédé de la façon suivante:

Le colorant en excès en présence d'alcool absolu était mis dans un ballon surmonté d'un réfrigérant fermé par un tube de chlorure de calcium. Le ballon était ensuite plongé dans un thermostat. Le colorant était ainsi abandonné pendant 2—3 heures à l'action dissolvante de l'alcool absolu, en ayant soin par agitations successives d'opérer un bon mélange et d'obtenir une grande surface d'attaque. Pendant ce temps, la pipette qui devait servir à la prise d'essai de la solution saturée était placée dans le tube intérieur d'un soi-disant réfrigérant dans lequel circulait sous l'action d'une pompe hydraulique le liquide employé dans le thermostat, de sorte que la prise d'essai se faisait également à 60° C. L'extrémité de la pipette était munie d'un dispositif de filtrage devant éviter l'entrée de matière non dissoute dans le liquide à doser. La quantité de solution saturée et mesurée à 60° C était immédiatement diluée dans les proportions voulues permettant un bon dosage colorimétrique à la température ordinaire.

Cette méthode de détermination nous fournit des résultats très satisfaisants qui, malgré la dilution moyenne de l'ordre de 121, ne nous donnèrent aucune erreur supérieure à 3%. Tous les dosages furent exécutés par pipetage de 5 cm<sup>3</sup> de la solution saturée. Le calcul de la solubilité tient compte naturellement du coefficient de dilatation de l'alcool<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> La formule employée dans le calcul de la correction à apporter pour compenser la dilatation de l'alcool est:

$$v_{t'} = \frac{v_t (1 + at' + bt'^2 \dots)}{(1 + at + bt^2 \dots)}$$

où  $t = 60^\circ \text{C}$ ;  $t' = 15^\circ \text{C}$ ;  $v_t = 5 \text{ cm}^3$ ;  $a = 0,00110$   
(les autres termes peuvent être négligés).

Nous donnons ci-dessous le tableau des solubilités en grammes par litres. Chaque détermination repose sur deux essais successifs. Les résultats une fois corrigés en tenant compte de la dilatation de l'alcool, servent à trouver la valeur moyenne de la solubilité à 60° C.

*Tableau des solubilités dans l'alcool éthylique abs.*  
(en grammes par litre).

Colorant	Valeurs non corrigées	Valeurs corrigées	Moyenne des résultats corrigés
<i>1. Les amino-anthr.</i>			
1-amino- . . . . .	3,35	3,49	
	3,37	3,52	3,51
1,4-diamino- . . . . .	5,35	5,59	
	5,25	5,48	5,54
1,5-diamino- . . . . .	6,57	6,89	
	6,51	6,82	6,85
1,8-diamino- . . . . .	6,41	6,72	
	6,60	6,92	6,82
1,4,5,8-tétramino- . . . . .	1,75	1,84	
	1,76	1,84	1,84
<i>2. Les oxy-anthr.</i>			
Alizarine . . . . .	3,51	3,67	
	3,57	3,73	3,70
Purpurine . . . . .	3,43	3,58	
	3,48	3,64	3,61
<i>3. Les oxy-amino-anthr.</i>			
1-oxy-4-amino- . . . . .	4,90	5,12	
	4,94	5,16	5,14
Diamino-anthrurufine	1,04	1,07	
	1,03	1,06	1,06
<i>4. Les amino-méthyl-anthr. et méthylamino-anthr.</i>			
1-méthylamino-anthr. . .	14,12	14,81	
	14,41	15,11	14,96
1-amino-2-méthyl- . . . .	5,51	5,76	
	5,65	5,91	5,83
<i>5. Les anilido- et toluidio-anthr.</i>			
1-amino-4-anilido-anthr. .	6,25	6,52	
	6,35	6,63	6,57
1-amino-4-p-toluidio- . . .	0,45	0,47	
	0,45	0,47	0,47
1,4-di-p-toluidio- . . . . .	0,34	0,35	
	0,32	0,33	0,34
1,4-di-p-toluidio-2-méthyl-	2,16	2,26	
	2,14	2,24	2,25

Les dosages colorimétriques, grâce aux cuvettes de compensations, ne présentèrent aucune difficulté, excepté pour l'alizarine et la purpurine. Pour ces deux colorants les nuances obtenues différaient sensiblement de celle de la solution standard et même en diluant de manière à obtenir la même concentration, le ton virait au rouge-brun pour l'alizarine et au rose-brun pour la purpurine, ce qui excluait toute détermination colorimétrique exacte. Par l'addition à la solution alcoolique d'une goutte d'acide chlorhydrique conc. nous avons obtenu une teinte uniforme jaune-canari pour l'alizarine et brun-clair pour la purpurine pour la solution à doser et pour la solution standard, teintes qui avec l'emploi de filtres fournissent un dosage impeccable. On peut expliquer ce phénomène comme une action réciproque d'ions<sup>1)</sup> ou comme une action saturante par l'acide chlorhydrique des valences résiduelles libres du complexe moléculaire.

L'influence du groupe  $-\text{CH}_3$  sur la solubilité apparaît très intéressante:

1-amino-anthr.	3,51	1-amino-2-méthyl-	5,60
1-amino-anthr.	3,51	1-amino-méthyl-	14,81
1,4-di-p-toluido-	0,34	1,4-di-p-toluido-2-méthyl-	2,15

Typique également le cas de la 1-amino-4-anilido-anthraquinone qui avec une molécule de cette grandeur montre cependant une solubilité bien supérieure à celle des dérivés de son groupe. (Voir les conclusions du présent travail.)

#### TEINTURE ET COEFFICIENT DE PARTAGE.

Pour la détermination des coefficients de partage nous avons suivi les prescriptions suivantes:

Les teintures furent exécutées dans des solutions alcooliques saturées à froid des colorants respectifs. La concentration initiale du bain était déterminée colorimétriquement et égale pour tous les essais concernant le même colorant. Seule la quantité de fibre variait proportionnellement suivant les essais. La soie à l'acétate provenant de la *British Celanese Co.* était teinte sans aucun traitement préalable et sans aucune adjonction au bain de teinture.

Les conditions de teinture furent conservées invariables pour tous les essais, c'est à-dire flotte: 100 cm<sup>3</sup>; durée de la teinture: 2 heures dans un ballon plongeant dans un thermostat à 60° C, tout en évitant l'évaporation et l'humidité de l'air ambiant par réfrigérant et tube de chlorure de calcium. Ensuite chaque solution était dosée colorimétriquement après refroidissement et dilution désirés.

<sup>1)</sup> *Gustav F. Hüttig, Z. physikal. Ch. 87, 154 (1914).*

La constance manifeste des coefficients de partage du colorant entre l'alcool absolu et la soie à l'acétate nous prouve que:

1. les transformations moléculaires (association ou polymérisation) sont les mêmes dans les deux dissolvants fibre et alcool (voir les résultats de *Reinders* avec l'alcool amylique<sup>1</sup>). Le fait de savoir si les solutions en question sont monomoléculaires ou polymérisées ne peut se déduire des mesures faites, quoique l'association des molécules de l'alcool éthylique permette de considérer ces solutions comme certainement polymérisées.

2. nous n'avons pas à faire à un phénomène d'adsorption, car l'emploi de la formule exponentielle est dans les différents cas examinés visiblement inapplicable. Et même l'application de cette formule dans nos essais ne serait pas un argument indiscutable pour l'adsorption, car la seule différence du complexe moléculaire dans les deux dissolvants en question (alcool, fibre) pourrait justifier l'emploi de la formule exponentielle (*Reinders*, loc. cit.).

La grandeur du coefficient de partage qui nous montre le rapport entre la solubilité des dissolvants en présence et qui est comme la conclusion du combat d'affinité que se livrent les deux dissolvants, devrait nous donner une mesure précise sur le pouvoir tinctorial des colorants examinés.

Nous nous permettrons de discuter plus amplement dans nos conclusions le rôle du coefficient de partage et les réserves qui s'imposent quant à son emploi.

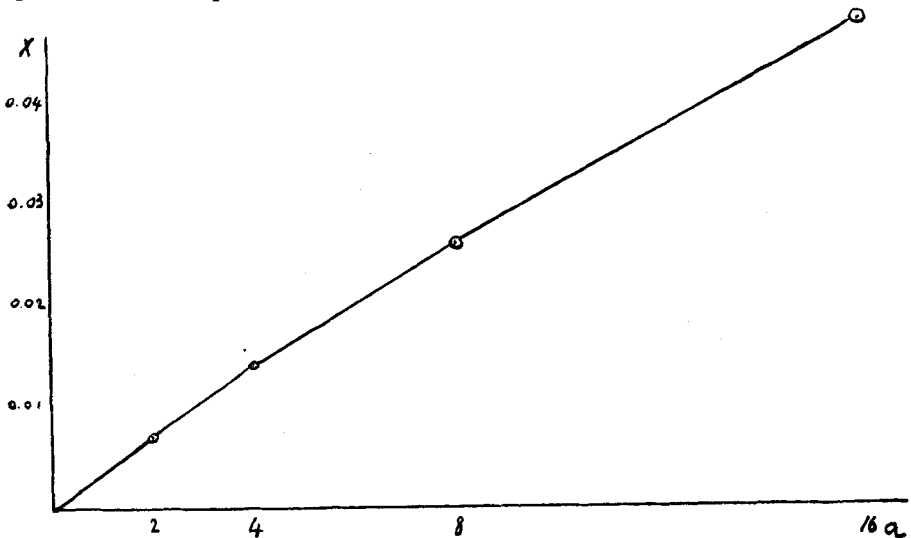


Fig. 1.

Coefficient de partage du 1-amino-anthraquinone.

<sup>1</sup>) Koll. Z. 13, 96 (1913).

Les abréviations employées dans les tables ci-après ont la même signification que celles du travail de *V. Kartaschoff*, soit :

$a$  poids de la fibre  
 $c_i$  concentration initiale  
 $c_f$  „ finale  
 $x$  colorant dissout par la fibre  
 $\frac{x}{a}$  colorant dissout par gramme de fibre

$$K = \frac{\frac{x}{a}}{c_f} \text{ coefficient de partage}$$

*1. Les amino-anthraquinones.*

$a$	$c_i$	$c_f$	$x$	$\frac{x}{a}$	$K$
<b>1-amino-anthraquinone:</b>					
2	0,208	0,201	0,007	0,0035	0,0174
4	0,208	0,194	0,014	0,0035	0,0180
8	0,208	0,182	0,026	0,0032	0,0176
16	0,208	0,160	0,048	0,0030	0,0186
					$K = 0,0179$
<b>1,4-diamino-anthraquinone:</b>					
2	0,1043	0,0982	0,0061	0,0030	0,0307
4	0,1043	0,0940	0,0103	0,0026	0,0276
8	0,1043	0,0858	0,0185	0,0023	0,0270
16	0,1043	0,0733	0,0310	0,0019	0,0264
					$K = 0,0279$
<b>1,5-diamino-anthraquinone:</b>					
2	0,1244	0,1091	0,0153	0,0076	0,0696
4	0,1244	0,0999	0,0245	0,0061	0,0613
8	0,1244	0,0820	0,0424	0,0053	0,0646
16	0,1244	0,0588	0,0656	0,0041	0,0697
					$K = 0,0664$
<b>1,8-diamino-anthraquinone:</b>					
2	0,1801	0,1613	0,0188	0,0094	0,0583
4	0,1801	0,1469	0,0332	0,0083	0,0565
8	0,1801	0,1225	0,0576	0,0072	0,0588
16	0,1801	0,0953	0,0848	0,0053	0,0556
					$K = 0,0573$
<b>1,4,5,8-tétramino-anthraquinone:</b>					
2	0,0525	0,0446	0,0079	0,0039	0,0874
4	0,0525	0,0391	0,0134	0,0034	0,0869
8	0,0525	0,0301	0,0224	0,0028	0,0930
16	0,0525	0,0227	0,0298	0,0019	0,0837
					$K = 0,0877$



2. *Les oxy-anthraquinones.*

$a$	$c_i$	$c_f$	$x$	$\frac{x}{a}$	$K$
<b>Alizarine:</b>					
2	0,102	0,099	0,003	0,0015	0,0151
4	0,102	0,094	0,008	0,0020	0,0213
8	0,102	0,089	0,013	0,0016	0,0180
16	0,102	0,079	0,023	0,0014	0,0177
					$K = 0,0180$
<b>Purpurine:</b>					
2	0,0748	0,0719	0,0029	0,0015	0,0209
4	0,0748	0,0693	0,0055	0,0014	0,0202
8	0,0748	0,0645	0,0103	0,0013	0,0202
16	0,0748	0,0519	0,0229	0,0014	0,0269
					$K = 0,0220$

3. *Les oxy-amino-anthraquinones.*

$a$	$c_i$	$c_f$	$x$	$\frac{x}{a}$	$K$
<b>1-oxy-4-amino-anthraquinone:</b>					
2	0,0668	0,0648	0,0020	0,00100	0,0154
4	0,0668	0,0629	0,0039	0,00098	0,0155
8	0,0668	0,0568	0,0075	0,00093	0,0156
16	0,0668	0,0490	0,0145	0,00090	0,0172
					$K = 0,0159$
<b>Diamino-anthrarufine:</b>					
2	0,00641	0,00588	0,00053	0,00026	0,0442
4	0,00641	0,00548	0,00093	0,00024	0,0438
8	0,00641	0,00479	0,00162	0,00020	0,0418
16	0,00641	0,00389	0,00252	0,00016	0,0411
					$K = 0,0427$

4. *Les méthylamino- et amino-méthyl-anthraquinone.*

$a$	$c_i$	$c_f$	$x$	$\frac{x}{a}$	$K$
<b>1-méthylamino-anthraquinone:</b>					
2	0,1687	0,1609	0,0078	0,0039	0,0247
4	0,1687	0,1540	0,0147	0,0037	0,0240
8	0,1687	0,1405	0,0282	0,0035	0,0249
16	0,1687	0,1252	0,0435	0,0027	0,0216
					$K = 0,0238$
<b>1-amino-2-méthyl-anthraquinone:</b>					
2	0,0693	0,0659	0,0034	0,0017	0,0258
4	0,0693	0,0627	0,0066	0,0016	0,0261
8	0,0693	0,0568	0,0129	0,0015	0,0283
16	0,0693	0,0490	0,0200	0,0013	0,0265
					$K = 0,0267$

5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.

<i>a</i>	<i>c<sub>i</sub></i>	<i>c<sub>f</sub></i>	<i>x</i>	$\frac{x}{a}$	<i>K</i>
<b>1-amino-4-anilido-anthraquinone:</b>					
2	0,231	0,220	0,011	0,0055	0,0250
4	0,231	0,210	0,021	0,0052	0,0248
8	0,231	0,192	0,039	0,0049	0,0255
16	0,231	0,166	0,063	0,0041	0,0252
					$K = 0,0251$
<b>1-amino-4-p-toluido-anthraquinone:</b>					
2	0,0071	0,0067	0,0004	0,00020	0,0299
4	0,0071	0,0064	0,0007	0,00018	0,0281
8	0,0071	0,0059	0,0012	0,00015	0,0254
16	0,0071	0,0052	0,0019	0,00012	0,0231
					$K = 0,0266$
<b>1,4-di-p-toluido-anthraquinone:</b>					
2	0,0038	0,0037	0,0001	0,00005	0,0135
4	0,0038	0,0036	0,0002	0,00005	0,0139
8	0,0038	0,0033	0,0005	0,00006	0,0182
16	0,0038	0,0030	0,0008	0,00005	0,0168
					$K = 0,0156$
<b>1,4-di-p. toluido-2-méthyl-anthraquinone:</b>					
2	0,0308	0,0290	0,0018	0,00090	0,0310
4	0,0308	0,0280	0,0028	0,00070	0,0250
8	0,0308	0,0256	0,0052	0,00065	0,0254
16	0,0308	0,0220	0,0088	0,00055	0,0250
					$K = 0,0266$

3. Détermination de la solubilité du colorant dans la soie à l'acétate.

V. Kartaschoff préparait le bain de teinture avec les colorants insolubles en dissolvant d'abord le colorant dans la quantité nécessaire d'alcool et versant ensuite la solution obtenue dans un litre d'eau bouillante. Le tout était maintenu au bouillon pour évaporer tout l'alcool en ayant soin de compléter enfin à un litre.

Nous avons quelque peu modifié cette méthode afin de nous faciliter la détermination des diverses mesures colorimétriques.

Nous avons procédé de la façon suivante:

Une certaine quantité de colorant (de 0,5—5 gr.) était traitée avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau distillée au moulin colloïdal pendant 24 heures, de façon à obtenir une suspension aussi fine que possible. Le tout était ensuite dilué à un litre et agité soigneusement pendant 10 minutes afin d'obtenir une suspension uniforme. 50 cm<sup>3</sup> de la suspension servait à la détermination de la concentration initiale par la méthode suivante:

La suspension était évaporée à sec au bain-marie, pour éviter une sublimation du colorant. Le colorant une fois bien sec était dissous dans l'alcool éthylique absolu et la solution diluée pour permettre un bon dosage colorimétrique.

Le reste de la suspension servait pour les bains de teinture qui tous suivirent les prescriptions suivantes :

2 gr. de fibre teint dans 200 cm<sup>3</sup> de la suspension pendant 2 heures au thermostat à 60° C.

Les conditions étaient les mêmes que pour la détermination des coefficients de partage, avec un seul dissolvant en présence : la fibre, l'eau jouant le rôle de dispersoïde pour le colorant. Celui-ci en outre n'agissait plus sous forme moléculaire, mais plutôt comme fines particules ou agrégats moléculaires. La teinture une fois terminée, une certaine quantité de suspension du bain de teinture était examinée colorimétriquement pour la détermination de la concentration finale en suivant la même méthode que pour la détermination de la concentration initiale. Trois mêmes bains étaient préparés simultanément pour chaque colorant afin de pouvoir comparer les résultats obtenus.

Par les chiffres des résultats ci-après, on peut remarquer que quelques cas montrent des anomalies tout à fait inattendues. Une étude microscopique de la fibre après teinture dans la suspension nous a amené aux considérations suivantes :

L'examen des teintes profondes nous présente une fibre uniformément teinte avec par-ci par-là quelques petits cristaux de colorants adhérant encore à la surface de la fibre. Par contre le cas de la 1-amino-4-p-toluido-anthraquinone explique la forte valeur obtenue pour notre détermination. La fibre après teinture est presque incolore et n'explique nullement la soi-disante grande solubilité du colorant. Un examen microscopique de la fibre nous la montre chargée superficiellement de particules de colorants y adhérant malgré le lavage préalable à l'eau courante. Ce fait fausse naturellement notre résultat, mais nous montre par contre le mécanisme de notre teinture. Contrairement à la théorie d'adsorption de *Georgevics* qui admet d'abord une solubilisation intérieure et ensuite seulement une adsorption du colorant, il y a dans notre cas d'abord précipitation superficielle des cristaux du colorant qui ensuite sont dissous par la fibre. Le pouvoir dissolvant de la fibre est indépendant de la concentration de la suspension comme nous le montrent les cas extrêmes des 1,4-di-p-toluido-anthraquinone et 1-méthyl-2-amino-anthraquinone.

Le degré de solubilité ne dépend pas de la grosseur de la particule, tout au plus la vitesse de dissolution peut en être influencée. Les cristaux de la 1-amino-4-anilido-anthraquinone sont du même ordre de grandeur que ceux de la 1-amino-4-p-toluido-anthraquinone et pourtant après teinture les cristaux de la première sont pour ainsi dire complètement

dissous par la fibre, tandis que ceux de la seconde sont encore intacts. Entre ces deux cas extrêmes viennent s'intercaler les autres colorants qui nous donnent des valeurs inexactes de solubilité sitôt que la quantité de colorant précipité sur la fibre est plus grande que le pouvoir dissolvant de cette dernière.

Au vu de cet examen microscopique, nous avons été forcé de conclure que cette méthode de détermination nous donnait en somme le résultat de deux phénomènes dépendant l'un de l'autre: la solubilité et la précipitation superficielle du colorant.

Nous donnons ci-après le résultat de nos mesures. Les concentrations sont calculées en grammes par 100 cm<sup>3</sup>.

$c_i$  concentration initiale (grammes dans 100 cm<sup>3</sup>)  
 $c_f$  „ finale  
 $a = c_i - c_f$  colorant dissous et précipité superficiellement ayant résisté à un lavage à l'eau courante, par gramme de fibre.

1. Les amino-anthraquinones.

$c_i$	$c_f$	$c_i - c_f$
1-amino-anthraquinone:		
0,473	0,238	0,235
0,473	0,248	0,224
0,473	0,241	0,232
		$a = 0,230$
1,4-diamino-anthraquinone:		
0,272	0,222	0,050
0,272	0,227	0,045
0,272	0,224	0,048
		$a = 0,048$
1,5-diamino-anthraquinone:		
0,234	0,125	0,109
0,234	0,119	0,115
0,234	0,126	0,108
		$a = 0,111$
1,8-diamino-anthraquinone:		
0,204	0,112	0,092
0,204	0,110	0,094
0,204	0,106	0,098
		$a = 0,095$
1,4,5,8-tétramino-anthraquinone:		
0,185	0,141	0,044
0,185	0,139	0,046
0,185	0,138	0,047
		$a = 0,046$

2. Les oxy-anthraquinones.

$c_i$	$c_f$	$c_i - c_f$
Alizarine:		
0,318	0,293	0,025
0,318	0,292	0,026
0,318	0,290	0,028
		$a = 0,026$
Purpurine:		
0,133	0,104	0,029
0,133	0,105	0,028
0,133	0,106	0,027
		$a = 0,028$

3. Les oxy-amino-anthraquinones.

$c_i$	$c_f$	$c_i - c_f$
1-oxy-4-amino-anthraquinone:		
0,152	0,096	0,056
0,152	0,102	0,050
0,152	0,101	0,051
		$a = 0,052$
diamino-anthrarufine:		
0,075	0,058	0,017
0,075	0,061	0,014
0,075	0,060	0,015
		$a = 0,015$

4. Les méthylamino-anthraquinone et amino-méthyl-anthraquinone.

$c_i$	$c_f$	$c_i - c_f$
1-méthylamino-anthraquinone:		
0,471	0,330	0,141
0,471	0,333	0,138
0,471	0,359	0,112
		a = 0,130
1-amino-2-méthyl-anthraquinone:		
0,183	0,069	0,114
0,183	0,065	0,118
0,183	0,068	0,115
		a = 0,116

5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.

$c_i$	$c_f$	$c_i - c_f$
1-amino-4-anilido-anthraquinone:		
0,098	0,066	0,032
0,098	0,065	0,033
0,098	0,063	0,035
		a = 0,033
1-amino-4-p-toluido-anthraquinone:		
0,178	0,071	0,107
0,178	0,053	0,125
0,178	0,056	0,122
		a = 0,118
1,4-di-p-toluido-anthraquinone:		
0,0693	0,0650	0,0043
0,0693	0,0652	0,0041
0,0693	0,0650	0,0043
		a = 0,0043
1,4-di-p-toluido-2-méthyl-anthraquinone:		
0,076	0,056	0,020
0,076	0,054	0,022
0,076	0,055	0,021
		a = 0,021

Pour séparer ces deux actions (solubilité et précipitation superficielle) et nous permettre de déterminer d'une façon précise et satisfaisante la solubilité du colorant dans la soie à l'acétate, nous avons traité cette dernière de la manière suivante:

Les fibres teintes dans la suspension aqueuse du colorant furent soumises à un savonnage identique (1 gr. de savon au litre à 40° C) et successif pour éliminer tout colorant autre que celui dissous dans la fibre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la fibre ne montra plus de perte de colorant dans le bain. Après un lavage minutieux à l'eau distillée (40-50° C) pour enlever toutes les traces de savon, la soie à l'acétate était séchée à l'étuve à 80° C. Ensuite 1 gr. de la fibre ainsi traitée et qui ne contenait plus que le colorant vraiment dissous par celle-ci, était dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. La solution acétonique était ensuite dosée colorimétriquement, en ayant soin de préparer une solution standard acétonique avec même concentration en acétate de cellulose.

La solubilité de chaque colorant repose sur le dosage de trois essais simultanés et on pourra juger d'après les chiffres ci-après de l'importance de la précipitation superficielle dans les cas en question.

Solubilité des colorants dans 1 gr. de soie à l'acétate après savonnage.  
(dosage acétonique de la solution.)

1. *Les amino-anthraquinones.*

1-amino-anthraquinone:	1,4-diamino-anthraquinone:
$c_1 = 0,007955$	$c_1 = 0,01309$
$c_2 = 0,008434$	$c_2 = 0,01340$
$c_3 = 0,008951$	$c_3 = 0,01314$
<u><math>c_s = 0,008446</math></u>	<u><math>c_s = 0,01321</math></u>
1,5-diamino-anthraquinone:	1,8-diamino-anthraquinone:
$c_1 = 0,01544$	$c_1 = 0,02308$
$c_2 = 0,01571$	$c_2 = 0,02222$
$c_3 = 0,01492$	$c_3 = 0,02330$
<u><math>c_s = 0,01535</math></u>	<u><math>c_s = 0,02286</math></u>
1,4,5,8-tétramino-anthraquinone:	
$c_1 = 0,005484$	
$c_2 = 0,005414$	
$c_3 = 0,005364$	
<u><math>c_s = 0,005417</math></u>	

2. *Les oxy-anthraquinones<sup>1)</sup>.*

Alizarine:	Purpurine:
$c_1 = 0,000993$	$c_1 = 0,001899$
$c_2 = 0,000974$	$c_2 = 0,001927$
$c_3 = 0,000969$	$c_3 = 0,001904$
<u><math>c_s = 0,000978</math></u>	<u><math>c_s = 0,001910</math></u>

3. *Les oxy-amino-anthraquinones.*

1-oxy-4-amino-anthraquinone:	diamino-anthrarufine:
$c_1 = 0,02051$	$c_1 = 0,005334$
$c_2 = 0,01778$	$c_2 = 0,005854$
$c_3 = 0,01823$	$c_3 = 0,005581$
<u><math>c_s = 0,01884</math></u>	<u><math>c_s = 0,005589</math></u>

4. *Les méthylamino- et amino-méthyl-anthraquinone.*

1-méthylamino-anthraquinone:	1-amino-2-méthyl-anthraquinone:
$c_1 = 0,01429$	$c_1 = 0,01482$
$c_2 = 0,01290$	$c_2 = 0,01818$
$c_3 = 0,01338$	$c_3 = 0,01739$
<u><math>c_s = 0,01352</math></u>	<u><math>c_s = 0,01679</math></u>

<sup>1)</sup> Les oxy-anthraquinones ne résistent pas au savonnage et il est impossible par ce moyen de séparer le colorant précipité du colorant dissous par la fibre. C'est ce qu'indique la faible valeur trouvée pour le colorant dissous.

### 5. Les anilido- et toluido-anthraquinones.

1-amino-4-anilido-anthraquinone:	1,4-di-p-toluido-2-méthyl-anthraquinone:
$c_1 = 0,007292$	$c_1 = 0,00105$
$c_2 = 0,007000$	$c_2 = 0,00121$
$c_3 = 0,007216$	$c_3 = 0,00116$
$c_s = 0,007169$	$c_s = 0,00114$

Pour la 1-amino-4-p-toluido-anthraquinone et 1,4-di-p-toluido-anthraquinone, la fibre après savonnage est complètement incolore et le dosage colorimétrique est donc impossible.

#### CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

##### 1. Sur le coefficient de partage:

Le coefficient de partage étant en définitive le rapport des solubilités du corps dissous dans deux dissolvants<sup>1)</sup> il nous parût nécessaire de comparer les deux solubilités obtenues dans l'alcool éthylique et dans la soie avec le coefficient de partage trouvé. Nous donnons dans le tableau ci-après les valeurs pour  $K_0$  observé et  $K_c$  calculé:

$s_a$  = solubilité dans 100 gr. d'alcool (en partant de la solubilité déterminée volumétriquement et en tenant compte du degré de densité de l'alcool absolu employé dans nos dosages:  $d = 0,789$ ).

$s_s$  = solubilité dans 1 gr. de soie.

$K_o$  = coefficient de partage observé.

$K_c$  = coefficient de partage calculé en se souvenant que dans notre cas le coefficient a été trouvé en divisant la quantité de colorant absorbé par gramme de soie (correspondant à la solubilité dans 1 gr. de soie) par la concentration finale en gr./100 cm<sup>3</sup> (correspondant à la solubilité du colorant dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool).

Colorants	$s_a$	$s_s$	$K_0$	$K_c$
1-amino- . . . . .	0,445	0,008446	0,0179	0,0189
1,4-diamino- . . . . .	0,702	0,013210	0,0280	0,0188
1,5-diamino- . . . . .	0,868	0,01535	0,0664	0,0177
1,8-diamino- . . . . .	0,866	0,02286	0,0573	0,0264
1,4,5,8-tétramino-anthraquinone . .	0,233	0,005417	0,0877	0,0238
Alizarine <sup>2)</sup> . . . . .	0,469	0,000978	0,0180	0,00208
Purpurine . . . . .	0,458	0,001910	0,0220	0,00417
1-oxy-4-amino- . . . . .	0,652	0,01884	0,0159	0,0289
Diamino-anthraruf. . . . .	0,134	0,005589	0,0427	0,0417
1-méthylamino- . . . . .	1,901	0,01352	0,0238	0,00711
1-amino-2-méthyl- . . . . .	0,739	0,01679	0,0267	0,0227
1-amino-4-anilido- . . . . .	0,833	0,007169	0,0251	0,00860
1-amino-4-toluido- . . . . .	0,059	— <sup>3)</sup>	0,0266	—
1,4-di-toluido- . . . . .	0,043	— <sup>3)</sup>	0,0156	—
1,4-di-toluido-2-méthyl- . . . . .	0,285	0,00114	0,0266	0,00400

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. I p. 811; *Jakowkin*, ЖС 30, 555—558 (1898). C. 1899, I. 87.

<sup>2)</sup> Voir la note de la p. 831 sur le comportement des oxy-anthraquinones et l'explication de leur faible solubilité dans la soie.

<sup>3)</sup> La solubilité dans la soie est trop faible pour être calculée.

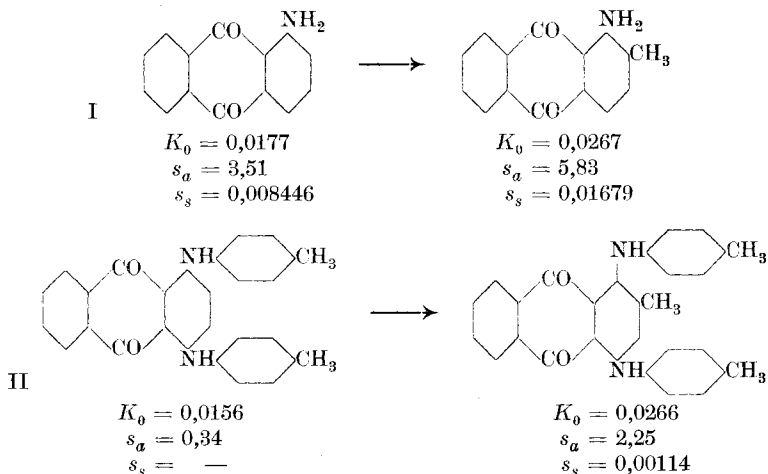
Ce tableau comparatif montre des irrégularités de  $K_e$  par rapport à  $K_0$ .  $K_e$  a excepté dans deux cas, une valeur moindre que celle observée: déficit de la soie quant à la quantité de colorant extrait de la solution alcoolique. L'examen seul du coefficient de partage ne nous donne donc aucun point d'appui pour juger du pouvoir tinctorial des colorants.

2. Sur la solubilité dans l'alcool et la soie.

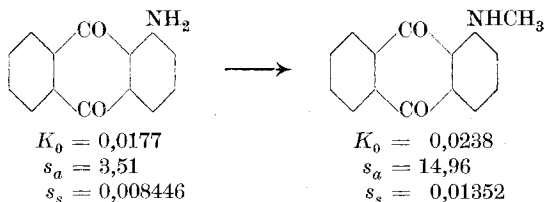
(Influence du groupe.)

En examinant les colorants étudiés il est possible de discuter l'action de certains groupements dans la molécule et l'influence sur la teinture selon la configuration moléculaire.

Le groupe  $-CH_3$  en ortho (par rapport à  $-NH_2$ ) augmente la solubilité et le coefficient de partage: l'affinité du colorant pour la fibre est augmentée:



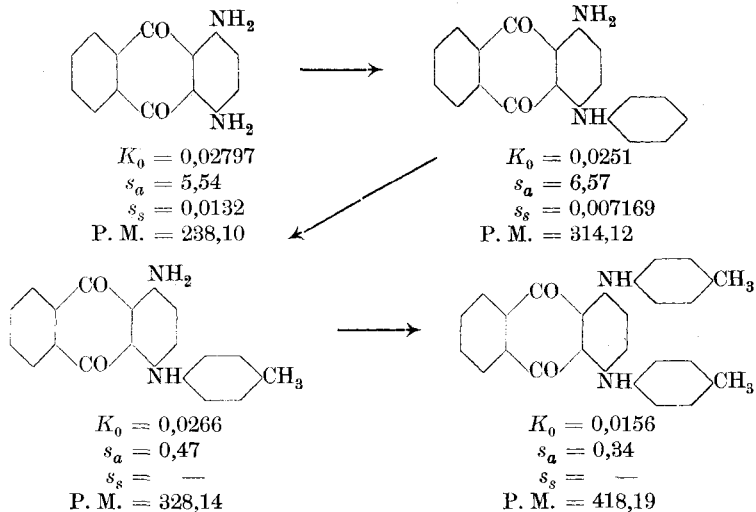
De même le groupe  $-CH_3$  introduit dans le groupe  $-NH_2$  augmente la solubilité et joue un rôle favorable:



L'introduction du groupe phénylique ou méthylphénylique provoque au contraire une diminution dans la solubilité, fait que peut expliquer la stéréochimie, l'augmentation du diamètre moléculaire venant contre-carrier l'influence solubilisatrice du dissolvant alcool ou soie. Spécialement

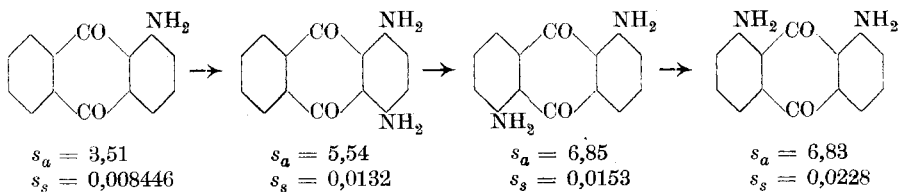


pour le cas du dissolvant solide soie, plus compacte et moins propice aux échanges moléculaires, cette „passivité“ se fait remarquer et trouve une expression subjective dans la diminution visible de la grandeur du coefficient de partage  $K_c$  par rapport à  $K_0$  (voir dans le tableau ci-dessus le groupe des anilido- et toluído-anthraquinones).

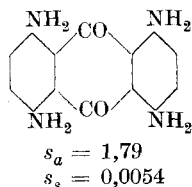


La série des dérivés aminés et hydroxylés nous donne quelques indications intéressantes.

*Groupe  $-NH_2$* : nous remarquons une augmentation successive de la solubilité allant de pair avec le chiffre d'ordre de la position occupée. La position péri 1,8 est donc la plus favorable pour la solubilité dans la soie à l'acétate de cellulose.



En augmentant le nombre des substituants, nous diminuons la solubilité, diminution que l'on peut chercher dans la disparition des valences résiduelles:



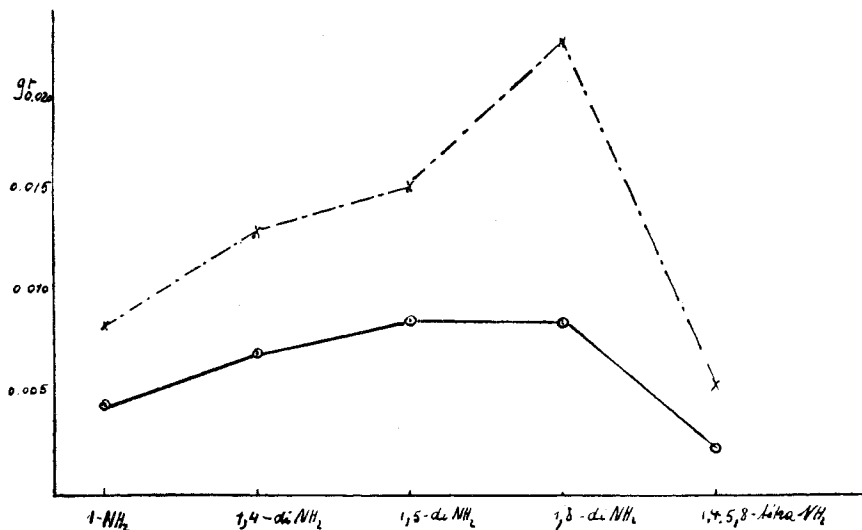


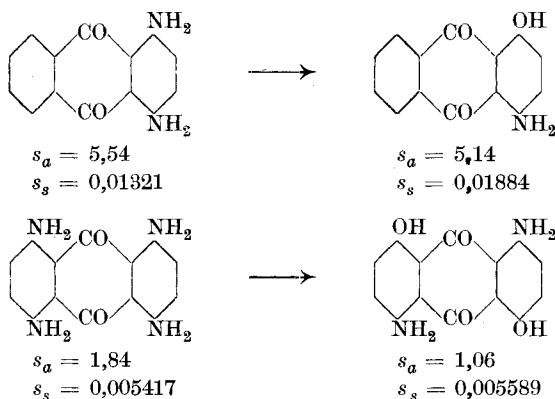
Fig. 2.

x -- solubilité dans la soie (1 gr.)

o -- „ dans l'alcool (1 gr.)

Solubilité comparative des amino-anthraquinones

Le groupe —OH substitué a pour effet une légère diminution de solubilité dans l'alcool comparativement au groupe —NH<sub>2</sub>, parce que —OH sature avec plus de force les valences résiduelles du carbone du noyau. Dans la soie nous notons au contraire une légère augmentation de solubilité:



Les oxy-anthraquinones (Alizarine, purpurine) suivent également la règle ci-dessus; toutefois la solubilité dans la soie ne nous donne qu'une valeur toute relative pour la raison déjà indiquée.

RÉSUMÉ.

1. Nous avons déterminé la solubilité de dérivés anthraquinoniques dans l'alcool éthylique absolu.

2. En employant les solutions alcooliques pour teindre la soie à l'acétate de cellulose, nous avons prouvé que le coefficient de partage est une constante et que nous avons à faire à un phénomène de solubilité.

3. La constance du coefficient de partage nous montre en outre l'analogie de la formation moléculaire de la solution dans les deux dissolvants en question.

4. La teinture avec des suspensions aqueuses des colorants nous a prouvé que dans notre cas il y a d'abord précipitation superficielle sur la fibre et ensuite seulement solubilisation par cette dernière.

5. La solubilité dans la soie à l'acétate a été déterminée après élimination de la cause d'erreur que nous donne la précipitation superficielle. Il existe une analogie entre la solubilité dans la soie et dans l'alcool.

6. L'étude comparative des différentes solubilités nous donne des données intéressantes sur l'influence des groupes  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-CH_3$ , anilido-, toluido- en rapport avec des considérations stéréochimiques.

7. Nous appuyant sur les faits d'analogie que nous avons trouvés pour les dissolvants alcool éthylique et soie à l'acétate, nous pouvons conclure que la solubilité dans l'alcool éthylique nous donne un point de comparaison pour déterminer le pouvoir tinctorial dans la soie à l'acétate.

8. C'est seulement en expliquant le phénomène de teinture de la soie à l'acétate de cellulose comme une solution solide et en y appliquant toutes les propriétés des solutions que nous a données la chimie physique classique (l'influence sur la solubilité par l'addition d'autres dissolvants aux bains de teintures peut fournir des résultats applicables dans l'industrie) que l'on arrive à expliquer ce phénomène d'une manière satisfaisante.

Nous nous permettons d'exprimer à Mr. le Prof. *A.-L. Bernoulli* notre profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il nous donna pour mener à bonne fin le présent travail.

Bâle, Institut de Chimie physique.

---

**Pflanzenfarbstoffe VIII<sup>1)</sup>.**  
**Ueber die Konstitution des Monardaeins**

von **P. Karrer** und **Rose Widmer**.

(12. VII. 28.)

In das relativ einförmige Bild, welches die natürlich vorkommenden Anthocyane in Bezug auf ihre Konstitution bieten, kommt etwas Abwechslung durch die Tatsache, dass verschiedene dieser Farbstoffe neben der eigentlichen Farbstoffkomponente und dem Zuckerrest als dritten Bestandteil eine Säure in ihrer Molekel gebunden enthalten. So nimmt am Aufbau des Salvianins Malonsäure<sup>2)</sup>, an dem des Delphinins p-Oxybenzoesäure<sup>3)</sup> teil, während die Anthocyane des blauen Enzians (Gentianin)<sup>4)</sup> und der Goldmelissen (Monardaein) p-Oxyzimtsäure<sup>5)</sup> enthalten.

Über den Sitz der Säuren in den Farbstoffmolekeln war bisher nichts bekannt; gelegentlich wurde die Vermutung ausgesprochen, dass sie sich vielleicht im Zuckerrest der betreffenden Anthocyane befinden könnten<sup>6)</sup>.

Wir sind dieser Frage nun beim Monardaein näher getreten.

Wenn man den Farbstoff der Goldmelissen mit Dimethylsulfat und Alkali so methyliert, dass die Lösung stets fast neutral bleibt, so bildet sich ohne Abspaltung der Oxy-zimtsäure ein alkaliunlösliches Methylierungsprodukt, welches, wie seine Alkaliunlöslichkeit zeigt, keine freien phenolischen Hydroxyle mehr enthalten kann. Diese Verbindung unterwarfen wir hierauf der Verseifung mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge, wobei der methylierte p-Oxy-zimtsäurerest als p-Methoxy-zimtsäure abgespalten wird und ein als Chlorid ausgezeichnet krystallisierender Dimethyläther des Monardins entsteht, welcher sich in überschüssiger Lauge spielend löst, somit eine phenolische Hydroxylgruppe enthält, welche vorher der Sitz des p-Oxy-zimtsäurerestes gewesen war. Für diesen Monardin-dimethyläther kommen die beiden nachstehenden Formeln I und II in Betracht, für das Monardaein demnach III oder IV.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung vergl. *Helv.* **11**, 751 (1928).

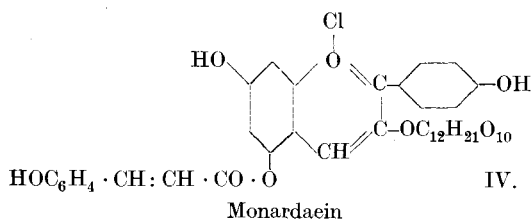
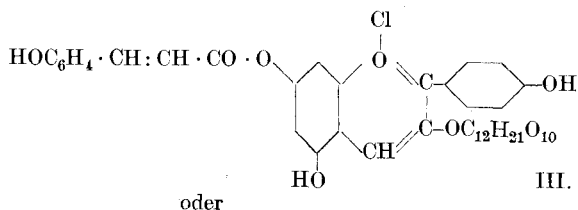
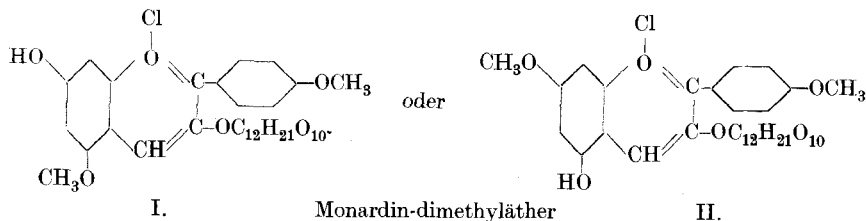
<sup>2)</sup> *Willstätter* und *E. K. Bolton*, *A.* **412**, 113 (1917).

<sup>3)</sup> *Willstätter* und *Mieg*, *A.* **408**, 61 (1915).

<sup>4)</sup> *P. Karrer* und *Rose Widmer*, *Helv.* **10**, 73 (1927).

<sup>5)</sup> *P. Karrer* und *Rose Widmer*, *Helv.* **10**, 75 (1927).

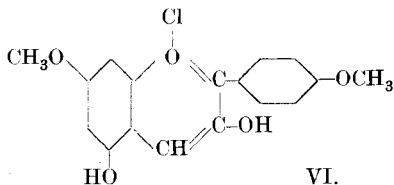
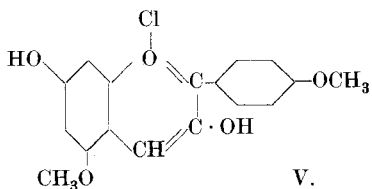
<sup>6)</sup> *P. Karrer*, *Helv.* **10**, 68 (1927).



Durch die letzteren beiden Formeln ist aber das Monardaein aus *Monarda didyma* noch nicht restlos charakterisiert. Wie wir bereits früher<sup>1)</sup> hervorhoben, besitzt der Farbstoff einen Methoxylgehalt, der von ca. 3½ bis gegen 6% schwankt. Wir hielten es s. Z. für möglich, dass derselbe von zurückgehaltenem Methylalkohol herrührt. Es ist aber noch wahrscheinlicher, dass das Monardaein, welches bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, aus einer Mischung von einem Methoxyl-freien und einem Methoxyl-haltigen Farbstoff besteht. Der letztere müsste — vielleicht infolge mangelhafter Krystallisationsfähigkeit — bei der alkalischen Verseifung des Roh-Monardaeins verloren gehen, da nach der Alkalibehandlung des Monardaeins, welche mit dem Verlust der p-Oxy-zimtsäure verbunden ist, nur das völlig Methoxyl-freie, gut krystallisierte und einheitliche Monardinchlorid erhalten wird.

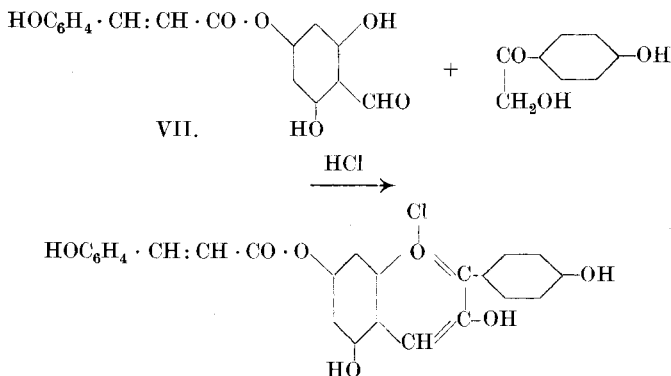
Die Analysen des oben genannten Monardin-dimethyläthers stimmen gut mit den theoretisch geforderten Werten überein, und auch der Pelargonidin-dimethyläther, welchen man durch saure Verseifung aus Monardin-dimethyläther gewinnt und welcher Formel V oder VI haben muss, lieferte richtige Analysenwerte.

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 69 (1927).



Dass in unserem Monardin-dimethyläther Hydroxyl 4' methyliert, die gleiche Hydroxylgruppe im Monardaein also unbesetzt sein muss, das ergibt sich daraus, dass der Wasserstoffperoxydabbau des Pelargonidin-dimethyläthers V oder VI zu Anissäure führt; ferner daraus, dass Monardaein mit Alkali Farbumschlag nach Blau zeigt, der bekanntlich Anthocyanfarbstoffen mit freier Hydroxylgruppe in Stellung 4' eigen ist<sup>1)</sup>; beim Monardin-dimethyläther I oder II fehlt diese Reaktion.

Das Monardaein — bzw. eine Komponente desselben — erweist sich somit als ein Ester des Monardins mit p-Oxy-zimtsäure, in welchem letztere Säure ein phenolisches Hydroxyl des Phloroglucinkerns im Anthocyanfarbstoff verschliesst. Derartige Verbindungen erinnern lebhaft an die Depside. Wir halten es sogar für möglich, dass sie in der Pflanze aus Depsid-aldehyden gebildet werden; man braucht sich nur vorzustellen, dass sich ein Depsid-aldehyd der Formel VII mit  $\omega$ -Oxy-p-oxy-acetophenon kondensiert, so muss sich ein Anthocyanidinfarbstoff bilden, der identisch oder isomer mit dem zuckerfreien Anteil des Monardaeins ist:



Die Synthese derartiger Stoffe ist beabsichtigt. — Depsid-aldehyde kommen im Pflanzenreich vor; das Atranorin, dessen Konstitution *Alex. St. Pfau* abklärte<sup>2)</sup>, gehört hierhin.

Nachdem festgestellt war, dass die p-Oxy-zimtsäure im Monardaein nicht am Zuckerrest haftet, stellte sich die Frage, ob es möglich ist,

<sup>1)</sup> *J. M. Heilbron* und *J. S. Buck*, Soc. **121**, 1203 (1922); *R. Dickinson* und *J. M. Heilbron*, Soc. **1927**, 15. — *Gatewood* und *R. Robinson*, Soc. **1926**, 1959. — *P. Karrer* und Mitarbeiter, *Helv.* **10**, 742 (1927).

<sup>2)</sup> *Helv.* **9**, 650 (1926).

den Farbstoff seines Zuckers zu berauben, ohne die p-Oxy-cinnamylgruppe abzuspalten. In dieser Beziehung hatten wir nur teilweisen Erfolg. Wenn man Monardaein, wie dies bei der Hydrolyse der Anthocyane üblich ist, mit 20-proz. Salzsäure 3 Minuten kocht, fällt ein Farbstoff aus, der, wie die genaue Untersuchung zeigt, zuckerfrei ist, aber noch p-Oxy-zimtsäure enthält, die sich nach der Behandlung des Farbstoffs mit Natronlauge aus der wieder angesäuerten Lösung leicht ausäthern lässt. Aber leider sind bisher alle Versuche, diesen Farbstoff zu reinigen und gut zu krystallisieren, erfolglos geblieben<sup>1)</sup>. Wahrscheinlich wird, wie man ja erwarten muss, bei der sauren Hydrolyse des Monardaeins auch etwas p-Oxy-zimtsäure abgespalten, so dass ein Gemisch verschiedener Verseifungsprodukte ausfällt, welches geringe Krystallisationstendenz besitzt.

Doch reicht die Feststellung, dass ein zuckerfreies Spaltungsprodukt des Monardaeins noch p-Oxy-zimtsäure enthält, aus, zu beweisen, dass letztere Säure nicht am Zuckerrest haftet.

Wir haben früher<sup>2)</sup> bereits erwähnt, dass Monardin vielleicht mit Pelargonin identisch ist; mangels eines Vergleichspräparates von Pelargonin konnten wir diese Vermutung bisher nicht näher prüfen.

### Experimenteller Teil.

#### *Neue Darstellungsvorschrift für Monardaein.*

850 g getrocknetes Blütenmehl von *Monarda didyma* (Goldmelissen) rührt man mit so viel 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure an, dass das Pulver eben mit Flüssigkeit bedeckt ist, lässt 2 Stunden stehen, trennt Flüssigkeit und Ungelöstes durch Abnutschen und wäscht letzteres mit etwas methylalkoholischer Salzsäure nach. Hierauf wird durch Zusatz von 5 bis 6 Volumen Äther zum methylalkoholischen Filtrat ein harziger, roter Niederschlag ausgefällt. Diesen lösen wir in 400 bis 500 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser, filtrieren die heisse Lösung im Heisswassertrichter und kochen die Filter so oft mit Wasser aus, bis alles in Lösung gegangen ist. Zu den vereinigten, noch heissen Filtraten werden jetzt 20 g Pikrinsäure, in heissem Wasser gelöst, gegeben, worauf sich im Verlauf mehrerer Stunden das Farbstoffpikrat ölig abscheidet. Nachdem es durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit von letzterer getrennt worden ist, löst man es aus 600—700 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser, dem man ein wenig Pikrinsäure zugesetzt hat, um.

Nach 24-stündigem Stehen wird die über dem wieder ausgefallenen Monardaein-pikrat stehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Äther verrieben, und hierauf mit heissem Methylalkohol aufgeköcht, der etwas Calciumpikrat ungelöst lässt. Zum filtrierten methylalkoholischen Extrakt gibt man starke methylalkoholische Salzsäure

<sup>1)</sup> Er enthält auch noch ca. 1,8% O. CH<sub>3</sub>.

<sup>2)</sup> Helv. 10, 68 (1927).

und fällt hierauf durch Ätherzusatz das Monardaein-chlorid aus. Es ist in diesem Zustand noch etwas harzig, kann aber durch nochmaliges Lösen in Methanol und Eintropfen dieser Lösung in absoluten Äther pulverig erhalten werden. Ausbeute 35—40 g. Krystallisationsversuche des Monardaein-chlorids und -Pikrats blieben auch jetzt erfolglos, so dass das Präparat zweifellos nicht einheitlich sein wird, worauf z. B. auch der schon öfter genannte Methoxylgehalt hinweist.

*Methylierung des Monardaeins und Gewinnung von Monardin-dimethyl-äther.*

3 g Monardaein-chlorid werden in 30 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, zu der kalt gewordenen Flüssigkeit 10 g Dimethylsulfat gegeben und hernach unter ständigem Rühren mit der Turbine sehr langsam 2—3 cm<sup>3</sup> 40-proz. Natronlauge zugetropft, wobei durch Wasserkühlung die Temperatur stets um 20<sup>o</sup> gehalten wird. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen Lauge beginnt die Ausscheidung eines Produktes, dessen Menge sich allmählich vermehrt. Anfänglich verschwindet die durch den Natronlaugezusatz auftretende blaue Farbe der Lösung beim Rühren wieder, am Schluss der Methylierung hat die überstehende Flüssigkeit eine braunviolette Farbe. Man giesst sie von dem reichlich ausgefallenen, harzigen Produkt ab, verrührt letzteres mit etwas Wasser und lässt es damit 2 Stunden stehen. Hierauf verreibt man es zur Extraktion alkalilöslicher Begleitstoffe mit so viel 0,5-proz. wässriger Natronlauge, dass die harzige, rotbraun aussehende Substanz in ein gelbes Pulver zerfällt. Dieses wird möglichst rasch abgenutscht, erst mit 0,5-proz. Lauge, hierauf mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute ca. 0,4 g.

Dieses alkaliunlösliche Methylierungsprodukt des Monardaeins lösen wir zur Abspaltung der Oxy-zimtsäure in 9 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol und setzen 2 cm<sup>3</sup> 25-proz. methylalkoholische Kalilauge hinzu, worauf ein Niederschlag ausfällt, der durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser in Lösung gebracht wird. Nach halbstündigem Stehen dunstet man den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum ab, löst den Rückstand in wenig Wasser, filtriert und säuert die Lösung mit konz. Salzsäure schwach an, wobei sie die gelbrote Farbe der Anthocyan-oxoniumsalze annimmt. Man schüttelt sie zur Extraktion der abgespaltenen p-Methoxy-zimtsäure schnell mehrmals mit Äther aus und fügt hierauf einige weitere Tropfen Salzsäure hinzu, worauf nach kurzer Zeit der Farbstoff in voluminöser Form als feine rote Nadelchen auskrystallisiert. Seine Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure, aus welcher er prachtvoll herauskommt.

Die Methoxylbestimmung zeigt, dass ein Monardin-dimethyl-äther-chlorid vorliegt.

0,006140 g Subst. gaben 0,004470 g AgJ.  
 $C_{29}H_{35}O_{15}Cl$  Ber.  $OCH_3$  9,41 Gef.  $OCH_3$  9,62%



Dieser Monardin-dimethyläther ist in überschüssiger Natronlauge leicht und restlos löslich.

Aus dem Äther, mit dem man die abgespaltene p-Methoxy-zimtsäure extrahiert hatte, krystallisierte beim Verdunsten des Lösungsmittels diese Verbindung aus (0,1 g). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol begann sie, wie dies von der p-Methoxy-zimtsäure bekannt ist, bei 172° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenzuschmelzen, die bei 185° klar wurde.

*Hydrolyse des Monardin-dimethyläthers.*

Das wie oben gewonnene Farbstoffchlorid des Monardin-dimethyläthers wurde zur Abspaltung des Zuckerrestes in der üblichen Art 3 Minuten mit 20-proz. Salzsäure gekocht; auf 0,2 g Farbstoff verwendet man 12 cm<sup>3</sup> Säure. Der gebildete Pelargonidin-dimethyläther krystallisiert teils während des Erhitzens, teils beim Erkalten der Flüssigkeit aus. Man nutsch ihn ab, wäscht mit Salzsäure nach und trocknet im Vakuumexsiccator für die Analyse bei 100° (12 mm).

0,00540 g Subst. gaben	0,012310 g CO <sub>2</sub> und	0,002165 g H <sub>2</sub> O
0,00375 g Subst. gaben	0,00530 g AgJ (Methoxybest.)	
0,01160 g Subst. gaben	0,4070 g AgCl.	
C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Cl.	Ber. C 60,96	H 4,51 OCH <sub>3</sub> 18,53 Cl 10,6%
	Gef. „ 62,19	„ 4,48 „ 18,64 „ 8,68%

Da die Verbindung beim Trocknen etwas Chlor verloren hat, sind die Analysen zweckmässiger auf chlorfreie Verbindung umzurechnen. So findet man:

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 68,22	H 5,01	OCH <sub>3</sub> 20,73%
	Gef. „ 68,10	„ 4,90	„ 20,46%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**Zur Frage der Existenz optisch aktiver Carboniumsalze**

von P. Karrer und A. Helfenstein.

(13. VII. 28.)

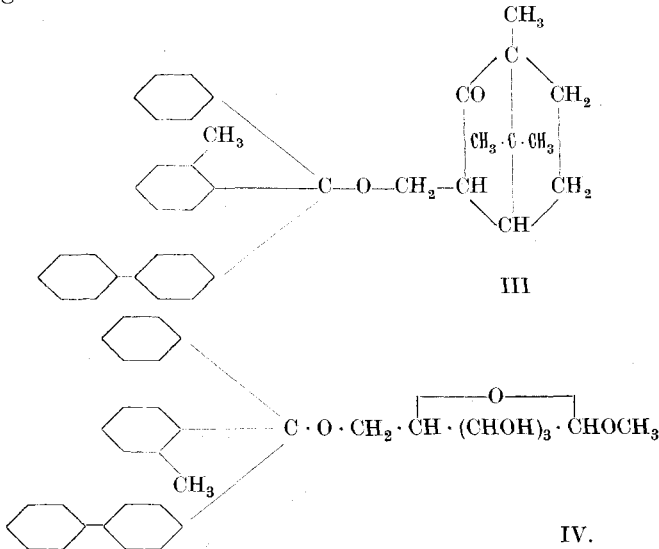
Die Anregung zu vorliegender Untersuchung ging von unseren Anthocyanarbeiten aus. Die theoretischen Erörterungen, die in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe und ähnlicher Verbindungen geführt worden sind, und die letzten Endes auf die Frage hinauslaufen, ob diese Farbstoffe chinoid oder benzoid konstituiert sind, lassen sich natürlich auch auf die Anthocyanidine übertragen. Statt als Oxoniumsalze (I), könnten diese auch als Carboniumsalze (II) aufgefasst werden.



Zugunsten der Formel II liesse sich ein eindeutiger Beweis erbringen, wenn es gelingen würde, derartige Verbindungen in optisch aktiven Formen darzustellen. Nun sind die aus natürlichen Anthocyanen durch Abspaltung des Zuckerrestes erhaltenen Anthocyanidine alle optisch inaktiv. Die Ursache dieser Erscheinung kann darin liegen, dass die Anthocyanidinsalze Oxoniumsalze, entsprechend Formel I, sind, oder darin, dass asymmetrisch gebaute Carboniumsalze so grosse Racemisierungstendenz besitzen, dass man sie unter gewöhnlichen Bedingungen nicht fassen kann.

Wir entschlossen uns daher, den Versuch zur Darstellung eines optisch aktiven Carboniumsalzes zu machen, obwohl früher von anderen Seiten<sup>1)</sup> in dieser Richtung unternommene Arbeiten keine positiven Ergebnisse gezeitigt hatten.

Als Ausgangsmaterial diente uns Phenyl-*o*-tolyl-diphenyl-methylchlorid, welches wir einerseits mit *d*-Camphylcarbinol<sup>2)</sup>, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. *H. Rupe* in Basel zu grossem Dank verbunden sind, andererseits mit *α*-*d*-Methylglucosid verätherten. Letztere Kondensation ist den Synthesen von Triphenylmethyläthern der Zucker, die *B. Helferich*<sup>3)</sup> ausführte, nachgebildet. Die beiden so erzeugten Verbindungen besitzen die Formeln



<sup>1)</sup> Vergl. z. B. *J. Schmidlin* und *Antonio Garcia-Banús*, *B.* **45**, 3185 (1912).  
<sup>2)</sup> *H. Rupe*, *A. Akermann* und *H. Takagi*, *Helv.* **1**, 452 (1918).  
<sup>3)</sup> *B.* **56**, 766 (1923); **58**, 872 (1925); *A.* **440**, 1 (1924).

Wir krystallisierten hierauf diese Äther wiederholt um, und verfolgten dabei, ob sich ihre spezifischen Drehungen änderten.

Am Camphylcarbinol-äther (III) beobachtete man dabei folgende Werte:

I. Krystallisation:	$[\alpha]_D = +28,86^{\circ}$	(in Benzol)
II. „	$[\alpha]_D = +26,53^{\circ}$	( „ „ )
III. „	$[\alpha]_D = +22,40^{\circ}$	( „ „ )
IV. „	$[\alpha]_D = +13,9^{\circ}$	( „ „ )

Der Methylglucosidäther änderte sein Drehungsvermögen durch Umkrystallisieren wie folgt:

I. Krystallisation:	$[\alpha]_D = +49,19^{\circ}$
II. „	$[\alpha]_D = +52,75^{\circ}$
III. „	$[\alpha]_D = +55,80^{\circ}$

Beide Äther zeigen somit in bezug auf ihre spezifischen Drehungen einen „Gang“, woraus hervorgeht, dass in ihnen der Phenyl-o-tolyl-diphenyl-carbinolrest in optisch aktiver Form enthalten sein muss.

Wir haben hierauf die beiden Verbindungen III und IV (letzte Krystallisationen) in ätherischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Phenyl-o-tolyl-diphenyl-methylchlorid und Camphylcarbinol bezw. Methylglucosid bei  $0^{\circ}$  gespalten. Diese Hydrolyse erfolgt sehr leicht und ist in kurzer Zeit beendigt. In beiden Fällen liess das erhaltene Phenyl-o-tolyl-diphenyl-methylchlorid aber keine Drehung erkennen. Auch als wir den [Phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther des  $\alpha$ -Methylglucosids mit äthylalkoholischer Salzsäure zerlegten, war der entstandene Phenyl-o-tolyl-diphenyl-carbinol-äthyläther



inaktiv.

Wir müssen daraus den Schluss ziehen, dass, wenigstens in dem untersuchten Fall, das Carboniumsalz eine so grosse Racemisierungsgeschwindigkeit besitzt, dass es schwerlich in optisch aktiver Form zu fassen sein wird.

Daraus ergibt sich auch, dass die eingangs aufgeworfene Frage bezüglich der Konstitution der Anthocyanidine auf diesem Weg nicht gelöst werden kann.

*[Phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther des  $\alpha$ -Methylglucosids.*

9,2 g Phenyl-o-tolyl-diphenyl-methylchlorid und 4,9 g  $\alpha$ -Methylglucosid wurden in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst, und die Reaktionsmasse über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf erwärmten wir sie noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, versetzten sie nach dem Erkalten mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und gossen sie in dünnem Strahl in etwa 600 cm<sup>3</sup> Eiswasser. Das Rohprodukt fällt flockig aus, ballt sich aber leicht harzig zusammen und lässt sich

daher nur langsam absaugen. Es wurde so lange mit Wasser nachgewaschen, bis der Pyridingeruch fast völlig verschwunden war, hierauf unter gelindem Erwärmen in ca. 150 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, die Lösung filtriert und wieder in 600 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen, der diesmal leichter filtrierbare Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Ausbeute exsiccator trocken 12 g.

Das Produkt haben wir nun im Vakuum bei 70° getrocknet und dann 5mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Petroläther ausgekocht. Der Petroläther löst etwas Phenyl-o-tolyl-diphenyl-carbinol, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol durch Smp. und Misch-Smp. identifiziert werden konnte. Die geringe Menge Carbinol scheint die Krystallisation, die anfangs nicht gelingen wollte, zu verhindern. Das so gereinigte Produkt wurde nun zur Krystallisation in 150 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, von einer Trübung, die immer wieder beim späteren Umkrystallisieren auftrat, filtriert und mit Wasser tropfenweise versetzt, bis die erste Trübung bei Zimmertemperatur bestehen blieb. Nach dem Animpfen bringt man die Reaktionsmasse in einem *Erlenmeyer*-Kolben in einen mit Wasser gefüllten Exsiccator, evakuiert ihn und stellt ihn in den Eisschrank. Über Nacht scheidet sich eine geringe Menge eines festen, aber nicht krystallinen Körpers aus, von welchem man abgiesst. Dann wird die Lösung wieder geimpft, mit dem Glasstab gekratzt und erneut im evakuierten, wassergefüllten Exsiccator in den Eisschrank gestellt. Nach 2 Tagen ist eine beträchtliche Menge (ca. 6 g) [Phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther des  $\alpha$ -Methyl-glucosids auskrystallisiert. Smp. 121°.

Polarisation in Methylalkohol nach der ersten Krystallisation:

$$[\alpha]_D = \frac{0,55 \times 10,9899}{1 \times 0,8 \times 0,1536} = + 49,19^\circ$$

Polarisation in Methylalkohol nach der zweiten Krystallisation:

$$[\alpha]_D = \frac{0,76 \times 10,488}{1 \times 0,8 \times 0,1889} = 52,75^\circ$$

Polarisation in Methylalkohol nach der dritten Krystallisation:

$$[\alpha]_D = \frac{0,47 \times 11,577}{1 \times 0,8 \times 0,1219} = 55,80^\circ$$

Die Substanz krystallisiert mit Krystallwasser, welches im Hochvakuum teilweise, aber nicht vollständig entweicht. Nach vierstündigem Trocknen bei 100° unter 1 mm Druck zeigte die Analyse noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser an.

0,011075 g Subst. gaben 0,02996 g CO<sub>2</sub> und 0,00640 g H<sub>2</sub>O

0,00757 g Subst. gaben 0,02059 g CO<sub>2</sub> und 0,00431 g H<sub>2</sub>O

C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	Ber. C 73,97	H 6,59%
	Gef. „ 73,77, 74,18 „	6,4, 6,37%.

*Zerlegung des  $\alpha$ -Methylglucosid-[phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äthers durch Chlorwasserstoff.*

1 g des vorbeschriebenen Produktes von  $[\alpha]_D = 55^\circ$  wurde in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es trat momentan Trübung und nach kurzer Zeit Krystallisation ein. Nach einigen Minuten wurde die Zufuhr von Chlorwasserstoff abgebrochen und der Niederschlag abgenutscht. Wir kochten ihn mit Ligroin, welches nur das entstandene Phenyl-o-tolyl-diphenyl-methylchlorid, Methylglucosid dagegen nicht löst, aus. Beim Erkalten des Auszuges krystallisierte die Verbindung. Sie erwies sich durch Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften als Phenyl-o-tolyl-diphenyl-methylchlorid.

0,1738 g Substanz in 9,2342 g Benzol drehten die Polarisationsebene nicht wahrnehmbar.

*Zerlegung des  $\alpha$ -Methylglucosid-[phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äthers durch alkoholische Salzsäure.*

1 g im Vakuum getrockneter [Phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther des  $\alpha$ -Methylglucosids der spez. Drehung  $[\alpha]_D = 55,8^\circ$  wurde in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und 0,3 cm<sup>3</sup> 20-proz. äthylalkoholische Salzsäure hinzugefügt, also die Konzentration der Säure auf ca. 0,2% gebracht. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur begann die Krystallisation, die nach dem Stehen über Nacht als vollständig betrachtet wurde. Der ausgefallene Äthyläther des Phenyl-o-tolyl-diphenyl-carbinols wurde daher abgesaugt, mehrmals mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,57 g. Smp. 144° nach Sintern bei 142°.

C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O	Ber. C 88,84	H 6,93%
	Gef. „ 88,98	„ 6,75%

Polarisation: 0,4438 g Substanz drehten in 12,0270 g Lösung (Benzol) im 1 dm-Rohr die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nicht.

*[Phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther des Camphylcarbinols.*

4,4 g Camphylcarbinol<sup>1)</sup> und 8 g Phenyl-o-tolyl-diphenyl-methylchlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und die Flüssigkeit einen Tag lang stehen gelassen. Dann haben wir sie 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und dann in 600 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt fiel harzig aus, konnte jedoch durch oftmaliges Durchkneten mit Eiswasser, welches man immer wieder ersetzte, fest und filtrierbar erhalten werden. Es wurde abgenutscht und mit Wasser bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs gewaschen. Ausbeute: 12 g (lufttrocken).

<sup>1)</sup> H. Rupe, Helv. 1, 452 (1918).

Das Rohprodukt lässt sich aus etwa 200 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol leicht umkrystallisieren. In der Hitze würden zur Lösung schon ca. 50 cm<sup>3</sup> genügen; dann ist jedoch der ausfallende Niederschlag teilweise harzig. Der d-Camphylcarbinol-[phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther verändert beim wiederholten Umkrystallisieren aus Alkohol seine Drehung und den Schmelzpunkt. Wir fanden:

1 Mal aus Alkohol krystallisiert: Smp. 134°.

$$[\alpha]_D = \frac{0,36 \times 10,476}{1 \times 0,88 \times 0,1485} = + 28,86^\circ \text{ (in Benzol)}$$

2 Mal aus Alkohol krystallisiert: Smp. 134—135°.

$$[\alpha]_D = \frac{0,48 \times 11,2027}{1 \times 0,88 \times 0,2303} = + 26,53^\circ \text{ (in Benzol)}$$

3 Mal aus Alkohol krystallisiert: Smp. 142° (nach Sintern bei 135°).

$$[\alpha]_D = \frac{0,48 \times 11,2292}{1 \times 0,88 \times 0,2735} = + 22,40^\circ \text{ (in Benzol)}$$

4 Mal aus Alkohol krystallisiert: Smp. 148° (Sintern bei 145°).

$$[\alpha]_D = \frac{0,15 \times 10,4582}{1 \times 0,88 \times 0,1281} = + 13,92^\circ \text{ (in Benzol)}$$

Aus der Mutterlauge von Krystallisation 4 fiel noch ein Produkt von gleichem Schmelzpunkt und fast gleicher Drehung (15,34°) aus, welches damit vereinigt wurde.

Ausbeute an 4-mal umkrystallisierter Fraktion 1,5 g.

Das Produkt zeigt unter dem Mikroskop Büschel von derben Nadeln. Es ist in Alkohol heiss leicht, kalt mässig löslich. Auch von andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird es leicht, von Wasser nicht aufgenommen.

Analyse:

10,44 mg Subst. gaben 33,15 mg CO<sub>2</sub> und 6,94 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>37</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 86,33	H 7,45%
	Gef. „ 86,57	„ 7,42%

#### *Zerlegung des vorbeschriebenen Äthers durch Chlorwasserstoff.*

1,4 g Camphylcarbinol-[phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methyl-äther mit  $[\alpha]_D = 14,5^\circ$  wurden in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, und unter Eiskühlung wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Erst nach einiger Zeit trat Trübung und dann Krystallisation des [Phenyl-o-tolyl-diphenyl]-methylchlorids ein. Nach halbstündigem Einleiten des Chlorwasserstoffs wurde der krystalline Niederschlag abgesaugt und mit absolutem Äther nachgewaschen. Die Verbindung hatte den Smp. 162° bis 163°; 0,3388 g zeigten in 16 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst keine Drehung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## Über die Einwirkung von Ammoniak auf Alkali-chromichloride und über Chromiake, die mehr als sechs Molekeln Ammoniak enthalten

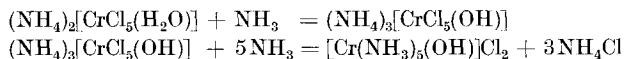
von Fritz Ephraim und Wilfried Ritter.

(18. VII. 28.)

### A. Alkali-chromichlorid und Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Alkali-chromi-chloride, wie  $K_2[CrCl_5(H_2O)]$  oder  $(NH_4)_2[CrCl_5(H_2O)]$ , ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Erstens kann sie einen Beitrag zu der Frage nach der Existenz von Ammoniakaten von Doppelsalzen liefern, deren Vorkommen bekanntlich recht selten ist<sup>1)</sup>. Zweitens liess die Reaktion Bildung von Aquo-ammoniakaten erhoffen, d. h. von Verbindungen, die gleichzeitig Wasser und Ammoniak enthalten. Solche existieren sicherlich in grosser Menge, sind aber für zweiwertige Metalle systematisch noch gar nicht untersucht. Genauer beschäftigt hat man sich nur mit den sog. Roseosalzen, den Aquoamminen des Kobalts und Chroms, deren Bildung ja auch hier zu erwarten stand. Aber gerade der Bildungsvorgang konnte Rückschlüsse auf die Darstellungsmöglichkeit auch anderer Aquo-ammoniakate gestatten. Der Ammoniak-eintritt konnte so geschehen, dass die Chloratome des Doppelsalzes durch Ammoniakmolekeln ersetzt wurden, oder so, dass sich das Wasser als leichter ersetzbar erwies als das Chlor, in welchem Falle eben kein Aquosalz zu erwarten war, oder indem schliesslich das Doppelsalz so reagierte, als zerfalle es primär in seine Komponenten.

Bei geeignetem Arbeiten liess sich die Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf Alkali-chromchloride so leiten, dass sich Hydroxopentammin-chromichlorid bildete, und zwar nach folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> *Ephraim*, B. 52, 241 (1919); *Spacu* glaubt neuerdings für das Vorkommen von Doppelsalz-ammoniakaten zahlreiche Beispiele erbringen zu können. Er gewinnt (z. B. C. 1922, III, 1045; 1924, I, 1650; 1925, I, 2435 u. a. m.) diese Verbindungen, indem er auf Doppelsalze Ammoniak einwirken lässt. Dass bei einer solchen Einwirkung ein völliger Zerfall des Doppelsalzes eintritt, wobei dann der Schwermetallbestandteil seinerseits Ammoniak addiert, wurde von *Ephraim* früher dadurch gezeigt, dass die Ammoniak-Tension des Reaktionsproduktes genau die gleiche war, wie die bei Abwesenheit der Alkalikomponente entstehende. Wir haben uns hiervon auch bezüglich der von *Spacu* beschriebenen Doppelhalogenide des Zinks, Kupfers und Cadmiums überzeugt. Die entstehenden Produkte hatten genau die äusseren Eigenschaften (Farbe) und den gleichen Gasdruck wie die alkalifreien Schwermetallammoniakate. — Anders liegt der Fall bei den von ihm beschriebenen Additionsverbindungen von Pyridin und anderen organischen Basen an Doppelsalze. Die Nichtexistenz solcher Additionsverbindungen haben wir nicht bewiesen.

Aus dem Hydroxosalz entstehen dann bei weiterer Verarbeitung sowohl Purpureosalz,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , wie Roseosalz,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ .

Der Nachweis dieses Reaktionsverlaufs, besonders der primären Entstehung von Hydroxosalz, war nicht ganz leicht, da sich das Salz aus Lösung nicht isolieren liess; der Reaktionsverlauf erschien zuerst recht kompliziert. Die Aufklärung gelang durch das Studium der weiteren Ammoniak-anlagerung bei tieferen Temperaturen. Es erwies sich dazu als notwendig, das Verhalten der verschiedenen Chromiake bei tiefen Temperaturen gegen Ammoniak zu studieren, da man sie mit Hilfe ihrer dort vergrösserten Additionsfähigkeit leichter voneinander unterscheiden konnte. So zeigte sich z. B., dass Roseosalze bei tiefer Temperatur noch Ammoniak aufnehmen, Hydroxosalze aber nicht, und es liess sich die Gegenwart der Roseosalze im trockenen Anlagerungsprodukt infolge der dafür ungenügenden Ammoniakaufnahme ausschliessen. Auch die Aufnahme der Tensionskurven solcher ammoniakreichen Additionsprodukte konnte Auskunft über die Gegenwart der verschiedenen Körper liefern. *F. Ephraim* und *S. Millmann* hatten bereits früher<sup>1)</sup> beobachtet, dass Chromiake imstande sind, bei tiefen Temperaturen noch Ammoniak aufzunehmen, und ersterer<sup>2)</sup> hatte diese Ammoniakaddition bei Kobaltiakten dann genauer studiert. Wie zu erwarten war, zeigte sich die Ammoniakaufnahme bei den Chromiakten sehr ähnlich der bei den Kobaltiakten. Besonders reichliche Mengen, nämlich 12 Molekeln, werden von den *Hexaharnstoff-chromisalzen* absorbiert.

Leitet man gasförmiges Ammoniak bei Zimmertemperatur über  $\text{K}_2[\text{CrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ , so geht die violette Farbe in grauviolett über. Während das ursprüngliche Salz sich mit grüner Farbe in Wasser löst, gibt das behandelte mit Wasser unter starker Abkühlung eine kirschrote Lösung. Die Ammoniakaddition vollzieht sich nur sehr langsam. Es waren angelagert:

nach	10	35	70	110	165	Stunden
	1	2	3	4	5	Mol. $\text{NH}_3$ .

Aufnahme einer sechsten Molekel war erst nach 200 Stunden zur Hälfte erfolgt und weitere Addition erfolgte nicht mehr. In einer Kältemischung ging die Anlagerung viel schneller, hatte bereits nach einigen Stunden 5 Mol. erreicht und stieg dann über Nacht auf 6 Mol. Das Produkt hatte die gleiche Farbe wie das erste, war aber nicht pulverig, sondern geklumpt.

Aus der kirschroten wässrigen Lösung, die sich infolge von Abscheidung von Chromhydroxyd schlecht filtrieren lässt, fällt konzentrierte Salpetersäure anfangs etwas Purpureonitrat, später orange gefärbtes Roseonitrat.

<sup>1)</sup> B. 50, 529 (1917).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 147, 24 (1925).



0,3570 g Subst. gaben	0,0797 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
0,0976 g Subst. verbrauchten	14,5 cm <sup>3</sup> 0,1-n. HCl				
0,1926 g Subst. gaben	0,6340 g Nitronnitrat.				
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ber. Cr 15,25	NH <sub>3</sub> 24,92	NO <sub>3</sub> 54,54	H <sub>2</sub> O 5,28%	
	Gef. „ 15,29	„ 25,25	„ 54,42	„ 5,04% (Diff.)	

Die Ausbeute an Roseonitrat betrug nur 27,7% der Theorie, der Rest blieb teils in Form eines violetten Salzes in Lösung (die mit der Zeit grün wurde), teils bestand er aus Chromhydroxyd, teils aus Purpureosalz. Will man das Ammoniak-Anlagerungsprodukt auf Purpureosalz verarbeiten, so kocht man es mit Salzsäure auf, wobei das rote Chlorid ausfällt:

0,1265 g Subst. gaben	0,0394 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	Ber. Cr 21,36	Gef. Cr 21,31%	

Dessen Ausbeute beträgt dann gegen 40%. Es sei erwähnt, dass nach älteren Literaturangaben K<sub>2</sub>[CrCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] beim Behandeln mit wässrigem, konzentriertem Ammoniak Chloroquo-tetramminchromichlorid geben soll. Dessen Bildung konnte bei Verwendung gasförmigen Ammoniaks nicht nachgewiesen werden.

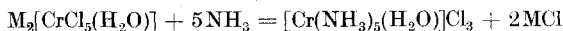
Die Anlagerung von Ammoniak an das Ammoniumsalsz  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[CrCl<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]

verläuft ganz ebenso. Angeführt sei eine Analyse des hierbei erhaltenen Purpureosalzes:

0,1686 g Subst. gaben	0,0524 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
0,1135 g Subst. verbrauchten	23,16 cm <sup>3</sup> 0,1-n. HCl				
0,2128 g Subst. gaben	0,3794 g AgCl				
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	Ber. Cr 21,37	NH <sub>3</sub> 34,85	Cl 43,74%		
	Gef. „ 21,26	„ 34,68	„ 44,12%		

Bei Verwendung flüssigen Ammoniaks entstehen die gleichen Produkte; beim Verdunsten desselben krystallisiert ein Teil des freigewordenen Ammoniumchlorids an der Oberfläche aus. *Dies ist für unser Problem von grosser Bedeutung, denn es zeigt, dass auch in diesem Fall ein Ammonikat des Doppelsalzes nicht existiert<sup>1)</sup>.*

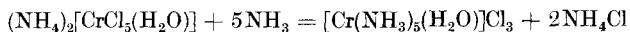
Diese zunächst mehr qualitativen Ergebnisse liessen sich verwenden, um den Gesamtverlauf der Reaktion festzulegen. Es konnte in erster Linie ermittelt werden, ob sich primär bei der Reaktion Roseosalz bilde. Dies gibt nämlich, wie unten ermittelt, mit Ammoniak weitere Additionsprodukte, deren Abbauerscheinungen sich beim Erwärmen unseres Anlagerungsproduktes geltend machen sollten, was aber nicht der Fall war. Es entstand also primär kein Roseosalz, was nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Christensen, Z. anorg. Ch. 4, 227 (1893), hatte übrigens bereits flüssiges Ammoniak auf das Kaliumsalsz einwirken lassen; weil bei seiner Arbeitsmethode das Roseosalz in Purpureosalz überging, war ihm die Bildung des Roseosalzes entgangen.

wohl hätte der Fall sein können. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass primär auch kein Purpureosalz entstand; denn es hätte dann Wasser freiwerden müssen, das seinerseits Ammoniak addiert hätte, was ebenfalls nicht eintrat. Zwar wäre der Verlauf des Abbaues, sowie die schliesslich addierte Menge von 15 Mol. Ammoniak, die sich genau feststellen liess<sup>1)</sup>, vollkommen mit folgendem Reaktionsverlauf in Einklang zu bringen:

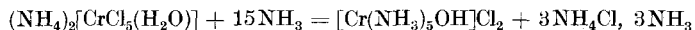
Aus dem Doppelsalz entsteht nach Zerfall in die Komponenten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in erster Linie Roseochlorid:



Es wird also Ammoniumchlorid frei, das bei tiefer Temperatur bekanntlich Ammoniak addiert, und zwar pro Molekel drei Molekeln  $\text{NH}_3$ . Eine weitere Molekel Ammoniumchlorid könnte dann durch sekundäre Umsetzung des Roseosalzes mit Ammoniak unter Hydroxosalz-Bildung entstehen.



Somit sind drei Molekeln  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstanden, die im ganzen 9 Molekeln Ammoniak zu binden vermögen. Sechs weitere Molekeln waren zur Bildung des Hydroxosalzes erforderlich, so dass die Reaktion im ganzen nach der Gleichung:



verlaufen könnte. Löst man nun das Reaktionsprodukt auf, so erleidet das Hydroxosalz seinerseits leicht Veränderung, indem es je nach Umständen zu Roseosalz oder Purpureosalz wird, was ja auch beobachtet wurde. Die Färbung des festen Ammoniak-Anlagerungsproduktes war ganz die der Hydroxosalze (violett) und von der orangen bzw. roten der Roseo- und Purpureoverbindungen ganz verschieden. Dass Hydroxosalz, im Gegensatz zum Roseosalz, wie besonders festgestellt wurde, in der Kälte kein weiteres Ammoniak addiert, steht ebenfalls mit der Tatsache der 15 addierten Ammoniakmolekeln in Einklang. Weiterhin zeigt die Abbaukurve des Ammoniak-anlagerungsproduktes (Fig. 1) deutlich einen Abbaupunkt bei  $-7^\circ$ , dem bekannten Zerfallspunkt der Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl}, 3\text{NH}_3$ . Schliesslich ist Addition und Abbau beim Kaliumdoppelsalz mit obigem Reaktionsverlauf ganz vereinbar: dieses Salz enthält ja zwei Ammoniumreste weniger. Wenn jeder derselben nachher als Ammoniumchlorid zur Addition von 3 Mol.  $\text{NH}_3$  Veranlassung gibt, so muss das Kaliumsalz demnach sechs Molekeln Ammoniak weniger addieren, als das Ammoniumsalz, was in der Tat beobachtet wurde. 12,50 g  $\text{K}_2[\text{CrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$  addierten in der Kältemischung 5,9 g Ammoniak entspr. 9,0 Molekeln. Fig. 2 gibt die Abbaukurve dieses Additionsproduktes.

<sup>1)</sup> 8,73 g  $(\text{NH}_4)_2[\text{CrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$  addierten in der Kältemischung 8,4 g Ammoniak, entspr. 15,0 Molekeln.

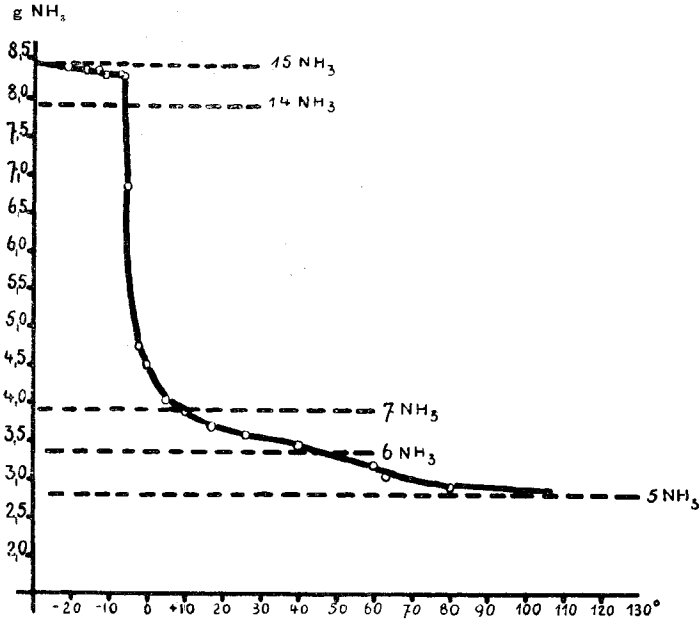


Fig. 1. Ammonium-chromichlorid.

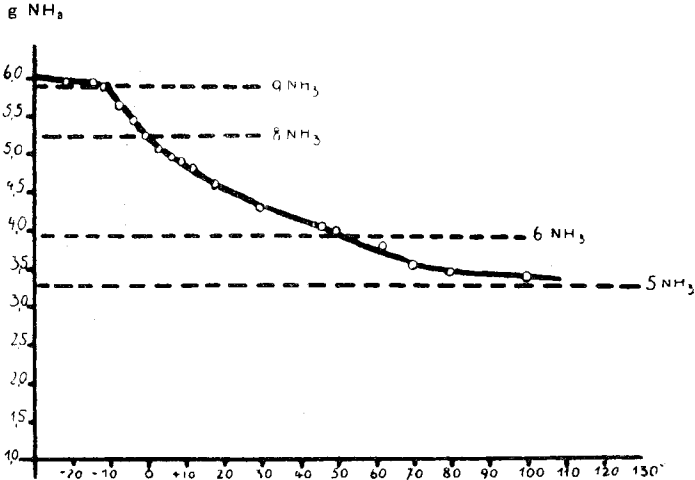


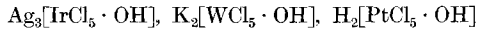
Fig. 2. Kalium-chromichlorid.

Jedoch entspricht obige Erklärung des Vorganges noch nicht völlig den Tatsachen. Die dort angenommene primäre Bildung von Roseosalz scheint nämlich deshalb ausgeschlossen, weil wir aus Roseosalz und Ammoniakgas nicht Hydroxosalz darstellen konnten. Es ist daher wohl am richtigsten, anzunehmen, dass die allererste Reaktion

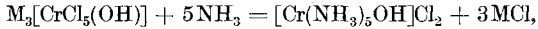
bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Doppelsalz die Bildung einer Pentachloro-hydroxo-Verbindung ist:



Analoge solcher Verbindungen sind bekannt, z. B.



u. a. m., die auch auf analoge Weise entstehen. In diesen Hydroxopentachloroverbindungen findet nun durch weiteres Ammoniak eine Verdrängung des Chlors statt



so dass die Bildung des Hydroxopentamminchlorides auch erfolgt, ohne dass zuerst Roseosalz entsteht, das sich ja, wie erwähnt, nicht in Hydroxosalz verwandelt. Im übrigen bleiben die Reaktionsprodukte die gleichen wie oben beschrieben.

### B. Chromiäke mit hohem Ammoniakgehalt.

Da sich die obige, relativ einfache Deutung des Reaktionsverlaufes zwischen Ammoniak und Alkali-chromichlorid nicht von vornherein vermuten liess, so musste eine breitere experimentelle Grundlage zur Beurteilung geschaffen werden, indem eine grössere Anzahl von Chromiäken auf ihr Verhalten gegen Ammoniak bei tiefen Temperaturen geprüft wurde. Das dabei eingeschlagene Verfahren war das gleiche, das F. Ephraim<sup>1)</sup> für die Untersuchung der Kobaltäke angewendet hatte.

*[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Br<sub>3</sub> mit Ammoniak.* — 3,46 g Luteo-chromi-bromid addierten bei Zimmertemperatur kein Ammoniak, in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung aber 0,50 g. Drei Molekeln hätten einer Gewichtszunahme von 0,45 g entsprochen. Die vorher gelbe Substanz nahm dabei eine rötliche Tönung an. Beim Erwärmen erfolgte zunächst nur eine sehr geringe Ammoniakabspaltung, die erst einige Grade oberhalb des Nullpunktes bemerkenswert wurde und sich dann bei erneutem langsamem Abkühlen bis 2,6° zurückverfolgen liess. Dieser Abbaupunkt war scharf bestimmt und liess sich bei wiederholtem Auf- und Abgleitenlassen der Temperatur immer wieder feststellen. Der Abbau erfolgte bis fast zur Zusammensetzung des Monammins. Darauf konnte man die Temperatur steigern, ohne dass erneute Ammoniakentwicklung stattfand. Erst oberhalb 30° wurde solche wieder bemerkbar, und war dann bis 28,5° zurück verfolgbar, welche Temperatur als Zersetzungspunkt des Monammins gelten kann. Der Zerfall dieser Verbindung erfolgt aber nicht völlig bei dieser Temperatur, sondern lässt sich erst durch Erwärmen auf etwa 45° vollenden. Er findet also über eine Reihe von festen Lösungen hin statt. Die Fig. 3 gibt den Gehalt der 3,46 g Salz an angelagertem Ammoniak wieder (Ordinate: g NH<sub>3</sub>, Abszisse: Temperatur). Das Auftreten des Triammins und

<sup>1)</sup> l. c.

Monammins ist unverkennbar. Das entsprechende Kobaltiak hatte die gleichen Additionsstufen erkennen lassen. Bei ihm fand der Zerfall des Triammins bei  $-3^{\circ}$ , der des Monammins bei  $4,5-10^{\circ}$  statt.

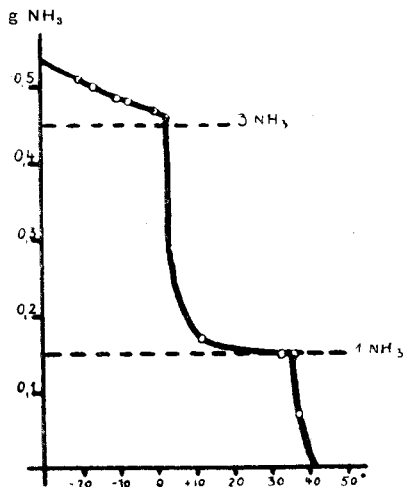


Fig. 3. Luteobromid.

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$  mit Ammoniak. — Luteonitrat addierte schon bei Zimmertemperatur etwa zwei Molekeln Ammoniak. Dabei trat nur geringe Farbaufhellung und Volumvermehrung ein. In der Kältemischung stieg die Anlagerung auf 3,5 Molekeln, ohne wesentliche Änderung des Äusseren. 2,25 g Luteonitrat hatten in der Kältemischung 0,36 g Gas aufgenommen; eine Molekel entsprach 0,11 g. Beim Abbau zeigte sich kein Kurvenknickpunkt, die Verbindung zersetzte sich vielmehr mit steigender Temperatur kontinuierlich; die Abbaukurve (Fig. 4) ist die typische einer festen Lösung; es ist vorauszusehen, dass der Ammoniakgehalt bei tieferer Temperatur noch höher sein wird.

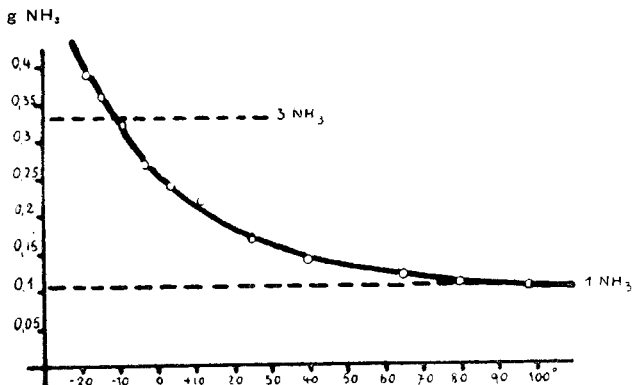
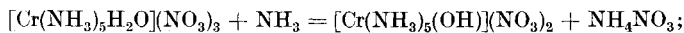


Fig. 4. Luteonitrat.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$  mit Ammoniak. — Roseo-chromi-nitrat färbt sich bei Berührung mit gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur tiefrot. Es entsteht schliesslich eine feucht aussehende, bräunlich violette Substanz. Schon hieraus ist zu schliessen, dass nicht eine blossе Anlagerung von Ammoniak, sondern eine Umsetzung stattfindet. Da die aufgenommene Ammoniakmenge eine Molekel beträgt und da dies Ammoniak erst bei auffällig hoher Temperatur, zugleich mit etwas Wasser, wieder entweicht, so wäre zu vermuten, dass sich Hydroxosalz bildet, nach der Gleichung:



aber der Reaktionsverlauf ist ein anderer, denn Hydroxosalz addiert kein Ammoniak, wie besondere Versuche zeigten. — Dieses Reaktionsprodukt addierte in der Kältemischung noch weitere 5 Ammoniakmolekeln, ohne dass damit wohl das Maximum der Addition erreicht war. Die Abspaltung dieser fünf Molekeln geschah bei steigender Temperatur ohne bemerkenswerte Haltepunkte und über ein relativ kurzes Temperatur-Intervall. Bei etwa 10° waren sie wieder entwichen, worauf erst bei hoher Temperatur das Anfangsgewicht erreicht wurde. Das Abbauprodukt nahm die Farbe des Roseosalzes nicht mehr an; es hatte sich schliesslich wohl Nitratosalz gebildet. Kurve 5 gibt die Verhältnisse wieder.

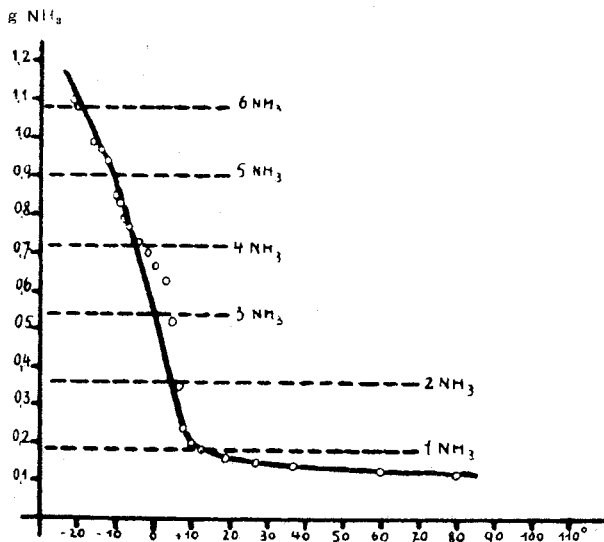


Fig. 5. Roseonitrat.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  mit Ammoniak. — Die Erscheinungen am Roseo-chromi-chlorid bei der Behandlung mit Ammoniak waren die gleichen, wie beim Nitrat. In der Eis-Kochsalz-Kältemischung

wurden im ganzen etwa 7,5 Molekeln Ammoniak addiert. Zur Verwendung kamen 2,54 g Salz, einer Molekel Ammoniak entsprechen 0,165 g. Die Addition bei Zimmertemperatur betrug 0,19 g, in der Kältemischung 1,25 g. Der Verlauf des Abbaues ist aus Figur 6 ersichtlich. Die Knickpunkte bei 2 und 6 Molekeln Ammoniak sind durchaus zweifelhaft, derjenige bei 4 Molekeln dagegen ausgeprägt.

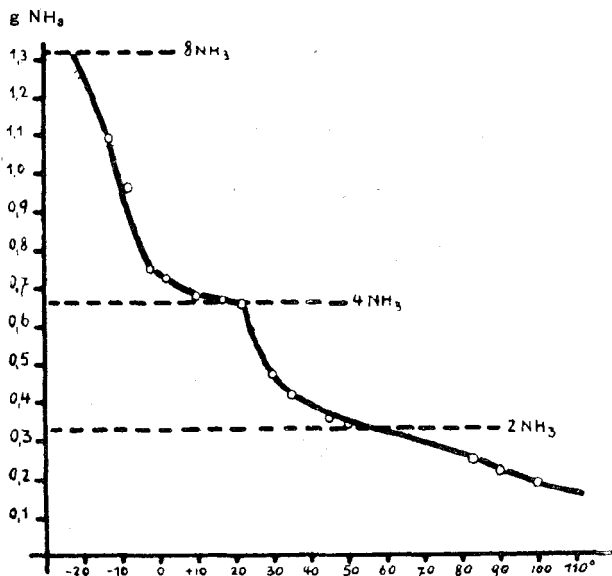


Fig. 6. Roseochlorid.

*[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]Br<sub>3</sub> mit Ammoniak.* — Bei Gleichheit der äusseren Erscheinungen war die Ammoniakaufnahme durch Roseo-chrombromid viel stärker. Angewendet wurden 2,91 g Salz, eine Molekel Ammoniak entsprach 0,125 g. Bei Zimmertemperatur wurden schon 3 Molekeln aufgenommen, in der Kältemischung fast zwölf. Der Abbau ist aus Kurve 7 ersichtlich: kein einziger Knickpunkt ist so ausgeprägt, dass mit Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden kann. Jedoch ist das Vorhandensein eines vom Oktamin zum Tetrammin führenden Abbaupunktes bei  $-4,8^{\circ}$ , sowie eines Knickpunktes bei  $23,7^{\circ}$  nicht ganz unwahrscheinlich. Oberhalb  $100^{\circ}$  wurde die Wasserabgabe stark, die Rotfärbung ging nicht wieder zurück.

Die Erscheinungen bei den Roseo-chromiaken sind den bei den Roseo-kobaltiaken früher beobachteten recht ähnlich. Bildung von Luteosalz beim Abbau wurde nicht beobachtet. Die Chromverbindungen halten das Ammoniak fester als die Kobaltsalze; z. B. wurde für das Roseo-kobaltchlorid und -bromid das Auftreten des Triammins bei  $-8,5$  bzw.  $21^{\circ}$  festgestellt, bei den entsprechenden Chromverbindungen war die Zusammensetzung des Triammins erst bei  $28$  bzw.  $60^{\circ}$  erreicht.

$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$  und  $[Cr(NH_3)_5Br]Br_2$  mit Ammoniak. — Diese Chloro- und Bromo-purpureosalze addierten gar kein Ammoniak. Auch bei den Kobaltiaken hatten Purpurechlorid und -bromid nichts addiert.

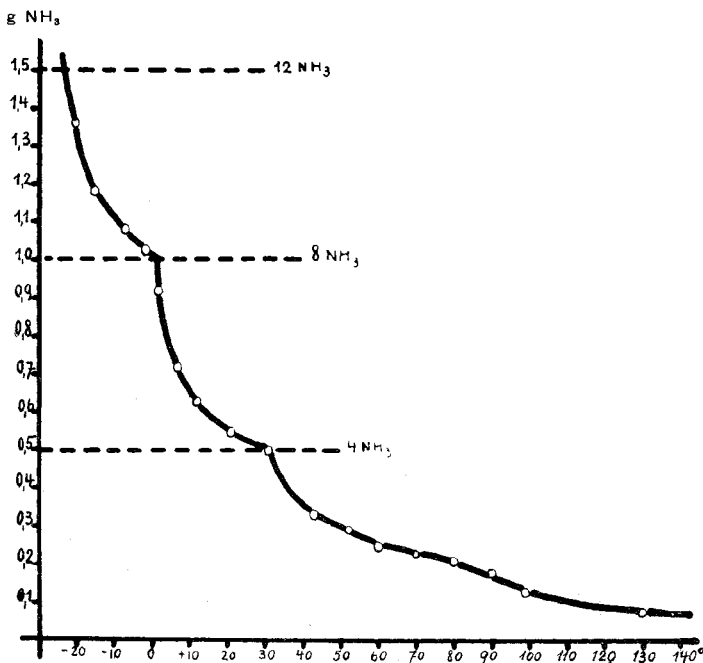


Fig. 7. Roseobromid.

$[Cr(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2$  mit Ammoniak. — Das Xanthonitrat nimmt bei Zimmertemperatur noch kein Ammoniak auf, jedoch in einer Kältemischung, und hält es dann auch bei etwas höheren Temperaturen zurück. Bei etwa  $-24^\circ$  dürfte die Aufnahme zwei Molekeln entsprechen, doch wurde keine bestimmte Verbindung festgestellt, sondern der Abbau erfolgte ohne Knickpunkte über ein kontinuierliches Gebiet fester Lösungen. Angewandt wurden 2,10 g Xanthosalz, eine Molekel Ammoniak würde einer Gewichtszunahme von 0,116 g entsprechen. Der Verlauf des Abbaues ist aus der Figur 8 ersichtlich.

$[Cr(NH_3)_5CNS](NO_3)_2$  und  $[Cr(NH_3)_5CNS]Br_2$  mit Ammoniak. — Im Gegensatz zum Jodid und Rhodanid lagerten diese beiden Rhodanato-pentammin-salze kein Ammoniak an, auch nicht in der Kältemischung. Es ist dies ein Zeichen dafür, dass bei den folgenden die am Kern befindliche Rhodangruppe für die Anlagerung nicht der massgebende Bestandteil ist.



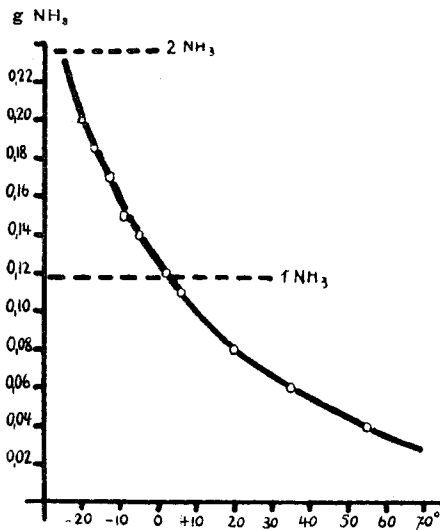


Fig. 8. Xanthonitrat.

$[Cr(NH_3)_5CNS]J_2$  mit Ammoniak. — Das Rhodanato-pentammin-jodid addierte zwar bei Zimmertemperatur kein Ammoniak, wohl aber in der Kältemischung, und hielt einen Teil davon dann auch bei Zimmertemperatur noch fest. Die Aufnahme in der Kältemischung betrug etwa drei Molekeln (3,36 g Jodid nahmen 0,36 g auf), der Abbau erfolgte durchaus über feste Lösungen, wie aus der Kurve 9 ersichtlich ist.

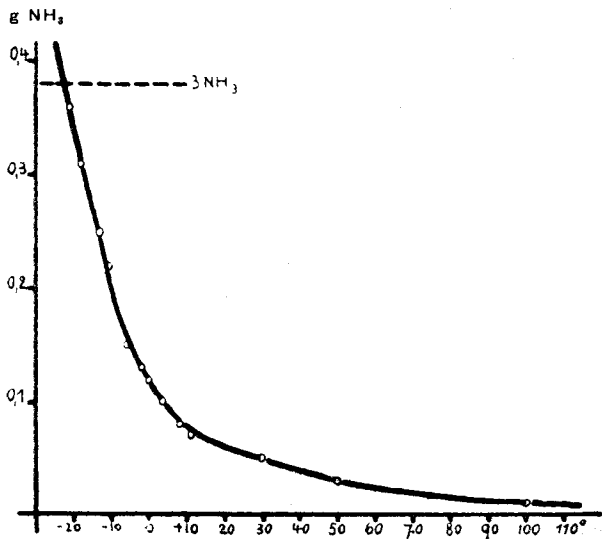


Fig. 9. Rhodanato-pentammin-chromijodid.

$[Cr(NH_3)_5CNS](CNS)_2$  mit Ammoniak. — Bei ähnlichem Verhalten wie beim Jodid nahm das Rhodanato-pentammin-rhodanid erst in der Kältemischung Ammoniak auf, und zwar etwa zwei Molekeln. 4,00 g addierten 0,44 g Ammoniak, während eine Molekel 0,219 g entsprechen. Der Abbau erfolgte wieder über feste Lösungen (vgl. Fig. 10). In einem besonderen Versuch wurde bei der Temperatur des festen Kohlendioxyds Ammoniak auf dem Salz verflüssigt, wobei übrigens eine sehr intensive Orangefärbung beobachtet wurde, die beim Erwärmen wieder verschwand. Aber auch diese Substanz hatte nach Erwärmung auf die Temperatur der Kältemischung nicht mehr als zwei Molekeln Ammoniak aufgenommen. Ob diese Aufnahme einer bestimmten Verbindung entspricht, ist noch nicht entschieden worden.

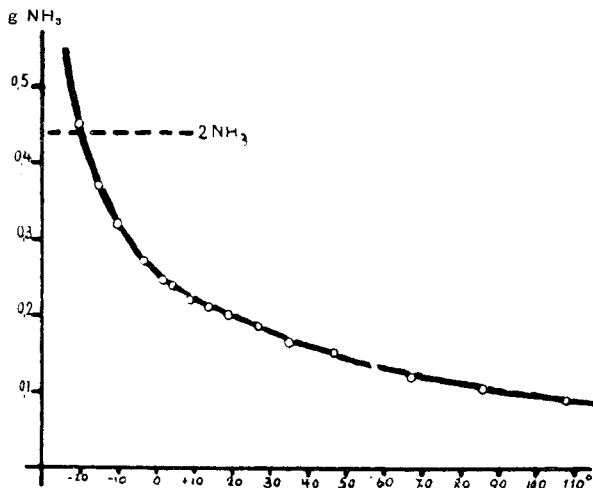


Fig. 10. Rhodanato-pentammin-chromirhodanid.

$[Cr(NH_3)_4C_2O_4]NO_3$  mit Ammoniak. — Die Verbindung lagerte auch in der Kältemischung kein Ammoniak an.

$[Cr(NH_3)_5OH]Cl_2$  mit Ammoniak. — Ob das Hydroxo-pentammin-chlorid Ammoniak anlagere, war zur Entscheidung des in der vorigen Arbeit geschilderten Reaktionsverlaufes zwischen den Chromi-doppelchloriden und Ammoniak von sehr grosser Wichtigkeit. Die Frage kann verneint werden. Zwar war es nicht möglich, wasserfreies Hydroxochlorid anzuwenden, da die nach King<sup>1)</sup> dargestellte Verbindung, die eine Molekel Krystallwasser enthält, nicht unzersetzt entwässert werden kann. Aber ein solcher Wassergehalt erhöht im allgemeinen die Menge des angelagerten Ammoniaks, da sich solches noch in etwa abgespaltenem Wasser auflöst. Hier jedoch

<sup>1)</sup> Soc. 127, 2100 (1925).

addierten 5,01 g Salz bei Zimmertemperatur gar kein Ammoniak, in der Kältemischung nur 0,12 g, entsprechend einem Drittel Molekel, das ist eine Menge, die für die Betrachtungen der vorstehenden Arbeit vernachlässigt werden kann. Das aufgenommene Ammoniak wird übrigens beim Erwärmen nicht bei bestimmter Temperatur abgegeben.

*[Cr(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> mit Ammoniak.* — Hexaharnstoff-chromichlorid addiert, wenn bei 65° entwässert, bei Zimmertemperatur kein Ammoniak, in der Kältemischung aber 8 Molekeln. 4,83 g Salz nahmen 1,23 g Ammoniak auf; eine Molekel entspricht 0,158 g. Der Abbau erfolgte nach geringer Überhitzung von -13,2° ab in steiler Kurve über feste Lösungen. Bei -2,1° ist die Hälfte des Ammoniaks abgegeben und vielleicht liegt hier ein, allerdings nur schwach ausgeprägter Kurvenknickpunkt, der die Existenz eines Tetrammins anzeigen würde. Aber die Abweichung von dem normalen Kurvenzug liegt fast innerhalb der Beobachtungsfehler. Vgl. Kurve 11.

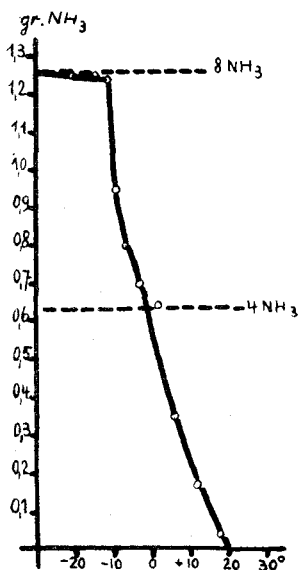


Fig. 11. Hexaharnstoff-chromichlorid.

*[Cr(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Br<sub>3</sub> mit Ammoniak.* — Das Hexaharnstoff-chromi-bromid lagert erst in der Kältemischung Ammoniak an, und zwar nicht weniger als 12 Molekeln. 4,57 g Salz addierten 1,48 g Ammoniak, ber. für 1 Mol. 0,119 g. Der Abbau dieses sehr hohen Ammoniakates beginnt erst bei -1,6°. Er setzt hier stürmisch ein, führt aber noch kaum zu Ende. Bei sehr langsamem Weitererwärmen ist er nach mehreren Tagen bei 10° abgeschlossen.

*[Cr(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]J<sub>3</sub> mit Ammoniak.* — 5,12 g Hexaharnstoff-chromi-jodid addierten erst in der Kältemischung 1,36 g Ammoniak,

was wieder 12 Molekeln entspricht. 1 Mol. würde 0,11 g  $\text{NH}_3$  erfordern. Beim Abbau erfolgt dann keine Gasentwicklung beim Erwärmen bis  $8,5^\circ$ . Hier setzt sie stürmisch ein und ist dann bis  $3,5^\circ$  wieder zurückverfolgbar, welche Temperatur also als Zerfallspunkt des Dodekammins anzusehen ist. Auch hier dauerte der Gesamtabbau, der schliesslich nur unter Erwärmung verlief, mehrere Tage. Er war bei  $15^\circ$  abgeschlossen.

Alle drei Hexaharnstoff-chromisalze vermehren ihr Volumen bei der Ammoniak-anlagerung bedeutend, etwa auf das Doppelte. Dabei hellt sich die grüne Farbe auf und bleibt auch nach Vertreibung des Ammoniaks heller, da die Salze zu staubfeinen Pulvern zerfallen sind.

Es zeigt sich hier sehr schön die Temperaturzunahme des Zerfallspunktes in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid, die ja auch sonst regelmässig bemerkt wird. Von Interesse ist die ungewöhnlich hohe Ammoniakmenge (12 Mol.) und die Tatsache, dass sie innerhalb eines doch sehr engen Temperaturintervalls entweicht. Es musste noch die Frage beantwortet werden, ob vielleicht die Harnstoffmolekeln als solche Ammoniak zu binden vermögen. Zu diesem Zwecke wurde freier Harnstoff mit Ammoniakgas behandelt, von dem jede Molekel in der Tat eine Molekel Ammoniak absorbierte, also nur die Hälfte der durch das Harnstoff-chromisalz aufgenommenen Menge. Dieses Ammoniak entweicht bei  $-4,2^\circ$  wieder vollkommen; es hat also nicht etwa Guanidinbildung stattgefunden.

Es wurde schliesslich noch festgestellt, dass auch Thioharnstoff Ammoniak zu binden vermag, und zwar ebenfalls eine Molekel, die bei  $7,4^\circ$  entweicht.

### C. Zur Darstellung von Roseo- und Purpureo-chromiaken.

So zahlreich die bisher dargestellten Chromiake sind, so kennen wir doch keine Methode, eines derselben in grossen Quantitäten schnell und leicht herzustellen, ausser etwa dem *Reinecke'schen* Salz, in dem der Chromrest als Anion fungiert. Gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Doppelhalogenide des Chroms schien sich nun eine günstigere Methode zu ergeben.

Ein bekannter Weg zur Herstellung von Chromiaken besteht in der Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf wasserfreies Chromchlorid<sup>1)</sup>. Die Verwendung der Methode im Grossen scheidet daran, dass die Reaktion erst beim Erwärmen der Mischung gegen Siedetemperatur des Ammoniaks erfolgt, — gasförmiges Ammoniak wirkt auf  $\text{CrCl}_3$  nur mit äusserster Langsamkeit, — dann aber zu einer so starken Wärmeentwicklung führt, dass die Vergasung des Ammoniaks oft in fast explosiver Weise erfolgt. Sie liefert ein Gemisch von Hexammin- und

<sup>1)</sup> *Christensen*, Z. anorg. Ch. **4**, 227 (1893); *Lang und Carson*, Am. Soc. **26**, 414 (1904).

Pentamminsalz, aber es ist wegen der Heftigkeit der Reaktion nicht rätlich, mehr als einige Gramm Chromchlorid auf einmal zu verarbeiten.

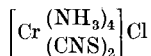
Es wurde nun versucht, das Ammoniak nicht als reine Flüssigkeit zu verwenden, sondern in Form der sogenannten *Divers'schen* Lösung, einer Auflösung von Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak, das dessen Siedepunkt so stark heraufsetzt, dass die flüssige Form noch bei Zimmertemperatur haltbar ist. Da in ihr das Ammoniak in Solvatform an das Salz gebunden ist und seine Freimachung Energie erfordert, so war zu hoffen, dass diese aufzuwendende Energie die Reaktion bremste. Ausserdem ist die Handhabung der *Divers'schen* Lösung bequemer als die des verflüssigten Ammoniaks. Sie lässt sich bekanntlich sehr bequem darstellen durch Überleiten gasförmigen Ammoniaks über festes Ammoniumnitrat.

Die Erwartungen wurden anfangs nicht erfüllt. Wasserfreies Chromchlorid reagiert zunächst mit der *Divers'schen* Lösung kaum mehr als mit gasförmigem Ammoniak; im Laufe einiger Tage bildete sich zwar etwas Chromiak, das als ein Gemisch von Luteo- und Purpureosalz identifiziert wurde, aber die Ausbeute war ungenügend. Versuche, das Chromchlorid durch Zusatz von etwas Chromosalz, Stannosalz, Knochenkohle oder Silicagel reaktionfähiger zu machen, deren erstere ja seine Löslichkeit in Wasser katalytisch befördern, verliefen resultatlos.

Bessere Resultate wurden erzielt, als statt der mit Ammoniumnitrat dargestellten *Divers'schen* Lösung eine ähnliche Flüssigkeit aus Ammoniumrhodanid und Ammoniak angewandt wurde. Letzteres Salz addiert Ammoniak noch besser als das Ammoniumnitrat. Es wurde zu diesem Zwecke festes Ammoniumrhodanid bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt und in die entstandene Flüssigkeit bei 0° gepulvertes wasserfreies Chromchlorid eingetragen. Nach einiger Zeit beginnt eine Umsetzung, während deren sich ein rotes Chromiak ausscheidet. Das verbrauchte Ammoniak wurde von Zeit zu Zeit durch erneutes Einleiten von Gas ergänzt<sup>1)</sup>. Das rote Salz umhüllte das Chromchlorid sehr dicht und selbst nach mehrwöchentlichem Stehen wurde nicht alles angegriffen. Nach mehrtägiger Reaktion lässt man das Ammoniak verdunsten und entzieht dem Rückstand zunächst das Ammoniumrhodanid durch möglichst wenig Wasser. Löst man den festen Rückstand in mehr Wasser, so hinterbleibt das unveränderte Chromchlorid, das für einen neuen Versuch verwendet werden kann, und aus der Lösung kristallisiert nach Zusatz von Salzsäure oder nach Einleiten von Chlorwasserstoffgas ein rotes Chromiak aus, von dem eine weitere, kleine Menge durch Einleiten von Chlorwasserstoff auch in den ersten wässrigen Extrakt erhalten werden kann.

<sup>1)</sup> Es ist zu vermuten, dass die Reaktion noch besser verlaufen wird, wenn man sie bei höherer Temperatur im Autoklaven vornimmt.

Dieses Chromiak erwies sich als Dirhodanato-tetrammin-chromi-chlorid,



0,2240 g Subst. gaben 0,0620 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

0,3523 g Subst. gaben 0,6265 g  $\text{AgCl} + \text{AgCNS}$

0,2293 g Subst. verbrauchten 33,25  $\text{cm}^3$  0,1-n.  $\text{HCl}$

0,3128 g Subst. gaben 0,5445 g  $\text{BaSO}_4$

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{CNS})_2]\text{Cl}$  Ber. Cr 19,19  $\text{NH}_3$  25,04 CNS 42,73 Cl 13,04%

Gef. „ 18,94 „ 24,64 „ 43,30 „ 13,39%

Durch hier nicht wiederzugebende Überlegungen konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass die Bildung dieses Salzes derart verlief, dass zuerst Dichloro-tetrammin-chromichlorid  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  entsteht, das dann durch Rhodanammonium in das Dirhodanatosalz verwandelt wird.

Die besten Resultate wurden schliesslich erhalten, als nicht wasserfreies Chromchlorid, sondern das Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2[\text{CrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$  mit *Divers'scher* Lösung behandelt wurde. Diese Reaktion war auch deshalb günstiger, als hierbei das früher schlecht zugängliche *Roseosalz*, sowie das ebenfalls wertvollere *Purpureosalz* in reichlicher Menge erhältlich waren. Hier führte übrigens die Anwendung *Divers'scher* Lösung aus Ammoniumrhodanid nicht zum Ziel, wohl aber die aus Ammoniumnitrat.

Will man hauptsächlich auf *Roseosalz* arbeiten, so sättigt man z. B. 80 g Ammoniumnitrat unter Eiskühlung mit Ammoniak und trägt soviel gepulvertes Ammonium-chromichlorid ein, bis die Mischung ziemlich fest geworden ist. Im vorliegenden Falle sind hierzu ungefähr 65 g erforderlich, das ist etwa die Hälfte der Menge, die bei vollständiger Ausnutzung des Ammoniaks verwendet werden müsste. Beim Eintragen tritt anfangs schwaches Zischen und Erwärmung ein, die sich bei unvorsichtigem Arbeiten bis zum Aufschäumen und starker Ammoniakentwicklung steigert. Ist die Masse teigig, so schaufelt man sie aus dem Gefäss, da sie sich nach völligem Erstarren schwer daraus entfernen lässt. Die entstehenden 160—170 g des Reaktionsproduktes werden nach möglichster Zerkleinerung mit 150 g Salpetersäure, D. 1,4, verrieben und darauf auf einem Trichter aus Porzellanfiltermasse abgesaugt. Der Rückstand enthält *Roseo-* und *Purpureonitrat*, sowie noch Ammoniumsalze. Er wird auf Ton getrocknet, wiegt etwa 75 g und ist meist schön gelb gefärbt. Er wird nunmehr in Portionen zu 10 g in 10—12  $\text{cm}^3$  warmem Wasser gelöst, von ungelöstem filtriert und nach Abkühlen mit konz. Salpetersäure gefällt. Man erhält so 35 g *Roseonitrat*, entsprechend 45 Prozent der Theorie. Die Analyse, die sehr gut stimmte, sei hier nicht angeführt.

Will man auf *Purpureosalz* arbeiten, welches auch im Filterrückstand des *Roseosalzes* noch vorhanden ist, so verwandelt man die

Roseosalzlösung nach einer der bekannten Methoden in Purpureosalz; es hat dies aber geringeres Interesse, da auch sonst schon leichtlich bequeme Methoden zur Herstellung dieses Salzes bekannt sind. Das oben geschilderte Verfahren liefert Chromiak, das bald aus überwiegend Roseosalz, bald aus überwiegend Purpureosalz bestand, ohne dass wir ermitteln konnten, welches die Ursache dieser Reaktionsverschiedenheit ist. Die Temperatur scheint dabei keinen wesentlichen Einfluss zu besitzen.

Statt des Ammonium-chromichlorides kann auch Kaliumchromchlorid verwendet werden, das wir in sehr bequemer Weise durch Erhitzen einer salzsauren Lösung von Kaliumchromat (oder einer solchen, die Kaliumbichromat und die berechnete Menge Kaliumchlorid enthielt) mit Alkohol und nachheriges Eindampfen gewannen.

Einwirkung *Divers'scher* Lösung auf grünes Chromchlorid oder auf Chromalaun führte nicht zu erfreulichen Produkten. Erstere Reaktion gab hauptsächlich Chromhydroxyd, letztere nur sehr geringe Mengen von Roseo- und Purpureosalz.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

---

## Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile II<sup>1)</sup>. Die Konstitution der Barbatinsäure

von Alexander St. Pfau.

(13. VIII. 28).

Im Jahre 1848 isolierte *Stenhouse*<sup>2)</sup> durch Behandeln von roher Usninsäure aus der Flechte *Usnea ceratina* Ach. (nach früherer Nomenklatur *U. barbata* L.<sup>3)</sup>) mit Kalkwasser das  $\beta$ -Orcin (IX). Viel später<sup>4)</sup> fanden *Stenhouse* und *Groves*, dass dieses Phenol nicht aus Usninsäure, sondern aus einer neuen Säure vom Smp. 186<sup>o</sup>, die sie Barbatinsäure nannten, entstehe. Sie stellten für sie die Bruttoformel  $C_{19}H_{20}O_7$  auf (die sich in der Folge als richtig erwies) und fanden, dass die Säure beim Kochen mit Kalkwasser  $\beta$ -Orcin und Kohlendioxyd bildet.

*O. Hesse*<sup>5)</sup> entdeckte dieselbe Substanz in der Flechte *Rhizocarpon geographicum* L. und gab ihr den Namen Rhizonsäure<sup>6)</sup>. Beim Kochen

<sup>1)</sup> I. Mitteilung Helv. **9**, 650 (1926).

<sup>2)</sup> A. **68**, 104 (1848).

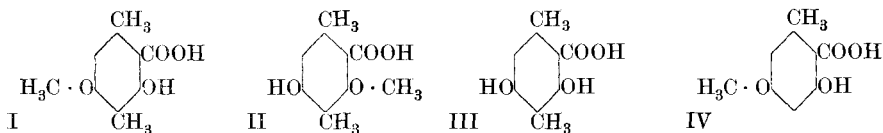
<sup>3)</sup> Es ist dies die bekannte Bartflechte, die besonders in höheren Lagen verbreitet ist und den Behang der Fichten- und Tannenäste bildet; nach *W. Zopf*, A. **324**, 63, 65 (1902), enthält diese Flechte 4,5–5,5% Barbatinsäure.

<sup>4)</sup> A. **203**, 285 (1880).

<sup>5)</sup> B. **31**, 664 (1898); J. pr. [2] **58**, 526 (1898).

<sup>6)</sup> Erst später erkannte *O. Hesse* die Identität seiner Rhizonsäure mit Barbatinsäure: J. pr. [2] **68**, 14 (1903).

mit Barytwasser lieferte die Säure ausser  $\beta$ -Orcin und Kohlendioxyd eine neue Säure  $C_{10}H_{12}O_4$  vom Smp.  $186^\circ$ , die er Rhizoninsäure benannte; es war eine Carbonsäure des  $\beta$ -Orcin-monomethyläthers, für die also Formel I oder II in Betracht kamen. Für die Barbatinsäure nahm er eine depsid-artige Verkettung einer Mol. Rhizoninsäure und einer Mol. der (nicht existenzfähigen)  $\beta$ -Orcin-carbonsäure (III) an; es waren also 6 verschiedene Formeln möglich, je nachdem die erste oder die zweite Säure in die Molekel der anderen mit der Carboxylgruppe eingreift und je nach der Zusammensetzung I oder II der Rhizoninsäure.



1916 veröffentlichte *A. Sonn*<sup>1)</sup> eine Abhandlung über die Synthese der Rhizoninsäure, auf Grund deren er dieser Säure mit Vorbehalt die Formel II gab; er erwähnte noch, dass der Smp. nur bei langsamem Erhitzen bei  $186^\circ$  liege, in Wirklichkeit wäre er um einige Grade höher.

Schliesslich erschien eine Arbeit von *M. Nakao*<sup>2)</sup> über die Bestandteile der Flechte *Ramalina dilacerata* Hoffm. Die daraus isolierte Obtusatsäure  $C_{18}H_{18}O_7$  gab beim Kochen mit Barythydrat eine Säure  $C_{10}H_{12}O_4$  vom Smp.  $210^\circ$ , Orcin und Kohlendioxyd. Er gab der Säure die Konstitution I und nannte sie Iso-rhizoninsäure, um die Verschiedenheit von Rhizoninsäure II auszudrücken.

Gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigen Bestandteile der Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. erhielt ich als Nebenprodukt einige Gramm einer Säure  $C_{10}H_{12}O_4$ , die in ihrem ganzen Verhalten der Everninsäure IV sehr ähnlich war. Mit Ferrichlorid gab sie wie jene eine violette Färbung und beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen spaltete sie schon bei tieferer Temperatur Kohlendioxyd ab, so dass eine genauere Bestimmung des Schmelzpunktes nur auf dem Bloc Maquenne möglich war, wo sie bei ungefähr  $235^\circ$  schmolz. Der Schmelzpunkt im Röhrchen betrug bei raschem Erhitzen  $210$ — $211^\circ$ ; wurde die Substanz jedoch 2 Minuten auf  $190^\circ$  erhitzt, so schmolz sie schon bei ca.  $195^\circ$ .

Der einzige Umstand, der die Verschiedenheit der Rhizoninsäure und Iso-rhizoninsäure bedingte, war der Schmelzpunktsunterschied. Wie gesagt kann man aber dieser Tatsache keinen grossen Wert beilegen, da man je nach der Dauer des Erhitzens jeden beliebigen Schmelzpunkt finden kann.

<sup>1)</sup> B. **49**, 2589 (1916).

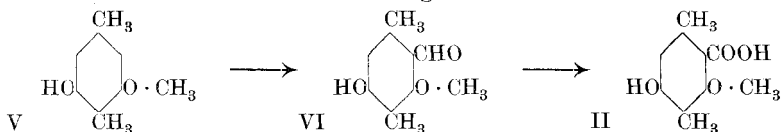
<sup>2)</sup> J. Pharm. Soc. Japan **1923**, Nr. 496 (C. **1925**, II, 1768).



Ich verschaffte mir also vorerst Barbatinsäure aus der Flechte *Usnea ceratina*, später ein Originalpräparat aus dem Nachlasse *O. Hesse's* und fand für die daraus hergestellte Rhizoninsäure den gleichen Schmelzpunkt von ca. 235° auf dem Bloc Maquenne; noch sicherer kann zur Identifizierung ihr Methyl-ester vom Smp. 95° dienen.

*Es sind daher sowohl die Iso-rhizoninsäure aus Ramalina dilacerata, wie auch die Säure aus Evernia prunastri mit Rhizoninsäure aus Usnea ceratina identisch.*

Die Formel II für die Rhizoninsäure schien trotz der Beweisführung von *Sonn* wenig wahrscheinlich. Er führte in die Molekel des  $\beta$ -Orcin-monomethyläthers (V) nach *Gattermann* die Aldehyd-gruppe ein, bei welcher Synthese diese Gruppe in der Regel in p-Stellung zum Hydroxyl tritt und oxydierte dann den acetylierten Aldehyd zur Säure; er konnte also mit Recht folgenden Verlauf annehmen:



Säuren dieser Konstitution sind aber in der Natur nicht aufgefunden worden, auch das ganze Verhalten des *Sonn'schen* Aldehyds vom Smp. 136° sprach eher für die der Formel I entsprechende Konstitution. Es müsste jedoch die *Gattermann'sche* Reaktion abnorm verlaufen sein, die Aldehyd-gruppe in o-Stellung zum Hydroxyl eingetreten sein.

Erst nach dem Erscheinen der Arbeit von *Sonn* wurden einige Fälle eines solchen abnormen Reaktionsverlaufs bei Monoäthern von zweiwertigen Phenolen beigebracht:

*E. Ott* und *E. Nauen*<sup>1)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Blausäure, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid auf Resorcin-monomethyläther ein Aldehydgemisch, das 85% des normal entstehenden o-Methoxyaldehyds und 15% des o-Oxyaldehyds enthielt.

*K. v. Auwers* und *K. Saurwein*<sup>2)</sup> beobachteten bei der Synthese von Aldehyden aus symm. m-Xylenol die regelmässige Bildung des o-Oxyaldehyds in einer Ausbeute von 8—12%.

*K. v. Auwers*, *H. Bundesmann* und *F. Wieners*<sup>3)</sup> führten die *Gattermann'sche* Aldehyd-Synthese mit Iso-pseudo-cumenol durch, wobei neben dem hauptsächlich entstehenden p-Oxyaldehyd auch der o-Oxyaldehyd sich in geringer Menge bildete.

Bei der analog verlaufenden *Hoesch-Houben'schen* Keton-synthese entstehen in der Regel beide Isomere nebeneinander<sup>4)</sup>, nur ausnahmsweise das p-Derivat allein<sup>5)</sup>.

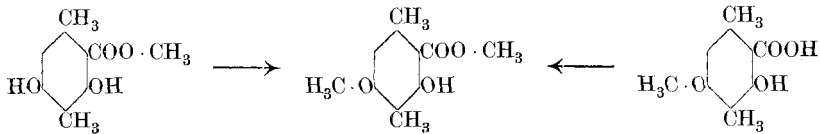
<sup>1)</sup> B. 55, 920 (1922).    <sup>2)</sup> B. 55, 2372 (1922).    <sup>3)</sup> A. 447, 184 (1926).

<sup>4)</sup> *K. Hoesch*, B. 48, 1124 (1915); *P. Karrer*, Helv. 2, 479 (1919); *P. Karrer* und *Fr. Widmer*, Helv. 3, 392 (1920).

<sup>5)</sup> *P. Karrer*, Helv. 2, 487 (1919).

Die Konstitution I der Rhizoninsäure liess sich nun auf folgende einfache Art beweisen:

Atranorin (aus der Flechte *Evernia prunastri*) wurde zum  $\beta$ -Orcin-carbonsäure-methylester VII aufgespalten<sup>1)</sup>, der beim Behandeln mit Dimethyl-sulfat die gleiche Substanz vom Smp. 95° lieferte, die andererseits auch aus Rhizoninsäure auf analogem Wege erhalten wurde:



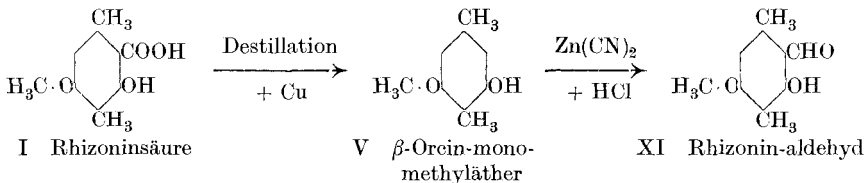
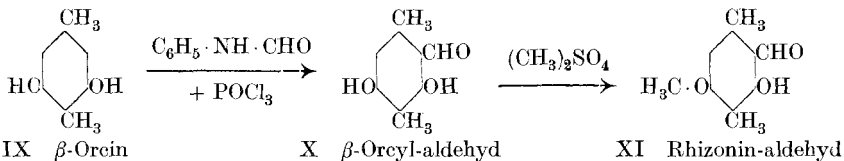
VII  $\beta$ -Orcin-carbonsäure-methylester

VIII Rhizoninsäure-methylester

I Rhizoninsäure

Da erfahrungsgemäss zwischen zwei Substituenten sich befindende Hydroxylgruppen nur sehr schwer methylierbar sind, kann man obigen Reaktionsverlauf mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, um so mehr als nur der eine Oxy-ester (neben dem vollständig methylierten Ester) isoliert werden konnte.

Eindeutig wurde diese Formel durch Darstellung und Untersuchung des Aldehyds von *Sonn* vom Smp. 136° bewiesen; er wurde auf folgenden zwei Wegen synthetisch dargestellt: Durch Methylieren des nach der Methode von *O. Dimroth* und *R. Zoeppritz*<sup>2)</sup> dargestellten (noch nicht beschriebenen)  $\beta$ -Orcyl-aldehyds vom Smp. 163—164° und andererseits aus  $\beta$ -Orcin-monomethyläther nach dem Verfahren von *Gattermann*.



Der als Zwischenprodukt dargestellte  $\beta$ -Orcin-monomethyläther V bildete Krystalle vom Smp. 68°, war mithin ganz verschieden von der unter diesem Namen von *Herzig* und *Wenzel*<sup>3)</sup> beschriebenen Substanz vom Smp. 118—121°, die sie neben anderen Produkten beim Behandeln von Orcin mit Methyljodid und Natriumäthylat erhalten hatten; sie soll sogar in Alkalien unlöslich sein. Der  $\beta$ -Orcin-monomethyläther ist dagegen in Alkalien, auch in Soda, löslich. Zur Sicherheit wurde er

<sup>1)</sup> Vgl. *Helv.* **9**, 660 (1926).

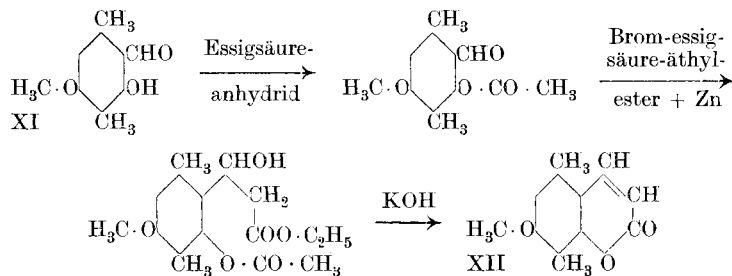
<sup>2)</sup> *B.* **35**, 993 (1902).

<sup>3)</sup> Vgl. *Beilstein*, IV. Aufl., Bd. VI, 918 (1923).

noch synthetisch nach *Sonn*<sup>1)</sup> aus p-Xylidin dargestellt und mit der aus Rhizoninsäure entstandenen Substanz als identisch gefunden.

Die *Gattermann'sche* Synthese wurde in der vereinfachten Anordnung von *R. Adams* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> durchgeführt, wobei Blausäure und Zinkchlorid durch Zinkeyanid ersetzt werden; auf die quantitative Zusammensetzung des Reaktionsprodukts hat diese Modifikation keinen Einfluss.

Bei beiden Verfahren entstand der gleiche Aldehyd vom Smp. 136°, womit also die Beobachtung von *Sonn* bestätigt wurde. Für die angenommene Konstitution des Aldehyds sprach vorerst die oben erwähnte Gesetzmässigkeit bei der Methylierung, weiterhin die Eigenschaften des Aldehyds, nämlich seine Wasserdampflichkeit und die violette Färbung, die er mit Ferrichlorid gab. Der endgültige Beweis für die o-Stellung der Hydroxylgruppe wurde durch Überführung in ein Cumarinderivat, in den *5,8-Dimethyl-umbelliferon-methyläther* XII erbracht, welche Reaktion sich allerdings nicht nach den üblichen Methoden<sup>3)</sup> bewerkstelligen liess; sie wurde schliesslich auf folgendem Wege erzielt:



Neben dem Rhizonin-aldehyd, der bei der *Gattermann'schen* Synthese als Hauptprodukt entstanden war (84% der Theorie), liess sich in einer Ausbeute von 5% der Theorie ein isomerer Aldehyd vom Smp. 150 bis 150,5° isolieren, der mit Wasserdampf nicht flüchtig war und mit Ferrichlorid keine Färbung gab; dies also war der der Formel VI entsprechende Iso-rhizonin-aldehyd.

Es liegt hier mithin ein bemerkenswerter Fall einer abnorm verlaufenden Substitution vor. Während in den bisher bekannten oben erwähnten Fällen das o-Isomere nur als Nebenprodukt auftrat (höchstens 15% beim Resorcin-monomethyläther), bildet es hier fast das ausschliessliche Reaktionsprodukt. Auch nach dem Verfahren von *Dimroth* und *Zoeppritz* (vgl. oben) entstand aus  $\beta$ -Orcin-monomethyläther nur Rhizonin-aldehyd.

<sup>1)</sup> B. **49**, 2589 (1916). *Sonn* hatte die Substanz nicht näher beschrieben.

<sup>2)</sup> Am. Soc. **45**, 2373 (1923); **46**, 1477 (1924).

<sup>3)</sup> Wohl infolge sterischer Hinderung, denn es ist *K. Hoesch*, B. **46**, 890 (1913), gelungen, den analog gebauten Evernin-aldehyd, bei dem die andere o-Stellung zur Hydroxylgruppe frei ist, nach *Perkin* zum entsprechenden Cumarinderivat zu kondensieren.

Es wurde noch zur Ergänzung die *Gattermann'sche* Reaktion beim Orcin-monomethyläther durchgeführt, die ihm als alleiniges Reaktionsprodukt den Iso-evernin-aldehyd vom Smp. 188° geliefert hatte<sup>1)</sup>. Auch hier entstand das o-Isomere, der Evernin-aldehyd vom Smp. 64°; das ungefähre Verhältnis der gebildeten Aldehyde war: 26% (o-) : 74% (p-).

Welchen Umständen das abweichende Verhalten des  $\beta$ -Orcin-monomethyläthers zuzuschreiben ist, lässt sich schwer sagen. Nach *v. Auwers* und *Mauss*<sup>2)</sup> begünstigt bei der *Fries'schen* Verschiebung ein zum Phenol-hydroxyl m-ständiges Alkyl die Bildung von o-Oxyketonen; eine Übertragung dieser Regel auf die *Gattermann'sche* Aldehydsynthese würde aber nicht den grossen Unterschied im Verhalten des Orcin- (XIII) und  $\beta$ -Orcin-monomethyläthers (V) erklären:



Es liesse sich eher annehmen, dass sowohl Hydroxyl wie Methoxyl die Tendenz besitzen, den eintretenden Substituenten in die p-Stellung zu dirigieren, wobei der Einfluss des ersteren überwiegt. Befindet sich aber, wie im Falle des  $\beta$ -Orcin-monomethyläthers, in o-Stellung zum Hydroxyl eine Alkylgruppe, so wird die Wirksamkeit des ersteren herabgemindert, während diejenige des Methoxyls keine Einbusse erleidet und der Substituent tritt in p-Stellung zum Methoxyl ein.

Interessant für den Zusammenhang zwischen Geruch und Konstitution ist die Tatsache, dass der Rhizonin-aldehyd geruchlos ist, während der Evernin-aldehyd angenehm riecht, der p-Methoxy-salicylaldehyd äusserst intensiv nach Vanille. Man sieht hier also den den Geruch schwächenden Einfluss o- oder m-ständiger Alkylgruppen, wie es in grösserem Ausmasse als bei p-ständigen immer der Fall ist. Genau dasselbe trifft für die Ester ein: Rhizoninsäure-methylester ist ganz geruchlos (obwohl mit Wasserdampf, wie der Aldehyd, leicht flüchtig), Everninsäure-methylester (Sparassol) riecht deutlich anisartig, p-Methoxy-salicylsäure-methylester (Primulacampher) stark nach Anis. Dieselbe Gesetzmässigkeit findet man in den Reihen:  $\beta$ -Orcin-, Orcin- und Resorcin-monomethyläther, sowie bei den Methyläthern des 5,8-Dimethyl-umbelliferons, 5-Methyl-umbelliferons und des Umbelliferons.

Was nun die Konstitution der Barbatinsäure anbetrifft, so war unter den eingangs erwähnten sechs Möglichkeiten<sup>3)</sup> durch die Fest-

<sup>1)</sup> A. 357, 346 (1907).

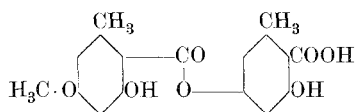
<sup>2)</sup> A. 460, 255 (1928).

<sup>3)</sup> Sie kommen in den Formeln in *Beilstein's Handbuch* der organ. Chemie, IV. Aufl., Bd. X, S. 430 (1927), zum Ausdruck.

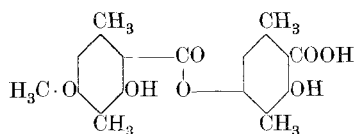
setzung derjenigen der Rhizoninsäure die Hälfte auszuschalten. Es liess sich weiter beweisen, dass die Carboxylgruppe der Rhizoninsäure in eine Hydroxylgruppe der  $\beta$ -Orcin-carbonsäure eingreift und nicht umgekehrt. Bei tagelangem Kochen der Barbatinsäure mit Alkohol entstand durch Umesterung neben  $\beta$ -Orcin der Rhizoninsäure-äthylester vom Smp.  $82^{\circ}$ , der durch Wasserdampfdestillation leicht abzutrennen war<sup>1)</sup>. Im anderen Falle würden als Reaktionsprodukte neben  $\beta$ -Orcin die freie Rhizoninsäure, bzw.  $\beta$ -Orcin-monomethyläther auftreten.

Es verbleiben also zwei Formeln; aus der Violettfärbung mit Ferrichlorid folgt, dass nur die eine, bei der die Verkettung am p-ständigen Hydroxyl stattgefunden hat, in Betracht kommt<sup>2)</sup>.

Die Konstitution der Barbatinsäure entspricht somit schliesslich in einfacher Weise derjenigen aller natürlichen Depside bekannter Struktur, sie ist ein höheres Homologe der Evernsäure:



XIV Evernsäure



XV Barbatinsäure

#### Kurze Zusammenfassung der Resultate:

1. Beim Aufspalten der in den verschiedenen Flechten enthaltenen Depside entsteht die gleiche Säure, Rhizoninsäure, vom Smp.  $235^{\circ}$ ; die Iso-rhizoninsäure ist vorläufig aus der Literatur wieder zu streichen.
2. Die Rhizoninsäure besitzt nicht die ihr von *Sonn* zugeschriebene Formel, sondern die isomere.
3. Der  $\beta$ -Orcin-monomethyläther schmilzt bei  $68^{\circ}$ ; die Substanz von *Herzig* und *Wenzel* muss eine andere Zusammensetzung haben.
4. Bei der Darstellung des Rhizonin-aldehyds nach *Gattermann* bildet sich entgegen der Erfahrung fast ausschliesslich der o-Oxyaldehyd.
5. Die Barbatinsäure besitzt die oben angeführte Konstitution.

#### Experimenteller Teil.

##### *Isolierung der Rhizoninsäure (I) aus Evernia prunastri.*

Ein aus 35 kg der Flechte erhaltener alkoholischer Auszug wurde erschöpfend mit Wasserdampf destilliert; durch geeignete Behandlung des Destillats liessen sich 2,5 g einer Säure vom Smp. ca.  $200^{\circ}$  isolieren,

<sup>1)</sup> Er bildete sich auch durch Behandeln der Rhizoninsäure mit Diäthylsulfat und besass den gleichen Schmelzpunkt.

<sup>2)</sup> o-Diorsellinsäure z. B. gibt im Gegensatz zur isomeren Lecanorsäure nach *E.* und *H. O. L. Fischer*, *B.* **46**, 1139 (1913), **47**, 506 (1914), keine Violettfärbung.

der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser sich auf 233—235° (Bloc Maq.) erhöhte<sup>1)</sup>.

0,1264 g Subst. gaben 0,2813 g CO<sub>2</sub> und 0,0702 g H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 61,19	H 6,17%
	Gef. „ 60,69	„ 6,21%

*Rhizoninsäure aus Barbatinsäure (XV).*

0,25 g Barbatinsäure vom Smp. 191° (Bloc Maq.) wurden mit 50 cm<sup>3</sup> einer 2-proz. Barythydrat-lösung eine halbe Stunde gekocht und die mit Salzsäure ausgefällte Rhizoninsäure aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in kugeligen Aggregaten vom Smp. ca. 235° (Bloc Maq.) erhalten wurde; Mischschmelzpunkt mit der Säure aus Evernia prunastri der gleiche.

*Rhizoninsäure-methylester (VIII).*

1 g Rhizoninsäure wurde in 10 g 10-proz. Sodalösung mit 1 g Dimethyl-sulfat in Reaktion gebracht, wobei 0,6 g des Methylesters erhalten wurden, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol centimeterlange Nadeln vom Smp. 95° bildete.

4,140 mg Subst. gaben 9,560 mg CO<sub>2</sub> und 2,485 mg 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. „ 62,98	„ 6,72%

*Rhizoninsäure-äthylester.*

1 g Rhizoninsäure, in analoger Weise mit Diäthylsulfat behandelt, gab 0,6 g des Äthyl-esters; nach Umkrystallisieren aus Alkohol centimeterlange Nadeln vom Smp. 82°.

Der gleiche Ester entstand, als 0,2 g Barbatinsäure mit 10 cm<sup>3</sup> Alkohol 15 Stunden lang gekocht wurden. Durch Wasserdampfdestillation liessen sich 0,05 g Ester isolieren, die nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Smp. und Mischsmp. 82° aufwiesen. Die Barbatinsäure XV ist danach viel schwerer alkoholytisch aufzuspalten als die ähnlich zusammengesetzte Evernsäure XIV.

*Rhizoninsäure-methylester aus β-Orcin-carbonsäure-methylester.*

5 g β-Orcin-carbonsäure-methylester (aus Atranorin durch Erhitzen mit 90-proz. Essigsäure gewonnen) wurden in 11 g 10-proz. Natronlauge gelöst und bei 30—40° unter Rühren 4 g Dimethyl-sulfat zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde aus 25 cm<sup>3</sup> Alkohol umkrystallisiert, wobei 2,5 g des Esters vom Smp. 94—95° erhalten wurden; er war mit dem aus Rhizoninsäure erhaltenen identisch. Aus der Mutterlauge liessen sich noch weitere 0,3 g herausholen.

<sup>1)</sup> Es sei dahingestellt, ob die Stammsubstanz der Rhizoninsäure in so geringer Menge in der Flechte Evernia prunastri wirklich vorhanden ist, oder ob sie der Beimengung einer anderen Flechte ihre Entstehung verdankt. Eine botanische Sichtung des Materials ist angesichts der Menge praktisch unmöglich.

Methyläther-rhizoninsäure-methylester. Der nach völligem Verdunsten der Mutterlauge verbleibende flüssige Rückstand (2 g) wurde mit Natronlauge gewaschen und im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 161—163° (10 mm) als farblose Flüssigkeit überging, die auch nach längerem Stehen und Abkühlen nicht erstarrte.

4,055 mg Subst. gaben 9,605 mg CO<sub>2</sub> und 2,660 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{12}H_{16}O_4$  Ber. C 64,25 H 7,20%  
 Gef. „ 64,60 „ 7,34%

Methyläther-rhizoninsäure. Durch Verseifen des Methylesters mittels alkoholischer Kalilauge liess sich die freie Säure gewinnen, die nach Umkrystallisieren aus Wasser oder Petroläther in Form von grossen Prismen vom Smp. 104,5° erhalten wurde.

22,310 mg Subst. gaben 51,215 mg CO<sub>2</sub> und 13,710 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{14}O_4$  Ber. C 62,82 H 6,72%  
 Gef. „ 62,61 „ 6,88%

*β-Orcyl-aldehyd* (X).

5 g *β*-Orcin (durch Verseifen des *β*-Orcin-carbonsäure-methylesters erhalten) und 5 g Form-anilid wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und mit 2 g Phosphor-oxychlorid kurz auf dem Wasserbade erwärmt, worauf die Abscheidung der *Schiff*'schen Base einsetzte. Nach 20stündigem Stehen wurde der Äther verjagt, der Rückstand 1 Stunde mit 100 g 10-proz. Natronlauge gekocht, das gebildete Anilin extrahiert, die alkalische Lösung angesäuert, der Niederschlag abgesaugt: 6 g. Der Aldehyd enthielt noch kleine Mengen *β*-Orcin, von denen er durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure befreit werden konnte. Ganz farblos liess er sich jedoch nur durch Sublimation im Vakuum erhalten. Er bildet dann federartige Krystalle vom Smp. 163—164° (Mischschmelzpunkt mit dem ähnlich schmelzenden *β*-Orcin unterhalb 130°). Mit Ferrichlorid gibt der Aldehyd in alkoholischer Lösung im Gegensatz zum *β*-Orcin eine purpurviolette Färbung.

20,700 mg Subst. gaben 49,005 mg CO<sub>2</sub> und 11,675 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_6H_{10}O_3$  Ber. C 65,03 H 6,07%  
 Gef. „ 64,57 „ 6,31%

Oxim des *β*-Orcyl-aldehyds. Das in üblicher Weise dargestellte Oxim wurde aus viel Wasser umkrystallisiert und im Vakuum sublimiert. Es bildete dann Nadeln vom Smp. 224—225° (Bloc Maq.), die in konz. alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine schieferblaue Färbung zeigten, die beim Verdünnen mit Wasser in violett überging.

4,100 mg Subst. gaben 0,294 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 723 mm)  
 $C_9H_{11}O_3N$  Ber. N 7,74%  
 Gef. „ 7,81%

Semicarbazon des *β*-Orcyl-aldehyds. Es wurde in gewohnter Weise dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 285° unter

Zersetzung (Bloc Maq.). Mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung schieferschwarz, beim Verdünnen mit Wasser violettblau.

3,900 mg Subst. gaben 0,681 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 723 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 18,84%

Gef. „ 19,03%

*Rhizonin-aldehyd* (XI).

Darstellung aus  $\beta$ -Orcyl-aldehyd.

1 g  $\beta$ -Orcyl-aldehyd wurde in 40 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. Sodalösung gelöst, mit 2 g Dimethyl-sulfat versetzt und 10 Minuten unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Nach zweistündigem Stehen wurde Ammoniak zugegeben, das Produkt ausgeäthert, mittels Soda von unverändertem  $\beta$ -Orcyl-aldehyd befreit und schliesslich mit Wasserdampf behandelt, mit dem Rhizonin-aldehyd ziemlich leicht flüchtig ist. Es wurden so 0,7 g vom Smp. 130—133° erhalten, der sich nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol auf 136° erhöhte; der Aldehyd ist mit dem von *Sonn* beschriebenen vom Smp. 136° identisch. Er bildet centimeterlange farb- und geruchlose Nadeln, gibt mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine dunkelbraunviolette Färbung, die nach Verdünnen mit viel Wasser in rotviolett umschlägt; beim Erhitzen mit Chloroform und Lauge gibt er keine Färbung.

Oxim des Rhizonin-aldehyds. Das in üblicher Weise dargestellte Oxim wurde durch Wasserdampfdestillation von unverändertem Aldehyd befreit und aus viel Wasser umkrystallisiert, zum Schluss im Vakuum sublimiert. Es wurde so in Form eines gelblichweissen Pulvers vom Smp. 188—189° erhalten, das in Natronlauge löslich war und mit Ferrichlorid eine violette Färbung gab.

4,250 mg Subst. gaben 0,294 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 718 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N Ber. N 7,64%

Gef. „ 7,18%

*$\beta$ -Orcin-monomethyläther* (V).

Darstellung aus Rhizoninsäure.

Versuche, aus Rhizoninsäure durch Destillation Kohlendioxyd abzuspalten, verliefen ergebnislos, da die Säure in der Regel unzersetzt sublimierte; das Ziel wurde durch Zusatz von Naturkupfer C erreicht.

10 g Rhizoninsäure (aus ihrem Methyl-ester durch einstündiges Kochen mit 10-proz. Natronlauge im Wasserstoffstrome erhalten) wurden, mit 1 g Kupferpulver innig vermischt, 5 Minuten auf 200° erhitzt, wobei lebhaftes Kohlendioxyd-bspaltung erfolgte und der entstandene Phenoläther direkt im Vakuum überdestilliert: 6,5 g vom Sdp. 135—138° (10 mm). Am besten liess sich die Substanz durch Umkrystallisieren aus der 200fachen Menge Wasser reinigen; beim Impfen der Lösung schieden sich langsam centimeterlange Nadeln vom Smp. 67,5—68° ab. Die Substanz besitzt einen deutlich an Orcin-



monomethyläther erinnernden Geruch, der aber bedeutend schwächer ist. Mit Ferrichlorid entsteht keine wahrnehmbare Färbung.

4,360 mg Subst. gaben 11,385 mg CO<sub>2</sub> und 3,010 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 71,00	H 7,96%
	Gef. „ 71,21	„ 7,73%

Darstellung aus p-Xylidin.

Sie erfolgte nach den Angaben von *Sonn*<sup>1)</sup> und lieferte in allen Phasen gute Ausbeuten, nur die letzte (Diazotierung und Verkothen des Methoxy-xylidins) verlief schlecht; als Hauptprodukt der Diazotierung wurde ein nicht näher untersuchtes, laugenlösliches, in glitzernen braunschwarzen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Smp. 136° erhalten, dessen Analysenzahlen auf die Formel C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N stimmende Werte ergaben.

Das Filtrat von diesen Krystallen wurde für sich mit Wasser verköcht und der entstandene Phenoläther im Vakuum destilliert. Beim Impfen mit aus Rhizoninsäure gewonnenem β-Orcin-monomethyläther erstarrte das rote Öl unter Wärmeentwicklung sofort und erwies sich damit identisch.

*Rhizonin- und Iso-rhizonin-aldehyd.*

Darstellung aus β-Orcin-monomethyläther.

(Mitarbeitet von *Alfred Ofner*).

Rhizonin-aldehyd (XI). 10 g β-Orcin-monomethyläther wurden in 50 g trockenem Benzol gelöst, mit 15 g Zinkcyanid versetzt und eine Stunde in der Kälte unter Rühren ein lebhafter Chlorwasserstoff-Gasstrom durchgeleitet. Es wurden dann nach und nach 20 g Aluminiumchlorid zugefügt, die Temperatur langsam auf 40° gesteigert und nochmals Chlorwasserstoff während einer Stunde durchgeleitet. Nach Stehen über Nacht wurde mit Eiswasser zersetzt und direkt mit Wasserdampf übergetrieben (12 Stunden).

Aus dem Destillat wurden durch Absaugen 4,9 g Rhizonin-aldehyd vom richtigen Smp. 135,5—136° erhalten; durch Ausschütteln des Filtrats mit Äther noch 4,8 g vom Smp. 134—135° (nach Trocknen auf Ton). Nach Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol betrug der Smp. 136° und eine Mischprobe mit auf andere Weise (s. oben) erhaltenem Rhizonin-aldehyd zeigte Identität an. Aus den Mutterlaugen liessen sich noch 0,2 g unveränderter β-Orcin-monomethyläther isolieren.

Iso-rhizonin-aldehyd (VI). Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die abgesaugt wurden: 0,3 g vom Smp. 148—149°. Das trübe Filtrat wurde ausgeäthert, das etwas schmierige Produkt aus 100 g Wasser umkrystallisiert, wobei nur wenig ungelöst blieb; erhalten wurden 0,3 g vom

<sup>1)</sup> B. 49, 2589 (1916).

Smp. 145—146°. Beide Produkte waren identisch; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Sublimieren im Vakuum wurde der Iso-rhizonin-aldehyd in Form von weissen Nadeln vom Smp. 150—150,5° erhalten. Mit Ferrichlorid gibt er keine Färbung.

3,920 mg Subst. gaben 9,655 mg CO<sub>2</sub> und 2,330 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{10}H_{12}O_3$  Ber. C 66,63 H 6,72%  
 Gef. „ 67,17 „ 6,65%

Das Verhältniß der beiden Aldehyde ist also rund 94:6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*5,8-Dimethyl-umbelliferon-methyläther* (XII).

Versuche, Rhizonin-aldehyd mit Malonsäure oder mit Essigsäureanhydrid zu kondensieren, verliefen ergebnislos: es wurde der Aldehyd resp. sein Acetat zurückgewonnen. Das gewünschte Produkt liess sich dagegen, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch Umsetzung des acetylierten Aldehyds mit Brom-essigester und Zink erhalten.

1 g Rhizonin-aldehyd wurde mit einem Gemisch von 3,5 g Essigsäureanhydrid und 25 g Pyridin versetzt, nach Stehen über Nacht eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser, dann unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt. Der O-Acetyl-rhizonin-aldehyd wurde so in Form von strahligen Krystallen, die mit Ferrichlorid eine nur mehr schwache Reaktion gaben, erhalten.

Der rohe O-Acetyl-rhizonin-aldehyd (1 g) wurde nun mit einem Gemisch von 0,35 g Zink, 0,9 g Bromessigester und 20 cm<sup>3</sup> Benzol nach Zugabe einer Spur Jod drei Stunden gekocht, das Benzol abdestilliert, eine Lösung von 3 g Kali in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol zugefügt, eine Stunde gekocht, der Alkohol verjagt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Da das ausgeätherte Produkt noch starke Ferrichloridreaktion zeigte, wurde der darin enthaltene Rhizonin-aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen: 0,35 g vom Smp. 134—135° nach Umkrystallisieren.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde heiss filtriert; beim Erkalten schieden sich 0,15 g Krystalle ab, die nach Umkrystallisieren aus viel Wasser bei 127—128° schmolzen. Trotz des ähnlichen Schmelzpunktes war die Substanz mit Rhizonin-aldehyd nicht identisch: sie gab mit Ferrichlorid keine Färbung, war mit Wasserdampf nicht flüchtig und in Alkohol viel leichter löslich als der Aldehyd; der Mischschmelzpunkt gab eine beträchtliche Depression. Zur völligen Reinigung wurde das Cumarin-derivat im Vakuum sublimiert, worauf schöne weisse, ganz geruchlose Nadeln vom Smp. 128—129° erhalten wurden. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigte eine deutliche blaue Fluoreszenz.

3,625 mg Subst. gaben 9,310 mg CO<sub>2</sub> und 2,075 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{12}H_{12}O_3$  Ber. C 70,55 H 5,93%  
 Gef. „ 70,04 „ 6,41%

*Rhizonin-aldehyd.*

Darstellung nach *Dimroth* und *Zoeppritz*.

5 g  $\beta$ -Orcin-monomethyläther wurden mit 5 g Form-anilid und 2 g Phosphor-oxychlorid in analoger Weise wie bei der Darstellung des  $\beta$ -Orcyl-aldehyds behandelt. Ausser 2 g unverändertem Äther liessen sich nur 2,3 g Rhizonin-aldehyd vom Smp. 135—136° isolieren.

*Evernin- und Iso-evernin-aldehyd.*

(Mitbearbeitet von *Alfred Ofner*.)

10 g Orcin-monomethyläther XIII wurden mit 15 g Zinkcyanid und 20 g Aluminiumchlorid in 50 g Benzol, wie bei der analogen Darstellung des Rhizonin- und Iso-rhizonin-aldehyds, zur Reaktion gebracht.

Evernin-aldehyd. Das flüssige Wasserdampfdestillat (3,7 g) bestand aus einem Gemisch von unverändertem Phenoläther und Evernin-aldehyd, das sich mittels Soda oder Bisulfit nur unvollkommen trennen liess. Es wurde daher der Aldehyd über das Semicarbazon abgetrennt. Beim Umsetzen mit Semicarbazid in wässrig-alkoholischer Lösung erfolgte sofortige Krystallisation des Semicarbazons (1,6 g). Das Filtrat wurde direkt mit Wasserdampf behandelt, wobei 2,5 g eines Öls erhalten wurden, das beim Impfen mit festem Orcin-monomethyläther sogleich erstarrte.

Das Semicarbazon wurde direkt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei 1,2 g Evernin-aldehyd erhalten wurden; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 75-proz. Methylalkohol wurde die Substanz in Form von centimeterlangen Nadeln vom Smp. 64° erhalten.

Iso-evernin-aldehyd. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation (etwa 1,5 l) wurde heiss filtriert, wobei 2,5 g vom Smp. 185—186° auskrystallisierten; das Ungelöste nochmals mit 1 l Wasser ausgekocht: 0,1 g vom Smp. 175—180°. Beide Filtrate ausgeäthert: 0,8 g vom Smp. 188—189° nach Trocknen auf Ton. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure liess sich der Smp. 194—195° (nach *Gattermann* 188°) erreichen. An wasserunlöslichem Harz waren 2,9 g entstanden.

Das Verhältnis der beiden Aldehyde zu einander ist also ungefähr 1,2 : 3,4 = 26 : 74.

Genf-Vernier, Laborat. d. Firma *L. Givaudan & Cie.*

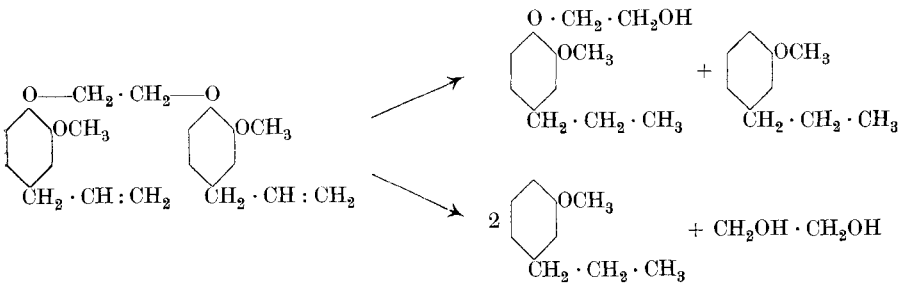
---

## Über die reduktive Aufspaltung des Di-eugenol-äthylen-äthers

von Alexander St. Pfau.

(13. VIII. 28.)

In der *Tschirch-Festschrift*<sup>1)</sup> veröffentlichten *H. Thoms* und *F. A. Heynen* eine Arbeit über die Haftfähigkeit von Phenoläthern an einer Äthylenbrücke. Sie zogen zur Untersuchung den Di-eugenol-äthylen-äther heran und fanden, dass dieser Äther bei andauernder Behandlung mit Natrium und Alkohol folgende Aufspaltung erleidet:



Es war also die Allyl- zur Propylgruppe hydriert worden und als Reaktionsprodukte Äthylenglykol, m-Propyl-anisol und der  $\beta$ -Oxy-äthyläther des Dihydro-eugenols entstanden. Letzteres Produkt wurde als eine bei 144° (20 mm) siedende Flüssigkeit von eigenartigem, in starker Verdünnung an Apfelsinen erinnernden Geruch beschrieben. Sie wurde auch aus Dihydro-eugenol und Äthylenchlorhydrin synthetisch dargestellt und bewies im Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften völlige Identität.

Weder der Siedepunkt noch die geruchlichen Eigenschaften entsprechen der Konstitution des Produkts. Aus untenstehender Tabelle lässt sich ersehen, dass der Siedepunktunterschied zwischen einem Phenol und seinem  $\beta$ -Oxy-äthyl-äther einen einigermassen konstanten Wert aufweist:

<sup>1)</sup> S. 211 (C. 1927, I, 2729).

	<i>Phenol</i> Sdp. 10 mm	<i>β-Oxy-äthyl-äther</i> Sdp. 10 mm	<i>Differenz</i>
Phenol . . . .	73,5 <sup>01)</sup>	123,5 <sup>02)</sup>	50 <sup>0</sup>
o-Kresol . . . .	78 <sup>0 1)</sup>	131 <sup>0 3)</sup>	53 <sup>0</sup>
p-Brom-phenol .	ca. 110 <sup>0 4)</sup>	ca. 170 <sup>0 5)</sup>	60 <sup>0</sup>
Eugenol . . . .	124 <sup>0 1)</sup>	172 <sup>0 2)</sup>	48 <sup>0</sup>
Dihydro-eugenol	120 <sup>0 2)</sup>	ca. 130 <sup>0 6)</sup>	10 <sup>0</sup>

Andrerseits dürfte nach unseren Kenntnissen über den Zusammenhang zwischen Geruch und Konstitution ein derart zusammengesetzter Alkohol nur schwachen Geruch aufweisen.

Aus diesen Gründen wurden die Versuche von *Thoms* und *Heynen* wiederholt.

Das Resultat bestätigte in der Hauptsache ihre Ergebnisse: die Aufspaltung erfolgt in der Tat nach dem angeführten Schema. Den intensiven Geruch verdankt jedoch das Reaktionsprodukt ausschliesslich dem m-Propyl-anisol.

Der Siedepunkt der anderen fast geruchlosen Fraktion war weit höher als der oben angegebene, nämlich 148—155<sup>0</sup> (4 mm). Wie sich herausstellte, bestand diese Fraktion aus einem Gemisch der *β*-Oxy-äthyl-äther des Dihydro-eugenols und des Iso-eugenols. Beide Produkte sind fest und liessen sich durch Umkrystallisieren aus Petrol-äther resp. Wasser rein erhalten. Der Schmelzpunkt der ersteren Substanz betrug 50,5<sup>0</sup>, derjenige der ungesättigten Verbindung 92,5<sup>0</sup>. Sie wurden noch durch Vergleich mit den entsprechenden synthetisch dargestellten Substanzen identifiziert.

Der Siedepunkt des reinen Dihydro-eugenol-*β*-oxy-äthyl-äthers war 170<sup>0</sup> (10 mm), fügte sich somit gut in obige Tabelle ein (Differenz 50<sup>0</sup>).

Der Destillationsrückstand, der etwa 40% des Materials ausmachte, war Di-[dihydro-eugenol]-äthylen-äther vom Smp. 104—104,5<sup>0</sup>.

Um den Reaktionsverlauf noch aufzuklären, wurde ein anderer Versuch mit einer geringeren Natriummenge durchgeführt. Die Menge des gebildeten Propyl-anisols war kleiner, die höhere Fraktion bestand hier in der Hauptsache aus dem *β*-Oxy-äthyl-äther des Iso-eugenols. Der Rückstand (etwa 70%) enthielt ausser etwas unverändertem Ausgangsmaterial zu etwa gleichen Teilen Di-[iso-eugenol]-äthylen-äther vom Smp. 118—119<sup>0</sup> (im andern Versuch nicht nachweisbar) und Di-[dihydro-eugenol]-äthylen-äther.

<sup>1)</sup> v. *Rechenberg*, Destillation, 1923.

<sup>2)</sup> Eigene Beobachtung.

<sup>3)</sup> Umgerechnet aus 143—145<sup>0</sup> (20 mm), C. **1920**, I, 803.

<sup>4)</sup> „ „ 110—114,5<sup>0</sup> (11,7 mm), B. **52**, 61 (1919).

<sup>5)</sup> „ „ 184<sup>0</sup> (20 mm), C. **1920**, I, 803.

<sup>6)</sup> „ „ 144<sup>0</sup> (20 mm), obige Angabe von *Thoms* und *Heynen*.

Also zusammenfassend:

Beim Behandeln des Di-eugenol-äthylen-äthers mit Natrium und Alkohol tritt in erster Linie eine Isomerisation der Allyl- zur Propenyl-Verbindung ein. Ein Teil wird zur Dihydro-Verbindung reduziert, der Rest wird aufgespalten und zum grössten Betrag ebenfalls reduziert.

Von den Reaktionsprodukten besitzt nur das m-Propyl-anisol einen ausgesprochenen Geruch.

Die zwei entstandenen Oxy-äther sind fest, geruchlos, ihr Siedepunkt fügt sich in normaler Weise in die Reihe ein.

### Experimenteller Teil.

#### Erster Reduktionsversuch.

30 g Di-eugenol-äthylen-äther vom Smp. 88—89° (nach Thoms und Heynen 85°) wurden in 300 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, mit 30 g Natrium versetzt und innerhalb drei Stunden noch 30 g Natrium und 450 cm<sup>3</sup> Alkohol zugefügt; zum Schluss wurde 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zugabe von 2 l Wasser wurde das Produkt ausgeäthert, gewaschen (wobei das gebildete Äthylen-glykol ebenfalls in Lösung ging), im Vakuum destilliert:

Fraktion	Sdp.	Druck	Menge
1.	79—80°	4 mm	7,8 g
2.	— 148°	„ „	2,2 g
3.	— 155°	„ „	5,3 g
4.	— 175°	„ „	1,2 g
Rückst.			11,8 g
			28,3 g

Fraktion 1, m-Propyl-anisol. Die Fraktion wurde nochmals destilliert und die Mittelfraktion analysiert.

4,670 mg Subst. gaben 13,815 mg CO<sub>2</sub> und 4,000 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 79,94 H 9,40%

Gef. „ 80,68 „ 9,58%

Die Substanz bildete eine wasserhelle Flüssigkeit von intensivem, aber nicht anhaftendem safrolähnlichem Geruch. Zur völligen Identifizierung wurde ein Teil durch Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure verseift und das gebildete m-Propyl-phenol ins Phenyl-urethan vom Smp. 101,5° (nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol) übergeführt; der Mischschmelzpunkt mit aus Safrol gewonnenem Phenyl-urethan war der gleiche.

Fraktion 2 bestand aus einem Gemisch von m-Propyl-anisol mit der Hauptsubstanz aus Fraktion 3.

Fraktion 3 wurde zweimal aus Petroläther umkrystallisiert, wobei sehr wenig einer Substanz vom Smp. 76—81° erhalten wurde.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz sie bei 89—90° und erwies sich als identisch mit der Substanz aus Fraktion 4.

Die petrolätherischen Mutterlaugen enthielten die Hauptmenge der Fraktion; nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein grösstenteils fester Rückstand, der auf Ton abgepresst und aus wenig Petroläther umkrystallisiert wurde. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation wurden Krystalle vom konstanten Smp. 50,5° erhalten.

4,220 mg Subst. gaben 10,615 mg CO<sub>2</sub> und 3,425 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 68,52	H 8,63%
	Gef. „ 68,60	„ 9,08%

Dies also war der β-Oxy-äthyl-äther des Dihydro-eugenols; ein Vergleich mit einem aus Dihydro-eugenol und Äthylen-chlorhydrin dargestellten Präparat zeigte Identität an. Der Geruch der Substanz ist äusserst schwach, an Eugenol-methyläther erinnernd.

Fraktion 4. Die Substanz wurde aus Petroläther, dann zweimal aus Wasser umkrystallisiert und wurde so in Form von langen Nadeln vom Smp. 92—92,5° erhalten.

C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 69,19	H 7,75%
	Gef. „ 69,76	„ 7,89%

Eine zum Vergleich dargestellte Probe von Eugenol-β-oxy-äthyl-äther war eine Flüssigkeit vom Sdp. 172° (10 mm), demnach mit dem vorliegenden Produkt nicht identisch; dagegen schmolz eine Probe von synthetisch dargestelltem Iso-eugenol-β-oxy-äthyl-äther bei 92,5° und gab beim Vermischen keine Depression. Beide ungesättigten Alkohole sind praktisch geruchlos.

Rückstand. War schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein und schmolz bei 104—104,5°. Es war Di-[dihydro-eugenol]-äthylen-äther (Kontrolle durch Mischschmelzpunkt; Schmelzpunkt nach *Thoms* und *Heynen* 101°).

#### *Zweiter Reduktionsversuch.*

30 g Di-eugenol-äthylen-äther wurden wie im ersten Versuch mit 30 g Natrium und 375 cm<sup>3</sup> Alkohol behandelt.

Nach Versetzen mit Wasser wurde ausgeäthert, wobei 9 g vom Smp. 112—114° ungelöst blieben. Nach nochmaligem Auswaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Smp. 118—119° erreicht, der sich nicht mehr erhöhte. Ein Vergleich mit synthetisch bereitetem und ebenso gereinigtem Di[-iso-eugenol]-äthylen-äther zeigte Identität an.

Der grösstenteils feste Äther-rückstand wurde mit 80 cm<sup>3</sup> kaltem Alkohol ausgewaschen, wobei 7,5 g vom Smp. 92—95° ungelöst blieben. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol betrug der Smp. 103—104°, es war also fast reiner Di-[dihydro-eugenol]-äthylen-äther (Mischschmelzpunkt).

Der Alkohol-rückstand wurde im Vakuum destilliert:

Fraktion	Sdp.	Druck	Menge
1.	75—80°	4 mm	2,9 g
2.	—155°	„ „	1,1 g
3.	—170°	„ „	4,1 g
Rückst.			2,2 g
			10,3 g

Fraktion 1 bestand aus m-Propyl-anisol, ebenso ein Teil der Fraktion 2.

Fraktion 3 erstarrte nach Impfen mit Dihydro-eugenol- $\beta$ -oxy-äthyl-äther, war aber damit nicht identisch, denn nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und Wasser betrug der Smp. 91—91,5°, es war also Iso-eugenol- $\beta$ -oxy-äthyl-äther (Mischschmelzpunkt).

Der Rückstand schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 84—86° und bestand demnach aus unverändertem Di-eugenol-äthyl-äther (Mischschmelzpunkt).

Genf-Vernier, Laborat. d. Firma *L. Givaudan & Cie.*

## Über die Oxydation von n-Hexan

von **Max Brunner.**

(16. VIII. 28.)

Mehr und mehr wird die Anschauung vertreten, dass der Mechanismus der Verbrennung von Paraffinkohlenwasserstoffen von demjenigen einer Autoxydation keine prinzipiellen Verschiedenheiten aufweise<sup>1)</sup>. Niedermolekulare Paraffine wie Pentan, Hexan u. a. sind nun bei gewöhnlicher Temperatur allerdings nicht autoxydabel; diese Verschiedenheit gegenüber den bei Zimmertemperatur rasch autoxydablen Verbindungen erweist sich indessen bei näherer Untersuchung als mehr äusserlicher Natur.

Allgemein wird heute angenommen, dass die erste Phase der Reaktion von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Sauerstoff — es wird sich im folgenden ausschliesslich um die langsame, gemässigte Oxydation handeln, im Gegensatz zu den explosionsartigen, unter Feuererscheinung

<sup>1)</sup> Vergl. *Moureu und Dufraisse*, *Considérations sur l'autoxydation*, Rapport du Conseil de Chimie Solvay, 1925; *Egerton*, *Nature* **121**, 10 (1928); *Mardles*, *Soc.* **1928**, 872; *Brunner und Rideal*, *Soc.* **1928**, 1162.



nung vor sich gehenden Reaktionen — in der Bildung von Peroxyden besteht. Verschiedene Gründe sprechen dafür, dass sich diese Peroxyde nicht in einem einzigen Schritte bilden, etwa durch direkte Einlagerung einer Sauerstoffmolekel zwischen ein C- und ein H-Atom, sondern auf dem Umwege über ein energiereiches, instabiles „Mol-Oxyd“.

Mit der Zersetzung von Moloxyden und Peroxyden in kleinere, z. T. ebenfalls reaktionsfähige Spaltstücke, die von Sauerstoff und unveränderten Mol- und Peroxyden selbst wieder weiter oxydiert werden können, ev. auch durch ihre Reaktion mit unveränderten, gesättigten Kohlenwasserstoffmolekeln, die die Rolle eines Akzeptors spielen, werden eine Anzahl sekundärer Einzelprozesse möglich; diese gehen meist gleichzeitig nebeneinander vor sich und lassen sich nur schwierig gesondert verfolgen. Die relativ hohen Temperaturen, die bei diesen Oxydationen meist angewandt werden müssen, setzen zudem die Lebensdauer einer Anzahl von Zwischenprodukten, die zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus nicht unwesentlich beitragen könnten, derart herab, dass eine Isolierung und Identifikation nicht oder nur unter grossen Schwierigkeiten möglich ist. Untersuchungen der Teilvorgänge, besonders ihrer Reaktionskinetik, können noch dadurch erheblich kompliziert werden, dass einzelne Teilvorgänge in homogener, andere in heterogener und wieder andere in beiden Phasen gleichzeitig verlaufen; ferner können unter bestimmten Bedingungen Kettenreaktionen eintreten.

Aus den Endprodukten der langsamen Verbrennung Schlüsse auf den verwickelten Mechanismus zu ziehen, ist nur in beschränktem Umfange möglich; aussichtsreicher erscheint eine eingehende Analyse der in bestimmten Stadien der Oxydation abgeschreckten Reaktionsprodukte.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über denselben Gegenstand<sup>1)</sup> wurde in vorliegender Arbeit versucht, an Hand dieser Methode neue Einblicke in den Mechanismus der langsamen Verbrennung der Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere des n-Hexans, zu erhalten. So konnte verfolgt werden: Die Variation des Peroxydgehaltes während der Reaktion, die Bildung der Reaktionsprodukte wie Wasser, Fettsäuren, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd u. a.; die dabei erhaltenen Resultate liessen frühere Arbeiten anderer Forscher in neuem Lichte erscheinen.

#### Methodik.

Nach *Mardles* l. c. lassen sich die Methoden zur Untersuchung der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen im Gaszustande zweckmässig a) in eine Röhren-, b) in eine Kolbenmethode einteilen. Bei a) wird ein Kohlenwasserstoff-, Luft- oder Sauerstoffgemisch bei

<sup>1)</sup> *Brunner und Rideal*, l. c.

konstantem Druck durch eine auf bestimmte Temperatur erhitze Röhre geleitet, die Reaktionsprodukte abgeschreckt und qualitativ und quantitativ untersucht<sup>1)</sup>. Bei b) wird das Gasgemisch langsam erhitzt und bei konstantem Volumen die Änderung des Druckes mit der Temperatur verfolgt<sup>2)</sup>. Das Eintreten der Reaktion macht sich dabei in einem markanten Knicke der Druck-Temperaturkurve bemerkbar. Die Temperatur, bei der diese Abweichung von der normalen Gasdruckkurve erfolgt, wurde von *Lewis* als „critical inflexion temperature“ (C. I. T.) bezeichnet; ihr entspricht etwa die „temperature of initial combustion“ (T. I. C., *Callendar*), bei der sich unter Anwendung der Röhrenmethode die ersten Anzeichen einer Reaktion bemerkbar machen.

Es ist klar, dass bei a) die Reaktionsgeschwindigkeiten durch hohes Erhitzen stark gesteigert werden müssen, damit sich bei nicht allzu langsamem Gasstrom nachweisbare Mengen an Reaktionsprodukten bilden, da die Zeit, während der das Gasgemisch bei der betreffenden Temperatur verweilt, gewöhnlich relativ kurz ist. Wird hingegen nach b) gearbeitet, so findet man, dass bei sonst gleichen Bedingungen schon bei viel tieferen Temperaturen Reaktion eintritt. Hier werden ja die Gase während längerer Zeit vorerhitzt und bei erhöhter Temperatur belassen; dabei bilden sich auch bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten grössere Mengen an Reaktionsprodukten. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass je nach der Arbeitsmethode verschiedene T. I. C. erhalten werden: Für Hexan (33-proz. Hexan-Luftgemisch) fand *Callendar* nach Methode a) eine T. I. C. von 266°, *Lewis* nach b) eine solche von 232°. In der vorliegenden Untersuchung, die ebenfalls nach b), der Kolbenmethode, durchgeführt wurde, kann gezeigt werden, dass Hexan schon bei 200° mit Sauerstoff reagiert und dass eine bestimmte T. I. C. überhaupt nicht angegeben werden kann. Natürlich sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei derart tiefen Temperaturen sehr gering; gerade dieser Umstand aber gestattet eine relativ bequeme Untersuchung der einzelnen Phasen der langsamen Verbrennung.

Beim Innehalten ganz bestimmter Versuchsbedingungen (gleiche Arbeitsmethode, gleiche Zusammensetzung und Vorbehandlung der Gasgemische, gleicher Druck und Wassergehalt, gleiche Beschaffenheit und Ausdehnung der an die reagierenden Gase grenzenden Oberflächen) sind diese T. I. C. allerdings charakteristisch für einen bestimmten Kohlenwasserstoff, besonders wenn Temperaturen, die gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten hervorbringen, verglichen werden könnten; ein absoluter Wert kommt ihnen jedoch nicht zu. Allgemein kann gesagt werden, dass die T. I. C. mit zunehmender Molekelgrösse abnimmt und

<sup>1)</sup> *Callendar*, Engineering **1927**, 147, 182, 210; *Mardles*, l. c. u. a.

<sup>2)</sup> *J. St. Lewis*, Soc. **1927**, 1555.

dass sie für die Isomeren höher liegt als für die entsprechenden normalen Paraffine gleicher Kohlenstoffzahl<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

Die Versuchsanordnung, über die schon an anderer Stelle<sup>2)</sup> berichtet wurde, sei hier nur kurz beschrieben. Das Reaktionsgefäß aus Pyrexglas von etwa 58 cm<sup>3</sup> Inhalt, in welchem alle Versuche durchgeführt wurden, war über eine seitlich angebrachte Kapillare (mit Marke) mit einem Quecksilberniveaugefäß in Verbindung, das beliebig gehoben und gesenkt werden konnte; ein weiteres Ansatzrohr, durch das eine in ein kleines Glasröhrchen eingeschmolzene bekannte Gewichtsmenge Hexan (stets  $0,1000 \pm 0,0003$  g) eingeführt werden konnte, diente zum Evakuieren (stets auf etwa 10 mm Hg) und Einfüllen einer bekannten Menge Sauerstoffs. Dieses zweite Ansatzrohr wurde bei allen Versuchen an derselben Stelle zugeschmolzen, um immer konstantes Gefäßvolumen zu haben. Nach Befestigung des Kolbens im elektrisch geheizten Ölbad wird Temperatur und Druck des Sauerstoffs notiert; das genaue Volum des Kolbens bis zur Marke, unter Berücksichtigung desjenigen des Hexanröhrchens, wurde erst nach Beendigung des Versuches durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Auf Grund dieser Daten lässt sich die genaue Zusammensetzung des jeweils zur Verwendung gelangten Gasgemisches berechnen; sie betrug bei allen Versuchen in dieser Arbeit  $42 \pm 0,2\%$  (Vol.) Hexan, 57% Sauerstoff und 1% Stickstoff, entsprechend 1 Mol. Hexan und 1,4 Mol. Sauerstoff. (Diese Zusammensetzung wurde rein willkürlich gewählt, weil bei den gegebenen Dimensionen des Kolbens gerade etwa 0,100 g Hexan und Sauerstoff von einem Drucke von  $\sim 500$  mm bei  $16^\circ$  angewandt werden konnten).

Nun wurde durch Schütteln des Kolbens das Hexanröhrchen zertrümmert und das Ölbad angeheizt. Nachdem einmal der bei  $200^\circ$  herrschende Druck der Gase bekannt war, wurde Hahn T erst bei  $200^\circ$  geöffnet und das Quecksilberniveau auf entsprechende Höhe gebracht. Mit zunehmender Steigerung der Temperatur wird nun letzteres derart gehoben, dass im Kolben stets Volumkonstanz (Marke) herrscht. Die Schnelligkeit des Anheizens betrug in der Gegend von  $200^\circ$  stets  $2^\circ$  pro Minute. Bei  $209^\circ$  angelangt, wurde der Regulierwiderstand derart verändert, dass die Temperatur in der folgenden Minute gerade

<sup>1)</sup> Die Parallelität der T. I. C. mit dem Grade der thermischen Dissoziation der Paraffinkohlenwasserstoffe, die vielleicht einen Zusammenhang der beiden vermuten liesse, ist wohl nur eine äusserliche. Während Hexan schon bei  $200^\circ$  und ohne Zweifel schon darunter mit Sauerstoff reagiert, zeigte die Temperatur-Druckkurve eines Hexan-Stickstoffgemisches (*Lewis*, l. c.) noch bei  $365^\circ$  kein anormales Verhalten, das auf eine Dissoziation hindeuten würde. Indessen weisen *Meyer* und *Hofmann*, M. **39**, 107 (1918), auf die Möglichkeit hin, dass Störungen des Dissoziationsgleichgewichts, wie sie bei Anwesenheit eines Akzeptors für eines der beiden Zerfallsprodukte, in unserem Falle des Sauerstoffs, auftreten, eine Dissoziation beschleunigen können.

<sup>2)</sup> Vergl. Fig. 1, Soc. **1928**, 1164.

auf 210° stieg und dort verblieb (als Zeit 0 mit der Stoppuhr registriert); diese Temperatur konnte leicht beliebige Zeit hindurch auf  $\pm 0,1^\circ$  konstant gehalten werden.

Nach jedem Versuche wurde der Kolben mit einem neuen Ansatzrohre versehen, mit Alkohol, heisser Chrom-Schwefelsäure und nachfolgendem Ausdämpfen mit destilliertem Wasser gründlichst gereinigt.

Das n-Hexan wurde aus n-Propyljodid und Natrium hergestellt; das Rohprodukt mehrere Stunden am Rückfluss über Natrium gekocht, längere Zeit mit konz. Schwefelsäure und Kalilauge behandelt und über Natrium fraktioniert. Sdp. 66,2—66,6° (709 mm).

Der Sauerstoff, durch Elektrolyse 8-proz. Bariumhydroxydlösung gewonnen, wurde über glühendes Platin (auf Bimsstein) und Kupferoxyd geleitet, mit Kalilauge gewaschen und in das Vorratsgasometer geleitet, das über lange Calciumchloridröhren mit der übrigen Apparatur in Verbindung war.

Es mag noch erwähnt werden, dass im folgenden bei allen Versuchen geringe Quantitäten von Wasser vorhanden waren, z. T. an der Kolbenwand adsorbiert, z. T. im Hexan und Sauerstoff. Eine Erzielung absoluter Wasserfreiheit wurde schon aus dem Grunde nicht erstrebt, weil bekanntlich Oxydationen mit Sauerstoff ohne Anwesenheit von Wasser überhaupt nicht einzutreten scheinen. Andererseits zeigte es sich, dass eine geringe Vergrößerung des Wassergehaltes die Reaktionsgeschwindigkeiten kaum beeinflusste. Die bei allen Versuchen vorhandene Wassermenge befand sich offenbar oberhalb der „kritischen Konzentration“, deren Unterschreitung Abfall der Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge hätte<sup>1)</sup>.

Es wurde bald gefunden, dass es in verschiedener Hinsicht vorteilhafter ist, die Reaktion bei konstanter Temperatur zu untersuchen, statt, wie dies bisher geschah (*Lewis, Mardles*, l. c.), unter steter Steigerung der Temperatur. Als geeignet erwies sich für n-Hexan eine Temperatur von 210°; bei Anwendung eines 42-proz. Gasmisches beträgt die Reaktionsdauer bei einem Gesamtdrucke von 1400 mm Hg (Atmosphärendruck + Überdruck im Kolben bei 210°) etwa 25—30 Minuten.

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Druckverlauf bei der Oxydation 42-proz. Hexan-Sauerstoffgemische bei Temperaturen von 200, 210 und 220°. Die Zeit 0 bezeichnet den Moment, da das Heizbad gerade eine Temperatur von 200° erreicht hat. Bei Kurve *a* wurde die Temperatur von  $P_3$  an konstant auf 200° gehalten, bei *b* von  $P_2$  an auf 210° und bei *c* von  $P_1$  an auf 220°. Aus der Verflachung von Kurve *c* vor  $P_1$  erkennt man, dass schon vor 220° teilweise Reaktion unter Verringerung der Gesamt-Molekelzahl erfolgt; diese Kurve stellt etwa den Übergang her zu den von *Lewis* unter steter Temperatursteigerung erhaltenen.

Die Dauer der Reaktion beträgt bei 220° schätzungsweise 13—15 Minuten, bei 210° 26—27 und bei 200° 65 Minuten. Die Druckentwick-

<sup>1)</sup> Vergl. *Coehn und Jung*, Z. physikal. Ch. **110**, 705 (1924).

lung wächst mit steigender Temperatur, und zwar weit mehr als sie blosser Temperaturerhöhung von  $10^0$  entsprechen würde; auch ist sie bei höheren Temperaturen viel unvermittelter als bei tieferen.

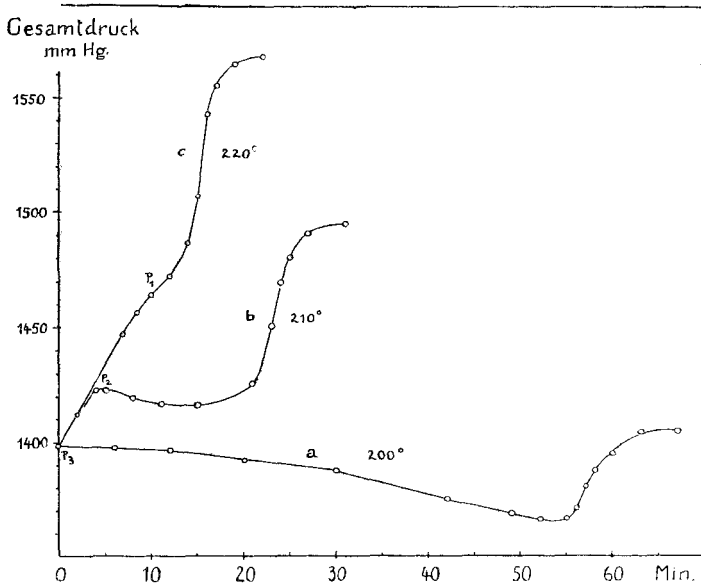


Fig. 1.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist im allgemeinen eine gute. Kleinere Schwankungen können durch Anwesenheit minimaler, analytisch kaum mehr nachweisbarer Fremdkörper (Staubteilchen usw.) die „antioxygen“ wirken, hervorgerufen werden. Es zeigte sich ferner, dass mit zunehmendem Gebrauche des Kolbens die Reaktionsdauer sich immer mehr verlängerte (etwa von 28 auf 32 Minuten), unter gleichzeitiger Verminderung der Senkung des Druckes zu Beginn und der Erhöhung gegen Ende der Reaktion. Die Vermutung, dass die häufige Reinigung des Kolbens mit heisser Chrom-Schwefelsäure ein Anätzen und damit eine Vergrösserung der inneren Kolbenoberfläche zur Folge hatte, bestätigte sich, indem Zusatz von Pyrexglaspulver dieselben Erscheinungen in verstärktem Masse hervorrief (vergl. Fig. 2).

Durch kurzes Glühen konnte ein Sintern und Schmelzen der vergrösserten Kolbenoberfläche zu ihrer anfänglichen Ausdehnung erreicht werden; die Kurven zeigten dann wieder normalen Verlauf.

Fig. 2 zeigt, in welcher starkem Masse Glasoberflächen den Reaktionsverlauf beeinflussen. Kurve *a* zeigt den Druckverlauf bei Anwesenheit von 0,500 g Pyrexglaspulver (1 Monat über Phosphorpentoxyd aufbewahrt), Kurve *b* mit 0,500 g Quarzglaspulver (ausgeglüht), Kurve *c* ohne Zusätze.

Die Oberfläche dieser Pulver, die durch Pulverisieren gereinigter Stücke von Pyrex- und Quarzglas erhalten wurden, konnte ihrer Grössenordnung nach durch Bestimmung der Adsorption von Methylenblau

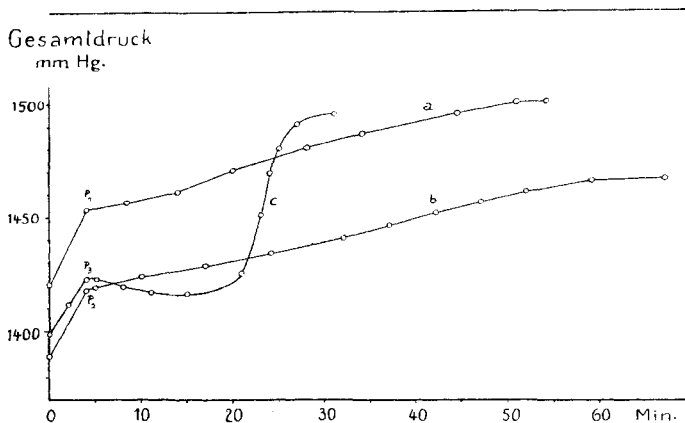


Fig. 2.

auf kolorimetrischem Wege annähernd berechnet werden<sup>1)</sup>. Unter der Annahme, dass 1 mg adsorbiertes Methylenblau einer Oberfläche von 1 m<sup>2</sup> entspricht, ergab sich für das verwendete Pyrexglaspulver eine Oberfläche von ~1,5 m<sup>2</sup> pro 1 g, für das Quarzpulver eine solche von ~0,7 m<sup>2</sup>. Die innere Oberfläche des Kolbens betrug etwa 100 cm<sup>2</sup>.

Bei Fig. 2 waren zur Zeit 0 200° erreicht, bei P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> und P<sub>3</sub> 210°, diese letztere Temperatur wurde alsdann bis zum Ende der Reaktion konstant gehalten. Es ist ersichtlich, dass die Reaktionsdauer durch Vergrößerung der Oberfläche stark verlängert wird; dabei tritt die anfängliche Druckerniedrigung nicht ein (vergl. Kurve c) und der Druckanstieg ist ganz allmählich.

Wie aus Kurve c und besonders den in einer früheren Arbeit publizierten Kurven ersichtlich, findet unter den angewandten Versuchsbedingungen bei 210° im Anfange während längerer Zeit nur geringe, oft überhaupt fast keine Druckveränderung statt. Man stellte sich deshalb vor, dass während dieser Zeit nur sehr langsame Umsetzung stattfände und die eigentliche Hauptreaktion erst mit dem plötzlichen Druckanstieg einsetze<sup>2)</sup>, d. h. dass der „Hauptreaktion“ eine Induk-

<sup>1)</sup> Vergl. Paneth, Thimann und Radu, B. 57, 1215, 1221 (1924).

<sup>2)</sup> Lewis, l. c.: . . . „it is possible that chemical reaction begins below the C. I. T., but if so, it must be very slight“ . . .

Mardles, l. c. . . . „the curves are of the usual sigmoid type, and show that the reaction starts very slowly at first, but that the rate increases exponentially with the rise of temperature, becoming very rapid at a fairly definite temperature and slowing down again as the reaction approaches completion“ . . .

Allerdings arbeiteten Lewis und Mardles nicht bei konstanter Temperatur, sondern unter steter Temperatursteigerung; doch ändert dies an der Sachlage nicht viel.

tionsperiode vorangehe. Da ferner während dieser Zeit eine Zunahme der Peroxyde konstatiert werden konnte, lag die Möglichkeit nahe, dass sich die Peroxyde zu einer kritischen Konzentration anreichern müssen, ehe die unter starker Druckvermehrung vor sich gehende „Hauptreaktion“ einsetzt (*Brunner und Rideal*, l. c.).

Solche Annahmen sind jedoch erst berechtigt, wenn erwiesen ist, dass der beobachtete Druckanstieg wirklich ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Solange aber die langsame Verbrennung ganz allgemein sich nicht durch eine oder mehrere ganz bestimmte stöchiometrische Reaktionsgleichungen, aus denen die Volum-Verhältnisse klar hervorgehen, wiedergeben lässt, ist es nicht angezeigt, den Reaktionsverlauf mit dem Druckverlauf zu identifizieren. Ebenso berechtigt war die Vermutung — sie erwies sich durch die folgenden Untersuchungen als die einzig richtige —, dass diese Druck-Zeit-Kurven (wie auch die Druck-Temperatur-Kurven von *Lewis* und *Mardles*) als Resultante verschiedener Einzelkurven aufzufassen seien und dass die Induktionsperiode und der autokatalytische Verlauf der Kurven nur durch die besonderen Verhältnisse vorgetäuscht werde.

Der innere Aufbau dieser Druck-Zeit-Kurven, sowie auch die katalytische Beeinflussung der Reaktion durch Glasoberflächen konnte wesentlich geklärt werden durch detaillierte Analyse der Reaktionsprodukte in den verschiedenen Stadien der Reaktion und ihrer Gegenüberstellung der Druck-Zeit-Kurve.

Die Bestimmung der Peroxyde. Experimentelles: Nachdem das Gasgemisch eine bestimmte Zeit auf 210° erhitzt worden war, wurde der Kolben nach Schliessen von Hahn *T* innerhalb 1—2 Sekunden aus dem Ölbad entfernt und in Eiswasser getaucht. Über die angefeilte Spitze des Ansatzrohres wurde ein Gummischlauch gezogen, der in saure Kaliumjodidlösung tauchte. Durch Abbrechen der Glasspitze wird die Lösung (bestehend aus 6 cm<sup>3</sup> Kaliumjodidlösung 1:20 und 2 cm<sup>3</sup> Eisessig und unmittelbar vor dem Gebrauche mit Natriumthiosulfat auf farblos titriert) in den Kolben hineingesogen. Die Jodabscheidung findet augenblicklich statt. Die Zeit vom Abschrecken der Gase bis zum Zutritt der Kaliumjodidlösung betrug bei allen Bestimmungen 2 Minuten. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,01-n. Natriumthiosulfatlösung unter Stärkezusatz möglichst rasch titriert<sup>1)</sup>.

In Fig. 3 sind oben die einzelnen Druckkurven (I) aufgezeichnet, die Buchstaben bezeichnen den Moment, wo die einzelnen Versuche zu den Peroxydbestimmungen abgebrochen wurden. Die Variation der

<sup>1)</sup> Auffallend ist, dass die Farbe des Jods nach Titration auf farblos bald wieder zurückkehrt. Zuerst wurde vermutet, dass Peroxyde vorlägen, die nur langsam in Lösung gehen und reagieren. Es zeigte sich aber, dass auch reines Hydroperoxyd gleiches Verhalten aufweist; ebenso wurden bei früherer Gelegenheit mit Benzaldehyd-peroxyd und Jod ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Peroxyde ist aus Kurve III ersichtlich. Die einzelnen Druck-Zeit-Kurven wurden angeführt, um die Reproduzierbarkeit darzulegen, die man bei diesen Oxydationen etwa erwarten kann<sup>1)</sup>. Man erkennt daraus, dass gegen Ende der Reaktion kleinere Unregelmässigkeiten zu Tage treten können. So ist z. B. zur Zeit  $t = 22$  Min. die Reaktion, die  $k$  ergab, schon fast beendet, während  $g$  erst etwa bei  $t = 26$  in dieser Phase wäre. Namentlich dürfte der Peroxydgehalt der beiden Versuche nach 22 Minuten ein ganz verschiedener sein. Dass sich dies tatsächlich so verhält, konnte durch spezielle Versuche leicht nachgewiesen werden.

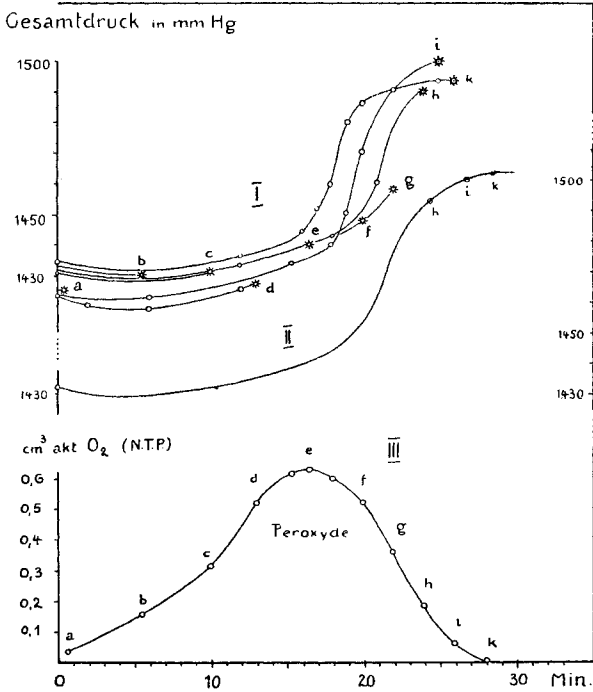


Fig. 3.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurden die Punkte  $h$ ,  $i$ ,  $k$  auf eine Idealkurve II (das Mittel aus einer grösseren Anzahl Bestimmungen) bezogen und in sinngemässer Weise in der Peroxydkurve III eingezeichnet.

Ob die derart bestimmten Peroxydmengen wirklich genau den zu einer bestimmten Zeit vorhandenen entsprechen, ist nicht ganz sicher und auch nicht von sehr grosser Bedeutung; wichtiger ist ihre relative

<sup>1)</sup> Um das Gesamtbild nicht allzu sehr zu komplizieren, wurden nicht alle Einzelkurven eingezeichnet.



Variation während der Reaktion. Aber auch hier ist bei der Deutung von Kurve III Vorsicht am Platze. Äusserlich betrachtet, reichern sich die Peroxyde in autokatalytischem Reaktionsmechanismus zu einem wohldefinierten Maximum an, hernach sinkt ihre Konzentration auf Null. Man hat aber auch in diesem Falle anzunehmen, dass in der Peroxydkurve eine Resultante vorliegt, die aus einer „wahren“ Peroxydbildungskurve, die sich etwa über die ersten 20 Minuten erstreckt und einer Zersetzungskurve, welche sich über 25—30 Minuten erstreckt, zustande gekommen ist.

Über die Konstitution dieser Peroxyde kann gegenwärtig noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden; ungewiss ist, ob es sich um primäre ( $C_6H_{14}$ ) ( $O_2$ ) (Moloxyd) oder auch  $C_5H_{11} \cdot CH_2 \cdot O-OH$  (normales Peroxyd), oder um sekundär entstandene Verbindungen handelt: ungesättigte Körper und Aldehyde + Sauerstoff  $\rightarrow$  Peroxyde, Persäuren. Aus diesen Gründen wurde der Peroxydgehalt in den verschiedenen Reaktionsstadien in  $cm^3$  „aktivem“ Sauerstoff bei Normalbedingungen (N. T. P.) ausgedrückt (1  $O_2$  entsprechend 2  $R \cdot O \cdot OH$ ). Zu beachten ist ferner, dass fast gleichzeitig mit dem Auftreten aktiven Sauerstoffs Bildung von Wasser erfolgt; nach dem Abschrecken der Reaktionsprodukte findet sich deshalb der grösste Teil des aktiven Sauerstoffs in Form von Hydroperoxyd vor.

Zur Bestimmung der Säuren wurde in ähnlicher Weise wie bei den Peroxydbestimmungen abgeschreckt, 10—20  $cm^3$  säurefreier Alkohol zugesetzt und bei Siedehitze unter Phenolphthaleinzusatz mit 0,1-n. Natronlauge (Mikrobürette) titriert. Die genaue Natur der Säuren konnte noch nicht ermittelt werden; ihre geringe Menge erlaubte eine Trennung und Reindarstellung nicht, doch ergab eine vorläufige Prüfung, dass sich grössere Anteile wasserlöslicher Säuren darunter befinden, ein Zeichen, dass Abbau zu kürzeren Kohlenstoffketten eingetreten war (Capronsäure ist in Wasser unlöslich).

Die graphische Darstellung der Fettsäurebildung findet sich in Fig. 4 (ausgedrückt in  $cm^3$  Gas bei Normalbedingungen). Man erkennt, dass schon nach 20 Minuten der maximale Betrag der Fettsäuren erreicht ist, der bis zum Ende der Reaktion konstant bleibt.

Zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte wurde der Kolben sofort nach Abschrecken in Eiswasser in eine Eis-Kochsalzmischung von  $-21^{\circ}$  gebracht und durch entsprechendes Senken des Quecksilberniveaus der Druck der Gase bei  $-21^{\circ}$  manometrisch bestimmt. Zusammen mit dem (später bestimmten) Volum des Kolbens lässt sich die Gesamtmenge der Reaktionsgase berechnen; ein bekannter Bruchteil von ihr wurde analysiert.

Durch Heben des Quecksilber-Niveaugefässes liess man nun soviel Quecksilber in den Kolben einströmen, bis darin bei  $-21^{\circ}$  ein Überdruck von ca. 0,5 at herrschte. Nun wird die angefeilte Spitze

des ausgezogenen Ansatzrohres des Kolbens über einen kleinen, mit Quecksilber gefüllten Schlauch mit der ebenfalls vollständig mit Quecksilber gefüllten Gasbürette luftfrei verbunden, Hahn *T* geschlossen, die Spitze gebrochen und der Bürettenhahn geöffnet; ein Teil der Gase tritt nun in die Bürette über. Darauf wird der Hahn der Bürette wieder geschlossen, Hahn *T* geöffnet und wieder so viel Quecksilber einströmen gelassen, bis wieder ein Überdruck von ca. 0,5 at herrscht und gewartet, bis die Temperatur im Kolben auf  $-21^{\circ}$  gesunken ist.

Dann wird wieder eine neue Portion Gas in die Bürette geleitet usf. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass sich in den zu analysierenden Reaktionsgasen nur sehr geringe und stets konstante Mengen Hexangas vorfinden (unter den Reaktionsprodukten finden sich meist noch geringe Mengen unveränderten Hexans). Dies ist deswegen wichtig, weil bei Anwesenheit grösserer Mengen von Hexangas die Gasanalysen (speziell gegen ihren Schluss hin, wenn ein grosser Prozentsatz anderer Gase schon durch Absorption entfernt ist) seiner leichten Kondensierbarkeit wegen ungenau ausfallen würden.

Die in  $\frac{1}{20}$  cm<sup>3</sup> eingeteilte, leicht auf  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> ablesbare Gasbürette fasste 10 cm<sup>3</sup> und war für Quecksilber und Wasser geeicht; die übrige gasanalytische Einrichtung war eine Modifikation derjenigen von *Bone* und *Wheeler*<sup>1)</sup>.

Zeit in Min.	Aktiver O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O ber.	Säuren	Freier O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Un-gesätt. Verbind.	CO	Total-Restgas
0		5,0	1,05	33,0				
0,5	0,03							
5,5	0,15	16,6		22,06	1,36	0,11	0,30	1,40
7			5,30					
10	0,31							
12			8,21					
13	0,51	26,8		9,27	3,09	0,12	1,56	1,58
15,3	0,62							
16,5	0,62							
17		32,8		2,81	4,02	0,18	2,24	1,89
18	0,59							
19,5			11,78					
20	0,52							
22	0,36	34,0		0,0	5,08	0,15	3,32	2,42
24	0,18							
26	0,06							
27			11,99					
28	0,0							
30		32,0		0,0	6,08	0,10	3,99	3,27

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **27**, 10 (1908).

Die Bestimmung der Gesamtgase in der Bürette erfolgte bei Abwesenheit, die darauffolgenden Bestimmungen von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, ungesättigten Verbindungen und Restgasen bei Anwesenheit von Wasser. Es wurden die üblichen Absorptionsmittel verwendet.

Die Tabelle auf Seite 891 gibt eine Übersicht über die Analysen der Reaktionsprodukte. Die angeführten Werte sind in  $\text{cm}^3$  Gas bei Normalbedingungen (ideale Gase) ausgedrückt und stellen die bei den Versuchen erhaltenen Totalmengen dar. Bei allen Versuchen ( $210^\circ$ ) wurde ein Gasgemisch von 42% Hexan, 57% Sauerstoff und 1% Stickstoff angewandt.

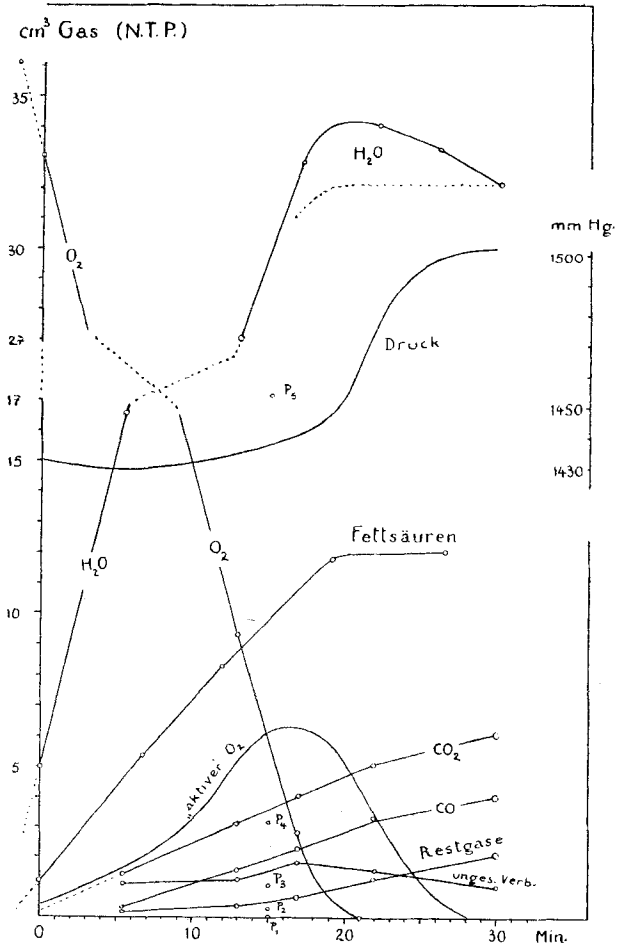


Fig. 4.

In Fig. 4 sind diese Werte graphisch aufgezeichnet und der entsprechenden Druck-Kurve gegenübergestellt. Die Kurven für die Per-

oxyde und die ungesättigten Verbindungen wurden im Verhältnis zu den andern 10 mal überhöht gezeichnet.

Die Kurve, welche über die Bildung des Wassers orientiert, wurde nicht auf Grund direkter Wasserbestimmungen erhalten<sup>1)</sup>, sondern durch Berechnung. Da es nicht gelang, in den Reaktionsprodukten andere Sauerstoffverbindungen (Aldehyde, Alkohole u. a.<sup>2)</sup>) als Peroxyde, Fettsäuren, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CO nachzuweisen, wurde angenommen, dass, wenn solche überhaupt vorhanden sind, sie nur in sehr geringer Menge vorhanden sein können. Auf Grund dieser Annahme wurden die Punkte für die Wasserkurve folgendermassen berechnet: Der Gesamtsauerstoff vor der Reaktion ~ 36 cm<sup>3</sup> (N. T. P.), vermindert um den unveränderten und den gebundenen Sauerstoff in Form von Peroxyden, Säuren, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd ergibt den Sauerstoff in Form von Wasser. Nur die zur Zeit 0 gebildete Wassermenge war einer etwas direkteren Ermittlung zugänglich: Vor dem Versuche wurde der Druck des Gasgemisches bei -19° bestimmt, die Gase, sobald 210° erreicht waren (Zeit 0), abgeschreckt und ihr Druck wieder bei -19° bestimmt. Aus der Druckdifferenz lässt sich der Sauerstoffverbrauch bestimmen, er betrug 3,8 cm<sup>3</sup>. Wie aus den Kurven durch Interpolation hervorgeht, sind von diesen 3,8 cm<sup>3</sup> 1,3 cm<sup>3</sup> in Form anderer Sauerstoffverbindungen vorhanden; der Rest, 2,5 cm<sup>3</sup>, muss hauptsächlich als Wasser vorhanden sein (5 cm<sup>3</sup>, als ideales Gas bei N. T. P.).

Dass tatsächlich schon ganz im Anfange der Reaktion bedeutende Mengen von Wasser anwesend sind, kann nach dem Abkühlen der Gase schon von blossem Auge erkannt werden.

Der Verlauf der derart berechneten Wasser-Kurve zeigt nach etwa 20 Minuten ein Maximum mit nachfolgendem Abfall. Es ist jedoch nicht denkbar, dass letzterer in Tat und Wahrheit existiert, da das einmal gebildete Wasser unter den vorliegenden Bedingungen wohl nicht weiter zersetzt wird. Ohne Zweifel ist die Voraussetzung zur Berechnung des Wassers, nämlich die Abwesenheit anderer Sauerstoffverbindungen als der nachgewiesenen, nicht strikte erfüllt, d. h. es sind noch irgendwelche unbekannte Sauerstoffverbindungen vorhanden, die um die Zeit  $t = 20$  herum ein Maximum ähnlich dem aktiven Sauerstoff bilden. Vermutlich weist die Wasserkurve ähnlichen Verlauf auf wie die Fettsäurenkurve; er ist in Fig. 4 durch die punktierte Linie angedeutet.

Die Bestimmung der ungesättigten Verbindungen mit Bromwasser ergab stets etwas unsichere Resultate (vielleicht der Anwesenheit des

<sup>1)</sup> Einer direkten Bestimmung des Wassers stellen sich bei Gegenwart von unverändertem Hexan, verschiedenen Fettsäuren und anderen Verbindungen grosse Schwierigkeiten entgegen.

<sup>2)</sup> Das Versagen des Nachweises von Aldehyden (mit essigsäurem Phenylhydrazin) beweist noch nicht, dass Aldehyde nicht doch als kurzlebige Zwischenprodukte gebildet werden.

Hexangases wegen, das im Lichte mit Brom reagiert). In keinem Falle jedoch stieg ihre Gesamtmenge über  $0,2 \text{ cm}^3$ , ein Zeichen, dass sie bei den hohen Temperaturen nur kurze Lebensdauer besitzen und nach ihrem Entstehen sofort weiter oxydiert werden. Sie scheinen sich zur gleichen Zeit wie die Peroxyde zu einem Maximum anzureichern.

Die nach der Behandlung mit den verschiedenen Absorptionsmitteln zurückbleibenden Gase (als „Restgase“ bezeichnet), enthalten u. a. Stickstoff und etwas gasförmiges Hexan. Im Anfange der Reaktion, etwa nach 5 Minuten, bestehen die Reaktionsgase, vermindert um den stets konstant auftretenden Betrag des Stickstoffs, hauptsächlich aus gasförmigem Hexan. Auch der Betrag des Hexans ist konstant. Die Kurve der Restgase in Fig. 4 wurde erhalten, indem von den experimentell erhaltenen Beträgen die Beträge für Stickstoff und Hexan subtrahiert wurden.

Die Natur dieser durch die Kurve dargestellten Restgase konnte noch nicht festgestellt werden; ihre Menge reichte zu genauen Bestimmungen nicht aus. Wahrscheinlich handelt es sich um Methan, Äthan u. a., ev. auch um Wasserstoff.

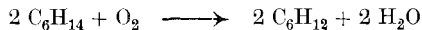
Wie schon erwähnt, wurde die Zeit, zu der das Hexan-Sauerstoffgemisch die Temperatur  $210^\circ$  angenommen hatte, willkürlich als Nullpunkt für die Reaktion gewählt. Zu dieser Zeit sind jedoch schon merkliche Mengen an Reaktionsprodukten vorhanden; sie bildeten sich während des Anheizens bis  $210^\circ$ . Aus dem Verlaufe der Kurven lässt sich der „wahre“ Nullpunkt der Reaktion konstruieren; er liegt etwa 2—3 Minuten vor dem willkürlich angenommenen.

Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass schon nach etwa 20 Minuten fast kein freier Sauerstoff mehr vorhanden ist; gleichzeitig weisen Peroxyde, Wasser und Fettsäuren keine weitere Zunahme mehr auf, wohl aber Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und die Restgase. Die nach etwa 20 Minuten eintretende starke Druckvermehrung ist deshalb vor allem der weitem Bildung dieser drei letzteren zuzuschreiben. Da zur gleichen Zeit der Peroxydgehalt rasch sinkt, ist die Annahme berechtigt, dass diese Gase (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Restgase) aus der Zersetzung der Peroxyde hervorgingen. Diese Zersetzung, die natürlich schon zu Beginn der Reaktion stattfindet, setzt sich noch fort, wenn der freie Sauerstoff schon längst aufgebraucht ist. Dass während dieser Zeit keine Säuren mehr gebildet werden, weist darauf hin, dass dieselben durch Oxydation intermediär entstandener Aldehyde oder Alkohole entstanden sind.

Es mag noch erwähnt werden, dass das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd im letzten Drittel der Reaktion konstant bleibt.

Interessant ist, dass die Abnahme des freien Sauerstoffs, die Bildung des Wassers, der Fettsäuren, des Kohlendioxyds und des Kohlenmonoxyds in weitem Druckbereiche linear erfolgt. Möglicherweise spielen dabei Reaktionen nullter Ordnung mit.

Wichtig für die Aufstellung einer Theorie der langsamen Verbrennung ist der Mechanismus der Wasserbildung. Wie man aus Fig. 4 erkennt, ist die äusserst rapide Abnahme<sup>1)</sup> des freien Sauerstoffs in erster Linie der reichlichen Bildung des Wassers zuzuschreiben. Trotz dieser nahen Beziehungen ist es auf Grund dieser Versuche nicht möglich, mit Bestimmtheit zu sagen, ob die Bildung des Wassers, bzw. die Reaktion der am leichtesten abspaltbaren Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff unter Bildung ungesättigter Verbindungen, z. B.



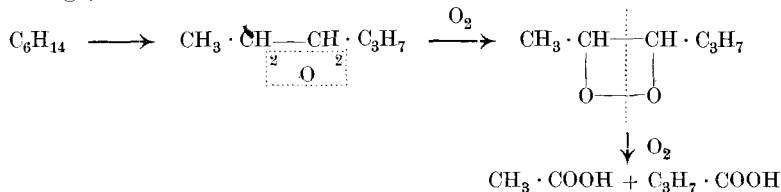
wirklich die Primärreaktion bei der langsamen Verbrennung darstellt (die Theorie von *Lewis*), oder ob nicht zuerst Bildung einer labilen Additionsverbindung von einer Hexanmolekel mit einer Sauerstoffmolekel als erste Reaktionsstufe anzunehmen ist. Heute scheint diese letztere Ansicht immer mehr vertreten zu werden; ihr zufolge wäre die Wasserbildung als sekundärer Prozess zu betrachten. Sie könnte ihrerseits selbst auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- I.  $(\text{C}_6\text{H}_{14})_2(\text{O}_2) \xrightarrow{\text{direkt}} 2 \text{C}_6\text{H}_{12} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
Moloxyd
- II.  $(\text{C}_6\text{H}_{14})(\text{O}_2) \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CHO} + \text{H}_2\text{O}^2)$   
Moloxyd
- III.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CH}_2\text{-O-OH} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CHO} + \text{H}_2\text{O}^3)$   
Peroxyd
- IV.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CH}_2\text{-O-OH} + \text{C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
Akzeptor

ein Mechanismus ähnlich der Autoxydation der Aldehyde.

Die Unmöglichkeit einer Isolierung oder eines direkten Nachweises der Moloxyde, die allgemein schwierige Identifikation der Peroxyde, die zudem noch grösstenteils in verseiftem Zustande, als Hydroperoxyd, vorliegen, bilden ein fast unüberwindliches Hindernis für die weitere Erforschung dieser Primärreaktionen.

Bei den formulierten Primärreaktionen wurde angenommen, dass der Sauerstoff an der terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppe angreift. Man kann sich auch vorstellen, dass Reaktion an mittleren Partien der Kohlenstoffkette erfolgt, z. B.



<sup>1)</sup> Die Sauerstoff- und die Wasserkurve wurden in ihrem oberen Teile verkürzt gezeichnet.

<sup>2)</sup> *Mardles*, I. c. und *Engineering*, 1927, 147.

<sup>3)</sup> *Egerton*, I. c.

Die Bildung der in den Reaktionsprodukten vorhandenen niedermolekularen, wasserlöslichen Säuren fände auf diese Weise eine Erklärung.

Die Sekundär-Reaktionen können grosse Mannigfaltigkeit aufweisen. Die Bildung von ungesättigten Verbindungen, Aldehyden und ev. auch Alkoholen, ihre Weiteroxydation zu Peroxyden und Persäuren, die verschiedenartig verlaufende Zersetzung der letzteren<sup>1)</sup> bringt wiederum eine Reihe neuer Prozesse mit sich. Beim gegenwärtigen Stande der Untersuchungen erscheint es verfrüht, darüber bestimmte Anschauungen zu vertreten.

Wie früher schon gezeigt wurde, verlängert Zusatz von Glas- und Quarzpulver die Reaktionsdauer; dabei werden die Druckkurven flacher und gleichmässiger ansteigend, ein Zeichen, dass die Anreicherung von Mol- und Peroxyden vermindert wird. Auch die Bildung von Mol- und Peroxyden und damit indirekt die Sekundärreaktionen werden, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, stark gehemmt:

Bei Zusatz von 0,2 g Pyrexglaspulver (Oberfläche  $\sim 0,3 \text{ m}^2$ ) ergaben Analysen der Reaktionsprodukte nach  $t = 15$  Minuten die Anwesenheit von nur

0,002 cm <sup>3</sup> (N. T. P.) aktivem Sauerstoff	( $P_1$ in Fig. 4)
3,16 cm <sup>3</sup> Fettsäuren	( $P_4$ „ „ )
17,15 cm <sup>3</sup> freiem Sauerstoff	( $P_5$ „ „ )
1,08 cm <sup>3</sup> Kohlendioxyd	( $P_3$ „ „ )
0,31 cm <sup>3</sup> Kohlenmonoxyd	( $P_2$ „ „ )

Während bei tiefen Temperaturen Glas- und Quarzpulver bei Autoxydationen die Moloxydbildung in hohem Masse katalytisch beschleunigen<sup>2)</sup> und Kettenmechanismen mitspielen, können sich bei hohen Temperaturen die Verhältnisse ganz anders gestalten. Wahrscheinlich bilden sich dabei die Moloxyde hauptsächlich in homogener Phase. Treffen dieselben auf aktive Stellen der Gefässwand, so werden sie wieder in ihre Komponenten zerlegt. Nur so kann erklärt werden, dass Glaspulver die Aufnahme von Sauerstoff bei der langsamen Verbrennung vermindert.

Es wird geplant, an Hand der in dieser Arbeit ausgearbeiteten Methoden zu untersuchen, ob die reaktionshemmende Wirkung organischer Inhibitoren ähnlich derjenigen von Glaspulver ist oder ob Induktionsperioden entstehen.

### Zusammenfassung.

Es wurde im Anschluss an frühere Arbeiten über denselben Gegenstand die langsame Verbrennung eines 42-proz. gasförmigen n-Hexan-Sauerstoffgemisches bei 210° untersucht, wobei Volum und Temperatur konstant gehalten wurden.

<sup>1)</sup> Vergl. *Fichter und Zumbrunn*, Helv. **10**, 872 (1927).

<sup>2)</sup> Vergl. *Reiff*, Am. Soc. **48**, 2893 (1926) und *Brunner*, Helv. **10**, 707 (1927).

Im Anfange verläuft die Reaktion, eine Induktionsperiode vor-täuschend, nur unter geringer Veränderung der Gesamtmolekelzahl bezw. des Druckes, trotzdem sind die Reaktionsgeschwindigkeiten dabei gross, wie Analysen der Reaktionsprodukte in verschiedenen Stadien der Reaktion zeigten. Später tritt eine Druckerhöhung ein; dieselbe erfolgt bei grösseren an die Reaktionsgase grenzenden Glasoberflächen weniger schnell und unvermittelt als bei kleineren und ist geringer.

Während der Reaktion bilden sich wahrscheinlich primär Moloxyde und Peroxyde; ihre unter Energieverlust erfolgende Umwandlung und Reaktion gibt sekundär zur Bildung von Wasser, ungesättigten Verbindungen, Fettsäuren, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und andern Gasen Anlass.

Die Peroxyde (ev. zusammen mit den Moloxyden) reichern sich bei bestimmten Versuchsbedingungen zu einem bestimmten Maximum an; hernach sinkt ihr Gehalt bis auf Null.

Quantitative Untersuchungen über die Variation der Reaktionsprodukte zeigten, dass neben (angenommener) Moloxydbildung und Peroxydbildung hauptsächlich die Wegoxydation von Wasserstoffatomen von Bedeutung ist. Die dadurch entstandenen ungesättigten Zwischenprodukte werden sofort nach ihrem Entstehen Sauerstoff anlagern, wodurch erneute (sekundäre) Peroxydbildung eintritt.

Die Zersetzung und Reaktion sowohl primärer wie sekundärer Peroxyde hat ihrerseits eine Reihe weiterer Prozesse zur Folge, die zur Bildung von Aldehyden, Persäuren und der andern schon erwähnten Reaktionsprodukte führen können.

Kurz nachdem die Peroxyde ihr Maximum erreicht haben, ist kein freier Sauerstoff mehr vorhanden; eine weitere Bildung von Moloxyden, Peroxyden, Wasser und Fettsäuren kann nicht mehr erfolgen, wohl aber setzt sich die Zersetzung der noch vorhandenen Peroxyde in Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Restgase weiter fort; diese Zersetzung ist es vor allem, die den starken Druckanstieg gegen Ende der Reaktion verursacht. Dass schon vorher fast keine Druckänderung stattfindet, ist reiner Zufall.

Glasoberflächen hemmen die Sauerstoffaufnahme bezw. bewirken Zersetzung der wahrscheinlich in homogener Phase gebildeten Moloxyde in ihre Komponenten; dadurch verringert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Sekundärreaktionen.

Für die Gewährung eines Beitrages aus der Albert Barth-Stiftung an die Kosten dieser Untersuchung bin ich dem Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Herrn Prof. Dr. A. Rohn, zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgen. Techn. Hochschule.

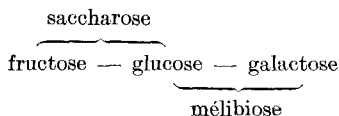


## Synthèse du raffinose

par Hans Vogel et Amé Pictet.

(20. VIII. 28.)

Des cinq ou six trisaccharides dont on a reconnu l'existence dans le règne végétal, le raffinose est celui qui a été le mieux étudié. Sa constitution chimique est aujourd'hui connue dans ses grands traits; on sait que son hydrolyse complète fournit trois monoses différents: glucose, fructose et galactose, et qu'une hydrolyse ménagée (par l'émulsine) le dédouble en saccharose et en galactose, ou (par les acides faibles ou la levure haute) en mélibiose et en fructose. Sa structure peut donc être exprimée par le schéma suivant:



Le raffinose peut ainsi être considéré à la fois comme un galactosyl-saccharose et comme un fructosyl-mélibiose. Sa synthèse pouvait dès lors être tentée par deux voies différentes, c'est-à-dire par condensation du galactose avec le saccharose, et par condensation du fructose ( $\gamma$ ) avec le mélibiose. Pour des raisons faciles à deviner, nous avons choisi tout d'abord le premier de ces procédés. Il nous a fourni, quoique avec un rendement très faible, un trisaccharide qui s'est montré identique en tout point au raffinose. Nous avons opéré comme suit:

Un mélange de 7 gr. de saccharose et de 3,5 gr. de galactose, tous deux soigneusement desséchés et finement pulvérisés, a été chauffé à 160—165° sous une pression de 13—15 mm. de mercure. La substance entre en fusion et il se dégage de la vapeur d'eau. Après avoir maintenu la même température pendant une heure et quart, nous avons laissé la masse se refroidir et se ressolidifier dans le vide, puis nous l'avons pulvérisée et dissoute dans l'eau. Comme la solution était légèrement jaune, nous l'avons décolorée par le charbon animal, puis concentrée à basse température dans le vide jusqu'à consistance d'un sirop épais.

Afin de retirer de ce sirop le raffinose qu'il pouvait éventuellement contenir, nous avons utilisé la propriété que possède ce trisaccharide d'être beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique que les autres sucres en général et que le saccharose en particulier. Nous avons soumis le sirop à des extractions répétées par le méthanol, en employant chaque fois une quantité moindre de dissolvant. Après plusieurs traitements de ce genre nous avons évaporé la dernière solution dans le vide. Elle a laissé un résidu solide que nous avons redissous dans peu d'eau.

Les solutions aqueuses obtenues ainsi dans toute une série d'opérations ont été conservées dans un dessiccateur à chlorure de calcium. Elles ont toutes déposé, au bout d'un temps variable (1 à 3 semaines) une petite quantité de très belles aiguilles, prismatiques et aciculaires. Nous avons lavé celles-ci à l'alcool absolu et les avons séchées dans le vide. 150 gr. du mélange de saccharose et de galactose nous ont donné, après bien des opérations, 1,8 gr. de ces aiguilles, ce qui représente un rendement un peu supérieur à 1%.

Ces aiguilles fondent à 80—81° (point de fusion du raffinose naturel à l'état d'hydrate 80°, du mélange des deux corps 81°); elles se décomposent dès 115° en perdant leur eau de cristallisation. Elles sont facilement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool méthylique et insolubles dans l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène et l'éther de pétrole. Leur solution aqueuse ne possède pas de saveur sucrée.

*Analyse:* 0,1913 gr. subst. ont donné 0,2539 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1247 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub>, 5H<sub>2</sub>O C 36,34 H 7,12%

Trouvé „ 36,20 „ 7,29%

*Cryoscopie:* 0,4333 gr. subst. — 21,382 gr. eau — abaissement 0,06°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>O<sub>21</sub> 594

trouvé 625

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$c = 0,9720$   $l = 2$   $t = 20^{\circ}$   $a = + 2,04^{\circ}$   $[\alpha]_D = + 104,9^{\circ}$

Pas de mutarotation; après 5 heures „ = + 104,9°

(Le pouvoir rotatoire du raffinose dans l'eau est selon Tollens<sup>1)</sup> „ = + 104,9°

Notre sucre ne réduit ni le permanganate à froid, ni la liqueur de Fehling à l'ébullition; il ne donne pas d'osazone. Chauffé 3 heures au bain-marie avec de l'acide acétique à 10% il est hydrolysé; la solution fournit ensuite avec la phénylhydrazine deux osazones: la première insoluble dans l'eau chaude et fusible à 206° (glucosazone 206°, mélange 206°), la seconde soluble dans l'eau chaude et fusible à 176°. C'est là, selon Scheibler et Mittelmeier<sup>2)</sup>, le point de fusion de la mélibiosazone. L'hydrolyse de notre sucre donne donc naissance à un mélange de fructose et de mélibiose, c'est-à-dire à deux sucres différents de ceux dont nous sommes partis.

En chauffant notre sucre avec une partie d'acétate de sodium fondu et six parties d'anhydride acétique, nous avons obtenu, après addition d'eau glacée et cristallisation dans l'alcool, un *acétate* en paillettes fusibles à 98—100°, de saveur faiblement amère, facilement solubles dans tous les dissolvants sauf l'eau et l'éther, et ne réduisant pas la liqueur de Fehling.

<sup>1)</sup> A. 232, 176 (1886).

<sup>2)</sup> B. 23, 1438 (1890).

Analyse: 0,1436 subst. ont donné 0,2602 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0720 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>16</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>11</sub> C 49,67 H 5,63%

Trouvé „ 49,42 „ 5,61%

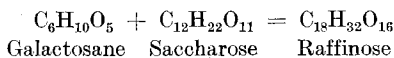
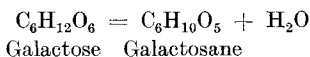
Pouvoir rotatoire dans l'alcool:

$c = 0,882$      $l = 2$      $t = 20^{\circ}$      $\alpha = + 1,62^{\circ}$      $[\alpha]_D = + 91,9^{\circ}$

D'après *Scheibler*<sup>1)</sup>, l'acétate de raffinose fond à 99—100° et possède un pouvoir rotatoire de + 92,3° dans l'alcool.

De toutes ces données nous croyons pouvoir conclure à l'identité de notre sucre avec le raffinose.

Quant au mécanisme de cette synthèse, nous avons pensé qu'il est semblable à celui des synthèses du maltose et du lactose, et qu'on doit l'expliquer de la même façon. Lorsqu'on chauffe à 160° un mélange de saccharose et de galactose, le premier de ces sucres reste inaltéré, tandis que le second, ainsi que l'ont montré l'un de nous et *H. Vernet*<sup>2)</sup>, est converti en galactosane. Celle-ci, en qualité d'anhydride  $\alpha$  possède des propriétés additives et fixe une molécule de saccharose; de sorte que la formation du raffinose a lieu en deux phases successives, exprimées par les équations suivantes:



Pour nous assurer de la chose, nous avons préparé l' $\alpha$ -galactosane en chauffant le galactose à 130° pendant 15 heures sous une pression de 10—12 mm., selon le procédé de *Pictet* et *Vernet*. Nous en avons mélangé 5 gr. à 10 gr. de saccharose, et nous avons chauffé le tout à 160° sous une pression de 13—15 mm. Aucun dégagement d'eau ne s'est fait remarquer. Le produit a été traité exactement comme il a été dit plus haut et nous a donné, même avec un rendement un peu supérieur (1,6%), des aiguilles prismatiques, dont l'identité avec celles de la première opération a été prouvée par leur point de fusion, situé à 80—81° et par celui du mélange des deux corps (81°).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> B. 19, 2868 (1886).

<sup>2)</sup> Helv. 5, 444 (1922).

## Sur le saccharose B

par Amé Pictet et Hans Vogel.

(20. VIII. 28.)

*L. Graf*<sup>1)</sup> a le premier fait la curieuse remarque que le sucre de canne possède un point de fusion différent suivant qu'il a été cristallisé dans l'alcool éthylique ou dans l'alcool méthylique; dans le premier cas il fond à 179—180°, dans le second à 169—170°.

Cette remarque a été relevée par *E. O. von Lippmann* dans les deux dernières éditions de son excellent livre: *Die Chemie der Zuckerarten*; mais ce n'est que bien des années plus tard que *W. D. Helderman*<sup>2)</sup> a repris, dans le laboratoire du prof. *E. Cohen* à Utrecht, l'étude de cette question, et a apporté une nouvelle contribution à la connaissance des deux modifications découvertes par *Graf* en mesurant leurs densités et leurs chaleurs de dissolution. De ces mesures, exécutées avec la plus grande précision, il ressort que le sucre cristallisé dans l'alcool éthylique a une densité de 1,5840 à 30° (moyenne d'observations faites sur sept échantillons différents) et le sucre cristallisé dans l'alcool méthylique une densité de 1,5737 à la même température (six échantillons). Quant à la chaleur (négative) dégagée dans la dissolution de 1 mol. de sucre dans 400 mol. d'eau, elle est plus forte pour la première modification que pour la seconde.

*Helderman* indique en outre que lorsqu'on laisse la modification de faible densité en contact avec de l'alcool éthylique ou avec une solution de sucre à la température du laboratoire, sa densité et sa chaleur de dissolution s'élèvent, sans cependant atteindre les valeurs que présente l'autre modification. Il explique ces faits en admettant l'existence de deux formes allotropiques du saccharose, dont l'une serait seule stable à la température ordinaire. Il ajoute que ces phénomènes exigeraient une étude plus approfondie, mais qu'il ne lui est malheureusement pas possible de s'y livrer.

Déjà avant la publication de l'article de *Helderman* l'un de nous<sup>3)</sup> avait eu l'occasion de s'occuper du même objet. Plus tard<sup>4)</sup> nous avons constaté que le saccharose de synthèse présente exactement les mêmes particularités. Cela nous a semblé être une confirmation intéressante des observations précédentes et a attiré de nouveau notre attention sur la cause des divergences constatées. Il nous a semblé qu'avant de parler d'un phénomène

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **14**, 1077 (1901).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **130**, 396 (1927).

<sup>3)</sup> Pictet et Andrianoff, Helv. **7**, 704 (1924).

<sup>4)</sup> Helv. **11**, 436 (1928).

d'allotropie, il était nécessaire de rechercher si cette cause ne serait pas plutôt d'ordre purement chimique (changement de constitution ou de configuration, présence de méthanol de cristallisation, envergyure différente des cycles oxygénés, etc.). Nous avons soumis cette idée à M. *Cohen*; il a bien voulu, non seulement l'approuver, mais encore nous dire qu'il n'avait aucune objection à ce que nous continuions les recherches que nous avions commencées. Si ces recherches devaient nous conduire à démontrer l'identité chimique des deux saccharoses, il reprendrait alors l'étude de leurs propriétés physiques, qui serait devenue d'autant plus intéressante au point de vue théorique. Nous sommes reconnaissants à M. *Cohen* d'avoir consenti à ce partage du travail.

Nous donnons ci-après les résultats de notre examen. Pour plus de commodité dans notre exposé, nous désignerons la modification la moins fusible (sucre ordinaire) sous le nom de *saccharose A* et la plus fusible sous celui de *saccharose B*.

Notre premier soin a été de rechercher si d'autres dissolvants que l'alcool méthylique seraient capables de provoquer la modification du sucre de canne. Parmi les solvants organiques, il ne pouvait être question que de ceux qui sont miscibles à l'eau, car le sucre n'est soluble dans ces liquides qu'après addition d'une petite quantité d'eau. Nous avons essayé à cet égard l'acétone, la pyridine, l'alcool isopropylique, le glycol, la glycérine, l'aldéhyde acétique. Dans aucun cas nous n'avons observé la formation du saccharose B; toujours, par refroidissement ou concentration des solutions, c'est le saccharose A, fusible à 185° qui s'est déposé<sup>1)</sup>.

L'alcool méthylique doit donc être considéré, jusqu'à nouvel ordre, comme le seul agent capable d'opérer la transformation. Il le fait même à une faible concentration: nous avons constaté que dans l'alcool éthylique auquel on a ajouté 10% de méthanol et un peu d'eau, le sucre se dépose en cristaux fusibles à 171°.

Enfin nous nous sommes assurés que le sucre de canne et celui de betterave fournissent, ainsi que le saccharose de synthèse, le même produit, fusible à 170—171° (point de fusion constant des mélanges 170°).

*Préparation du saccharose B.* — *Graf* l'avait obtenu en faisant cristalliser le sucre dans l'alcool méthylique, *Helderman* en le dissolvant dans peu d'eau et en le précipitant de cette solution par un volume double d'alcool méthylique. Les deux procédés fournissent le même corps, mais le premier donne seul des cristaux un peu volumineux. Pour notre étude nous avons toujours opéré comme suit:

10 gr. de sucre du commerce, finement pulvérisé, sont chauffés sur le bain-marie avec 500 cm<sup>3</sup> de méthanol pur (exempt d'acétone).

<sup>1)</sup> Ce point de fusion de 185°, déjà observé autrefois par *Burn*, est, d'après toutes nos observations, celui qui possède le sucre de canne, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible ou dans l'eau.

Pendant l'ébullition on ajoute goutte à goutte de l'eau distillée jusqu'à ce que tout le sucre soit dissous. On laisse alors reposer pendant 48 heures à la température ordinaire; il se dépose lentement de très gros cristaux bien formés. On les sépare mécaniquement, on les lave avec quelques cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique (pas avec de l'éther) et on les sèche rapidement dans le vide.

*Composition.* — La première question à résoudre était, nous a-t-il semblé, celle de savoir si la formation du saccharose B résulterait d'une combinaison du saccharose A avec l'alcool méthylique, soit à l'état d'alcool de cristallisation, soit par méthylation de l'un des hydroxyles.

Cette supposition a été d'emblée reconnue comme n'étant pas fondée, et cela de deux manières :

1<sup>o</sup> par le fait que, chauffé dans le vide, le saccharose B ne perd qu'une partie insignifiante de son poids, soit

après 5 heures à 60–65°	0,04%
2 heures à 80–85°	0,03%

Il est vrai que si l'on porte la température à 105° ou à 160°, la perte s'élève à 0,08 et 0,09%, mais la substance jaunit alors et présente un commencement de décomposition. Le saccharose A se comporte de même.

2<sup>o</sup> Par l'analyse élémentaire :

I. 0,1575 gr. subst. ont donné	0,2437 gr. CO <sub>2</sub> et	0,0933 gr. H <sub>2</sub> O
II. 0,1842 gr. subst. ont donné	0,2838 gr. CO <sub>2</sub> et	0,1090 gr. H <sub>2</sub> O
Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> + CH <sub>3</sub> OH	C 41,69	H 7,00%
C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>11</sub> (CH <sub>3</sub> )	„ 43,80	„ 6,79%
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	„ 42,08	„ 6,48%
Trouvé	„ 42,19; 42,02	„ 6,63; 6,62%

La composition du saccharose B est donc la même que celle du saccharose A.

Une modification de la *constitution* (changement d'envergure de l'un des cycles oxygénés) ou de la *configuration* (interversion des liaisons  $\alpha$  ou  $\beta$  des deux groupements de la molécule) ne saurait avoir lieu sans provoquer un changement considérable dans la valeur du pouvoir rotatoire. Or ce changement ne s'observe pas. Déjà *Tollens*<sup>1)</sup> avait trouvé pour le pouvoir rotatoire du sucre de canne dans l'alcool méthylique la valeur + 68,6°, qui est peu différente de celle qu'il présente dans l'alcool éthylique (+ 66,8), dans l'acétone (+ 67,4) et dans l'eau (+ 66,7). Nous avons observé de notre côté les valeurs suivantes :

1<sup>o</sup> pour le saccharose A dans le méthanol :

$$c = 1,170 \quad l = 2 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = + 1,60^\circ \quad [\alpha]_D = + 68,4^\circ$$

2<sup>o</sup> pour le saccharose B dans le méthanol :

$$c = 1,030 \quad l = 2 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = + 1,41^\circ \quad [\alpha]_D = + 68,4^\circ$$

$$c = 0,618 \quad l = 2 \quad t = 21^\circ \quad \alpha = + 0,85^\circ \quad [\alpha]_D = + 68,8^\circ$$

<sup>1)</sup> B. 13, 2303 (1880).

3° pour le saccharose B dans l'eau :

$c = 6,578$	$l = 2$	$t = 22^{\circ}$	$a = + 8,745$	$[\alpha]_{\text{D}} = + 66,5$
$c = 2,720$	$l = 2$	$t = 20^{\circ}$	$a = + 3,64$	$[\alpha]_{\text{D}} = + 66,9$
$c = 7,0844$	$l = 2$	$t = 23^{\circ}$	$a = + 9,41$	$[\alpha]_{\text{D}} = + 66,4$

Il n'y a pas de mutarotation.

Nous estimons que ces chiffres sont trop rapprochés pour que l'on puisse admettre une différence de constitution des deux saccharoses. Il s'agit bien plutôt, croyons-nous, de l'influence habituelle que le dissolvant exerce sur le pouvoir rotatoire de n'importe quel corps optiquement actif.

*Octacétate.* — 2 gr. de saccharose B, chauffés au bain-marie avec 1,5 gr. d'acétate de sodium et 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, nous ont donné un produit qui, cristallisé dans l'alcool, s'est montré identique à l'octacétate du saccharose A :

Point de fusion de l'octacétate A	70°
B	70°
de leur mélange	70°

*Stabilité du saccharose B.* — Conservé à la température ordinaire dans un flacon bien bouché, le saccharose B ne subit aucune altération :

Point de fusion après 7 jours	170°
15 jours	170°
3 mois	170°

En revanche, si on le laisse à l'air, son point de fusion s'élève dès les premiers jours.

Cristallisé une fois dans l'alcool éthylique à 80%, le saccharose B conserve le même point de fusion; mais des recristallisations subséquentes provoquent une élévation de cette constante, jusqu'à 181° après quatre opérations. Il y a donc transformation lente en saccharose A sous l'influence de l'alcool éthylique.

Cette même transformation semble avoir lieu instantanément par dissolution dans l'eau froide. La solution laisse par évaporation un résidu cristallin fusible à 184°. Cette action de l'eau explique pourquoi les deux modifications se comportent exactement de même vis-à-vis des réactifs usuels des sucres. Ni l'une ni l'autre ne réduisent la liqueur de Fehling, même après une longue ébullition. Mêmes poids des deux modifications, dissous dans la même quantité d'eau, additionnés du même volume d'une même solution de permanganate et chauffés graduellement dans le même bain-marie, subissent des changements successifs d'aspect identiques et deviennent incolores à la même température. C'est pour la même raison que le saccharose B possède, en solution aqueuse, le même pouvoir rotatoire que le saccharose A, et que son hydrolyse par les acides dilués fournit le sucre interverti ordinaire (pouvoir rotatoire  $-21,3^{\circ}$ ).

En résumé, nous croyons pouvoir conclure de cette rapide étude que les deux modifications du saccharose ne présentent aucune différence appréciable dans leurs propriétés chimiques. Le phénomène qui leur donne naissance est donc bien, ainsi que l'a admis *Helderman*, d'ordre physique, et c'est dès lors du Laboratoire van't Hoff à Utrecht que nous devons attendre la solution du problème.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

### Sur les saccharoses C et D

par Amé Pletet et Hans Vogel.

(20. VIII. 28.)

Afin de ne pas encombrer de nouveaux noms la terminologie déjà si compliquée des sucres, nous proposons de désigner par le terme générique de *saccharoses* tous les disaccharides non réducteurs formés par l'union du d-glucose et du d-fructose, quelle que soit la forme ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) que pourra affecter chacun des constituants. La théorie prévoyait 16 isomères de cette nature; mais ce chiffre s'est accru déjà d'une unité par la découverte de la modification du sucre de canne, et il est possible qu'il s'élève encore dans l'avenir.

Pour distinguer les uns des autres tous ces saccharoses, nous pensons que le moyen le plus simple est celui dont nous nous sommes déjà servis dans l'article précédent, et qui repose sur l'emploi des lettres majuscules de l'alphabet latin. D'après ce système nous donnerons les noms de *saccharose C* et de *saccharose D* aux deux nouveaux disaccharides qui font l'objet du présent article.

#### SUR LE SACCHAROSE C.

En utilisant le procédé qui nous a conduits à la synthèse du saccharose A, nous avons essayé de condenser, par l'intermédiaire de leurs groupes réducteurs, le glucose  $\beta$  et le fructose normal.

Nous avons pour cela préparé le tétracétate de  $\beta$ -glucose selon les indications de *E. Fischer* et *Delbrück*<sup>1)</sup> et le tétracétate de fructose normal d'après celles de *Hudson* et *Brauns*<sup>2)</sup>. Nous avons dissous 5 gr. de chacun de ces composés dans 80 cm<sup>3</sup> de chloroforme et nous avons agité cette solution, pendant 14 heures, avec 5 gr. d'anhydride phosphorique. Ce dernier devient pâteux et brun, le liquide reste clair, tout en prenant une teinte légèrement jaune. On décante, on neutralise la solution en l'agitant avec un peu de carbonate de sodium en

<sup>1)</sup> B. **42**, 2775 (1909).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **37**, 2739 (1915).



poudre, puis on la concentre dans le vide jusqu'à consistance d'un sirop épais. Ce sirop est trituré avec 150 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante, laquelle le dissout presque entièrement. On filtre et on refroidit à 0°. Une substance sirupeuse se dépose de nouveau; on la purifie en répétant quatre fois la même opération. On finit ainsi par obtenir une poudre solide; on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant et on la sèche dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement 15% du mélange des acétates primitifs.

Ce corps est l'octacétate d'un nouveau disaccharide:

*Analyse:* 0,1944 gr. subst. ont donné 0,3538 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1030 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	„ 49,63	„ 5,93%

*Cryoscopie:* 0,6272 gr. subst. - 17,505 gr. benzène - abaissement 0,28°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>19</sub>	678
trouvé	653

*Pouvoir rotatoire* dans le chloroforme:

$$c = 1,472 \quad l = 2 \quad t = 21^{\circ} \quad \alpha = -1,79^{\circ} \quad [\alpha]_D = -60,8^{\circ}$$

Cet acétate fond à 113—114°; sa saveur est très amère; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool méthylique et dans le chloroforme, assez soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole; il se dissout mal dans l'alcool éthylique à froid, mais facilement à chaud; il ne décolore pas la solution neutre de permanganate et ne réduit celle de Fehling qu'après une longue ébullition. Il est plus facilement attaqué par les alcalis que l'octacétate de saccharose A; cependant le départ de ses groupes acétyle s'effectue très normalement par le procédé de Zemplén.

Le saccharose C ainsi obtenu (avec un rendement de 74% de la théorie, à partir de l'acétate) possède les propriétés suivantes:

*Analyse:* 0,1881 gr. subst. ont donné 0,2901 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1118 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	„ 42,06	„ 6,65%

*Cryoscopie:* 0,3072 gr. subst. - 12,05 gr. eau - abaissement 0,13°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342
trouvé	363

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$$c = 2,0764 \quad l = 2 \quad t = 22^{\circ} \quad \alpha = -1,02^{\circ} \quad [\alpha]_D = -24,6^{\circ}$$

Nous n'avons obtenu le saccharose C qu'à l'état d'une poudre amorphe, assez hygroscopique. Sa saveur est sucrée, son point de fusion situé à 104°. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu, le benzène, l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole; il se dissout facilement dans l'acide acétique chaud et dans l'alcool méthylique.

Il est très sensible à l'action des alcalis; sa solution aqueuse, chauffée avec une trace de soude, est attaquée en quelques minutes avec forma-

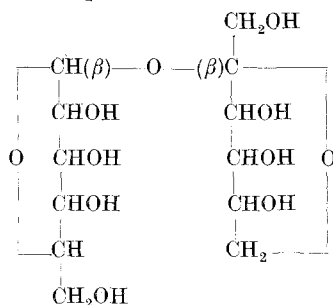
tion de substances brunes. C'est sans doute pour cette raison qu'il réduit la solution de Fehling après une courte ébullition et qu'il décolore le permanganate à froid au bout d'une demi-heure.

En revanche, le saccharose C est beaucoup plus résistant aux acides que le saccharose A. Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à 10%, il n'est entièrement hydrolysé qu'après une heure d'ébullition (tandis que le saccharose A l'est au bout de 15 minutes). La solution hydrolysée possède le pouvoir rotatoire suivant:

$$c = 2,775 \quad l = 2 \quad t = 21^{\circ} \quad a = -1,18^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}} = -20,4^{\circ}$$

Ce dernier chiffre est celui du sucre interverti ordinaire.

Ces propriétés nous paraissent montrer que la constitution du saccharose C doit être exprimée par la formule suivante, que son mode de formation laissait du reste prévoir:



Le pouvoir rotatoire d'un composé de cette structure, calculé d'après les règles de *Hudson*, serait d'environ  $-35^{\circ}$ ; la valeur que nous avons observée ( $-24,6$ ) ne s'éloigne pas beaucoup de ce chiffre.

#### SUR LE SACCHAROSE D.

Nous avons mentionné dans un précédent article<sup>1)</sup> qu'en dédoublant l'octacétate de saccharose A, et en recombinant les deux produits de ce dédoublement, nous avons obtenu l'acétate d'un disaccharide différent du sucre de canne et fusible à  $127^{\circ}$ . Voici quelques nouveaux détails sur la préparation et les propriétés de ce sucre, que nous nommons *saccharose D*.

20 gr. d'octacétyl-saccharose, finement pulvérisé, sont triturés avec 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et le mélange abandonné à lui-même pendant trois heures à la température du laboratoire; on le triture alors de nouveau avec du carbonate de baryum en excès, puis on extrait le tout, à froid, par l'alcool absolu, qui s'empare de toute la matière organique. La solution alcoolique filtrée est additionnée ensuite de 1 cm<sup>3</sup> d'eau et agitée avec du carbonate d'argent. On sépare les sels d'argent par une nouvelle filtration et on évapore le filtrat dans le vide. Il laisse un résidu sirupeux incolore, épais, très amer, facilement

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 438 (1928).

soluble dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide, très soluble dans tous les dissolvants organiques sauf l'éther de pétrole, et ne décolorant pas le permanganate.

Il est fort probable que cette substance est un mélange équimoléculaire d'un tétracétyl-glucose et d'un tétracétyl-fructose. Malgré bien des tentatives, nous n'avons pu réussir, ni à séparer ces deux constituants, ni à retirer de leur mélange un corps cristallisé. Toutefois l'examen cryoscopique du produit, ainsi que les opérations subséquentes auxquelles nous l'avons soumis, sont de nature à justifier cette supposition:

*Cryoscopie:* 0,490 gr. subst. — 16,05 gr. benzène — abaissement 0,47°

Poids moléculaire calculé pour $C_{14}H_{20}O_{10}$	348
trouvé	331

Nous nous sommes servis de ce mélange pour opérer la recondensation de ses deux constituants. 6 gr. ont été dissous dans 60 cm<sup>3</sup> de chloroforme et agités pendant 15 heures avec 3 gr. d'anhydride phosphorique; puis la solution, qui était restée parfaitement claire et incolore, a été évaporée à sec dans le vide. Elle a laissé un résidu solide, que nous avons redissous dans peu d'alcool et versé dans de l'eau glacée. Il s'est précipité des flocons qui, par cristallisation dans l'alcool, se sont convertis en beaux prismes incolores, fusibles à 125°. Rendement 2,7 gr., soit 45% du mélange primitif.

L'acétate ainsi obtenu a une saveur amère et ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition. Son pouvoir rotatoire dans le chloroforme est le suivant:

$$c = 2,900 \quad l = 1 \quad t = 21^{\circ} \quad \alpha = + 0,59 \quad [\alpha]_D = + 20,3^{\circ}$$

La saponification de cet acétate par le procédé de *Zemplén* nous a donné un sucre qui, précipité à plusieurs reprises de sa solution aqueuse par un mélange d'alcool et d'éther, forme une poudre microcristalline très blanche, stable à l'air humide, de saveur sucrée, et fusible à 127°.

*Analyse:* 0,1411 gr. subst. ont donné 0,2180 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0824 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour $C_{12}H_{22}O_{11}$	C 42,09	H 6,48%
Trouvé	„ 42,14	„ 6,53%

*Cryoscopie:* 0,4625 gr. subst. — 10,787 gr. eau — abaissement 0,23°

Poids moléculaire calculé pour $C_{12}H_{22}O_{11}$	342
trouvé	346

*Pouvoir rotatoire dans l'eau:*

$$c = 2,756 \quad l = 2 \quad t = 21^{\circ} \quad \alpha = + 1,05^{\circ} \quad [\alpha]_D = + 19,0^{\circ}$$

Nous avons craint un instant que ce produit ne fût un mélange des saccharoses A et C. En effet, son point de fusion est intermédiaire entre ceux de ces deux sucres, et il en est de même des pouvoirs rotatoires. Mais la comparaison des points de fusion des acétates nous a montré que cette crainte n'était pas justifiée:

Point de fusion de l'acétate de saccharose A	70°
C	114°
du nouveau sucre	125°

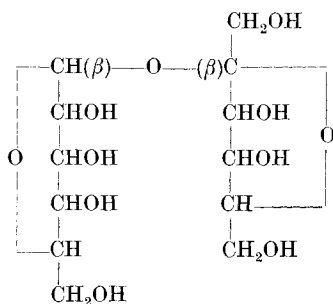
Ce dernier acétate ayant un point de fusion plus élevé que les acétates des saccharoses A et C, ne saurait être un mélange de ces deux corps, et le sucre dont il dérive est par conséquent lui-même un composé défini. Nous l'appellerons donc *saccharose D*.

Le saccharose D est facilement soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. Il ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni le permanganate, et ne donne pas d'osazone. Il est facilement hydrolysé par les acides étendus; le pouvoir rotatoire de la solution devient alors le suivant:

$$c = 2,660 \quad l = 2 \quad t = 20^{\circ} \quad \alpha = -1,02^{\circ} \quad [\alpha]_D = -20,1^{\circ}$$

Ce dernier chiffre est celui du sucre interverti ordinaire. Nous en concluons que le nouveau disaccharide est bien un composé de glucose et de fructose (et non un diglucose ou un difructose).

Quant à la constitution du saccharose D, nous croyons qu'elle doit trouver son expression dans la formule suivante:



En appliquant les règles de *Hudson*, on calcule, en effet, pour le pouvoir rotatoire d'un sucre de cette structure, la valeur  $+21^{\circ}$  (nous avons trouvé  $+19^{\circ}$ ). Il est facile, du reste, de s'assurer que toute autre formule serait en contradiction avec ces règles.

De cette formule découlent deux conséquences:

1<sup>o</sup> que dans le dédoublement du sucre de canne par l'acide chlorhydrique concentré, il n'y a pas transformation du cycle furanique du groupe  $\gamma$ -fructosique dans le cycle pyranique du fructose normal;

2<sup>o</sup> qu'en revanche le groupe glucosique subit un changement dans sa configuration, et passe de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$ .

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

## Sur quelques nouveaux sucres du type du tréhalose

par Hans Vogel et Halina Debowska-Kurnicka.

(20. VIII. 28.)

Bien des essais ont déjà été faits pour réaliser la synthèse du tréhalose. Le premier en date est dû à *T. Purdie* et *J. C. Irvine*<sup>1)</sup>; en chauffant à 105—115° le tétraméthyl-glucose 2,3,4,6 avec du benzène contenant 0,3% de gaz chlorhydrique, ces auteurs ont obtenu le dérivé octométhylé d'un disaccharide non réducteur, que son pouvoir rotatoire de +135,9° semblait rapprocher du dérivé correspondant du tréhalose. Mais cet acétate ne semblait pas pouvoir être saponifié sans qu'il y eût décomposition complète de la molécule; *Purdie* et *Irvine* n'ont pas même tenté cette opération.

Plus concluant fut, quelques années plus tard, l'essai bien connu de *Emil Fischer* et *Konrad Delbrück*<sup>2)</sup>, qui prirent comme points de départ, non plus un dérivé méthylé du glucose, mais ses dérivés acétylés. En agitant avec du carbonate d'argent une solution de  $\beta$ -acéto-bromoglucose dans l'éther, ainsi qu'en traitant par l'anhydride phosphorique une solution chloroformique de  $\beta$ -tétracétyl-glucose, ils obtinrent l'octacétate d'un disaccharide qui possédait des propriétés très voisines, il est vrai, de celles du tréhalose, mais qui n'était cependant pas identique à ce sucre; son pouvoir rotatoire était en effet de -39,4° tandis que le tréhalose est dextrogyre. Les auteurs lui donnèrent le nom d'*isotrèhalose*.

La théorie permet en réalité de prévoir que l'union de deux molécules de glucose peut donner naissance à trois disaccharides non réducteurs différents, suivant que ces molécules réagissent sous leurs formes  $\alpha$  ou  $\beta$  ou sous toutes deux à la fois. En conservant à ces trois isomères le nom générique de tréhaloses, on distinguera donc les tréhaloses  $\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta$  et  $\alpha\beta$ .

Les règles établies par *Hudson*<sup>3)</sup> lui ont permis de calculer approximativement les pouvoirs rotatoires que doivent posséder ces corps. Ce sont

$$\begin{array}{l} \text{pour le tréhalose } \alpha\alpha + 197^{\circ} \\ \beta\beta - 58^{\circ} \\ \alpha\beta + 70^{\circ} \end{array}$$

D'après ce calcul, l'*isotrèhalose* ne peut être que le composé  $\beta\beta$ . Du reste, en prenant comme points de départ des dérivés  $\beta$  du glucose, *E. Fischer* et *Delbrück* ne pouvaient guère obtenir que cet isomère.

<sup>1)</sup> Soc. **87**, 1022 (1905).

<sup>2)</sup> B. **42**, 2776 (1909).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **38**, 1566 (1916).

Selon ce même calcul, le tréhalose naturel, dont le pouvoir rotatoire est d'après *Apping*<sup>1)</sup> + 197,28°, ne peut être que l'isomère *αα*. Pour effectuer sa synthèse, il faudrait donc partir de l'acéto-bromo-glucose *α* ou du tétracétate de glucose *α*. Or ces deux corps ne sont connus jusqu'à présent qu'à l'état de mélanges en équilibre avec les formes *β*. Ces mélanges peuvent être obtenus, comme on le sait, par l'action du chlorure de zinc sur les dérivés *β*. Ce même sel jouit aussi de propriétés déshydratantes qui peuvent être utilisées dans la condensation subséquente. Ce sont sans doute ces considérations qui ont engagé *H. H. Schlubach* et *K. Maurer*<sup>2)</sup> à tenter la synthèse du tréhalose en chauffant le *β*-tétracétyl-glucose avec du chlorure de zinc à une température voisine de son point de décomposition. En extrayant le produit par le benzène et en le méthylant, ces auteurs ont obtenu le dérivé octométhylé d'un disaccharide non réducteur. Son pouvoir rotatoire étant de + 82,8°, ils ont admis qu'il dérivait, non pas du tréhalose *αα*, mais du tréhalose *αβ*.

Nous avons entrepris à notre tour des essais analogues, mais en faisant réagir le chlorure de zinc, non plus à sec sur le *β*-tétracétyl-glucose, mais en solution, et à une température beaucoup plus basse. Cette modification du procédé nous a permis, comme on le verra, d'obtenir à l'état de pureté un sucre du type du tréhalose; mais ici encore ce n'est point le tréhalose *αα* qui a pris naissance, mais le tréhalose *αβ*.

Ceci fait, nous avons pensé qu'il y aurait quelque intérêt à appliquer les mêmes méthodes à la condensation d'autres monoses, voire même de disaccharides réducteurs. Les expériences que nous avons faites dans ce sens avec le galactose et le maltose nous ont conduits à l'obtention d'un nouveau disaccharide et d'un tétrasaccharide appartenant tous deux au type du tréhalose. Nous aurions pu, en suivant un procédé de dénomination dont s'est servi *E. Fischer*, appeler ces corps *digalactose* et *dimaltose*; toutefois ces termes ne nous ont pas paru être conformes aux règles modernes de la nomenclature organique, vu que ces composés ne sont pas des polymères du galactose et du maltose. Nous avons donc préféré les désigner sous les noms de *galactobiose* et de *maltotétrose*, qui font en même temps mieux ressortir leur nature de disaccharide et de tétrasaccharide.

#### SUR LE TRÉHALOSE *αβ*.

5 gr. de *β*-tétracétyl-glucose, préparé selon *E. Fischer* et *Delbrück*<sup>3)</sup> sont dissous dans 75 cm<sup>3</sup> de toluène très pur; cette solution est additionnée d'un peu de chlorure de zinc et chauffée pendant 2½ heures à l'ébullition afin d'amener l'équilibre entre les formes *α* et *β*. Puis on

<sup>1)</sup> *E. v. Lippmann*, Die Chemie der Zuckerarten, 3me édition, p. 1430.

<sup>2)</sup> B. 58, 1178 (1925).

<sup>3)</sup> B. 42, 2778 (1909).

ajoute 2,5 gr. d'anhydride phosphorique et on continue l'ébullition pendant encore six heures; on décante et on évapore la solution dans le vide. On triture le résidu avec de l'alcool absolu, ce qui le convertit en une masse solide; on sèche *in vacuo* dans le vide et on la fait cristalliser dans l'éther. Rendement 15%.

Jolies aiguilles prismatiques, fusibles à 68—70°, de saveur faiblement amère, presque insolubles dans l'eau, même à l'ébullition, facilement solubles dans l'alcool à 90%, très peu solubles dans l'alcool absolu, solubles dans les autres dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole. Ne réduit la liqueur de Fehling qu'après une longue ébullition.

Ce corps est l'octacétate d'un disaccharide:

*Analyse:* 0,1352 gr. subst. ont donné 0,2456 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0696 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                            „ 49,54    „ 5,76%

*Cryoscopie:* 0,1501 gr. subst. — 7,93 gr. benzène — abaissement 0,14°  
 Poids moléculaire calculé pour C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub>    678  
     trouvé                                    690

*Pouvoir rotatoire* dans le chloroforme:

$$c = 2,042 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ \quad \alpha = + 1,39^\circ \quad [\alpha]_D = + 68,1^\circ$$

La saponification de cet acétate selon le procédé de *Zemplén*<sup>1)</sup> fournit un sucre sirupeux qui devient solide au contact de l'alcool absolu. On le purifie en le dissolvant dans peu d'eau et en le précipitant par un mélange de 1 volume d'éther et 5 volumes d'alcool, on le lave à l'éther et on le sèche dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement 80% de la théorie (à partir de l'acétate).

Petites tables incolores, un peu hygroscopiques. Saveur faiblement sucrée. Fond à 85°, se décompose dès 97°. Extrêmement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, assez soluble dans le méthanol bouillant, l'alcool éthylique étendu, l'acide acétique, insoluble dans le benzène, l'éther, l'acétone et le chloroforme. Ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni la solution neutre de permanganate. Ne donne pas d'osazone. Est hydrolysé par une ébullition d'une demi-heure avec de l'acide sulfurique à 5% et transformé en glucose (osazone F. 204°, mélange avec glucosazone F. 206°).

*Analyse:* 0,1702 gr. subst. ont donné 0,2633 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1005 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                            „ 42,19    „ 6,61%

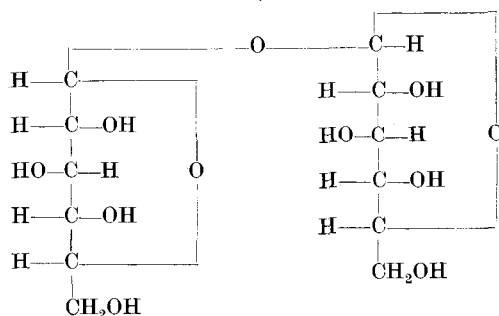
*Cryoscopie:* 0,2043 gr. subst. — 12,2065 gr. eau — abaissement 0,09°  
 Poids moléculaire calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>    342  
     trouvé                                    335

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$$c = 4,919 \quad l = 1 \quad t = 22^\circ \quad \alpha = + 3,30^\circ \quad [\alpha]_D = + 67,1^\circ$$

<sup>1)</sup> B. 59, 1926 (1926).

Le chiffre qui exprime le pouvoir rotatoire de ce nouveau sucre montre qu'il constitue le *tréhalose*  $\alpha\beta$ , de la formule :



*Hudson* a en effet calculé, pour un disaccharide de cette structure, un pouvoir rotatoire de  $+70^\circ$ .

#### SUR UN GALACTOBIOSE.

Deux disaccharides sont déjà connus qui résultent de l'union de deux molécules de galactose. Ils ont été préparés par *Bourquelot* et *Aubry*<sup>1)</sup> par l'action de l'émulsine sur le galactose. Ils sont tous deux réducteurs et mutarotatoires, rentrent donc dans la série du lactose et du maltose.

Nous avons cherché à en obtenir un troisième, appartenant au type du tréhalose, et cela par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'un ou l'autre des tétracétates de galactose.

Dans ce but, nous avons préparé le  $\beta$ -tétracétyl-galactose selon les indications de *Unna*<sup>2)</sup>. 10 gr. de ce composé ont été dissous dans 60 cm<sup>3</sup> de chloroforme; nous n'avons pas ajouté de chlorure de zinc, mais agité immédiatement la solution, pendant 18 heures, avec 5 gr. d'anhydride phosphorique. Après décantation, le liquide, qui était resté parfaitement clair et incolore, a été agité avec quelques gouttes d'une solution de bicarbonate de sodium, puis évaporé dans le vide à basse température. Le résidu, un sirop très épais, a été agité avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante jusqu'à ce qu'il fût presque entièrement dissous. La solution filtrée a été alors refroidie à 0°; il s'y est formé un précipité; celui-ci, après avoir été soumis une seconde fois à la même opération, a été séché dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement 18% de la théorie.

Poudre microcristalline blanche, fusible à 82—83°. Saveur amère. Insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, moins dans l'alcool absolu, le ben-

<sup>1)</sup> C. r. **163**, 60 (1916); **164**, 443, 521 (1917).

<sup>2)</sup> *Unna*, Dissert. Berlin 1911, cité par *Hudson* et *Johnson*, Am. Soc. **38**, 1227 (1916).



zène et l'acide acétique, insoluble dans l'éther de pétrole. Ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Ce corps est l'octacétate d'un galactobiose:

*Analyse:* 0,1968 gr. subst. ont donné 0,3581 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1029 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	„ 5,85%

*Cryoscopie:* 0,2417 gr. subst. — 8,492 gr. benzène — abaissement 0,21°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>19</sub>	678
trouvé	691

*Pouvoir rotatoire* dans le chloroforme:

$c = 2,0977$   $l = 2$   $t = 20^{\circ}$   $\alpha = + 2,17^{\circ}$   $[\alpha]_D = + 51,7^{\circ}$

Par saponification selon le procédé de *Zemplén*, cet acétate nous a donné un sirop qui s'est solidifié par trituration avec de l'alcool absolu, et que nous avons purifié par dissolution dans peu d'eau et précipitation par un mélange d'alcool et d'éther.

*Analyse:* 0,2490 gr. subst. ont donné 0,3830 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1474 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	„ 41,95	„ 6,62%

*Cryoscopie:* 0,2909 gr. subst. — 14,862 gr. eau — abaissement 0,10°

Poids moléculaire calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342
trouvé	362

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$c = 0,9360$   $l = 2$   $t = 20^{\circ}$   $\alpha = + 1,27^{\circ}$   $[\alpha]_D = + 67,8^{\circ}$

Ce galactobiose est une poudre amorphe, blanche, assez hygroscopique et fusible à 122°. Sa saveur est très faiblement sucrée. Il est facilement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il ne décolore pas le permanganate. Il ne réduit la solution de Fehling qu'après une longue ébullition et ne donne pas d'osazone.

Il est assez facilement hydrolysé par les acides étendus et transformé en galactose (point de fusion de l'osazone 193°, de la galactosazone 194°, de leur mélange 194°).

Le pouvoir rotatoire de ce galactobiose nous semble indiquer qu'il constitue l'isomère  $\alpha\beta$ . Si tel est bien le cas, il en résulte que l'équilibre entre les deux formes du tétracétate de galactose s'établit spontanément en solution chloroformique, et sans le secours du chlorure de zinc, puisque nous n'avons pas fait usage de ce sel avant d'opérer la condensation par l'anhydride phosphorique.

#### SUR UN MALTOTÉTROSE.

Nous avons préparé l'heptacétyl-maltose en suivant les indications de *Zemplén*<sup>1)</sup>. 10 gr. de ce corps, soigneusement desséché dans le vide, ont été dissous dans 60 cm<sup>3</sup> de chloroforme et agités pendant 18 heures avec 5 gr. d'anhydride phosphorique; puis on décante, on neutralise par deux gouttes de soude caustique et on évapore dans

<sup>1)</sup> B. 61, 937 (1928).

le vide. Le résidu est redissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante et cette solution refroidie à 0°; elle laisse déposer une masse visqueuse qui, lorsqu'on répète l'opération, se transforme en un dépôt cristallin. Ce corps a la composition d'un *tétradécacétyl-maltotétrose*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>21</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>14</sub>:

*Analyse*: 0,1960 gr. subst. ont donné 0,3588 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1040 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>O<sub>35</sub> C 49,74 H 5,62%

Trouvé „ 49,92 „ 5,94%

*Cryoscopie*: 0,1411 gr. subst. — 15,424 gr. benzène — abaissement 0,03°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>O<sub>35</sub> 1255

trouvé 1555

*Pouvoir rotatoire* dans le chloroforme:

$c = 1,2904 \quad l = 2 \quad t = 20^\circ \quad a = + 2,72^\circ \quad [a]_D = + 105,4^\circ$

Cet acétate a un point de fusion de 105° et une saveur très peu amère. Il est très peu soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'eau froide, peu soluble à froid dans le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'éther, assez soluble à chaud dans les mêmes dissolvants, insoluble dans l'éther de pétrole. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après une longue ébullition.

Saponifié selon le procédé de *Zemplén*, il fournit le *maltotétrose* à l'état d'une poudre amorphe qui, purifiée par dissolution dans peu d'eau et précipitation par un mélange d'alcool et d'éther, possède les caractères suivants:

*Analyse*: 0,1860 gr. subst. ont donné 0,2938 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1100 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>21</sub> C 43,22 H 6,35%

Trouvé „ 43,08 „ 6,62%

*Cryoscopie*: 0,3260 gr. subst. — 18,5 gr. eau — abaissement 0,05°

Poids moléculaire calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>21</sub> 666

trouvé 652

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$c = 0,652 \quad l = 2 \quad t = 20^\circ \quad a = + 1,48^\circ \quad [a]_D = + 113,5^\circ$

Le maltotétrose fond à 120—122°; sa saveur est fade et non sucrée. Il est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, et assez hygroscopique. Il ne décolore pas le permanganate, ne réduit pas la solution de Fehling à l'ébullition et ne donne pas d'osazone. Il est facilement hydrolysé par les acides dilués et transformé en glucose (osazone F. 206°, glucosazone 206°, mélange 206°).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

## Über Pflanzenfarbstoffe IX.

### Der gelbe Farbstoff der roten Rose. Über die organischen Säuren einiger Blüten

von P. Karrer und Kurt Schwarz.

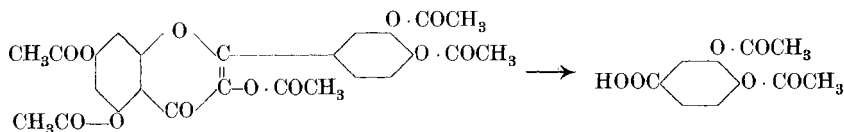
(20. VIII. 28.)

Die rote Rose, deren führendes färberisches Prinzip das Cyanin ist, enthält ausserdem einen gelben Farbstoff, in welchem *Geoffrey Currey*<sup>1)</sup> ohne nähere Untersuchung ein Quercetinderivat vermutete. Sehr wahrscheinlich ist es in der Rose als Glucosid vorhanden. Wir haben seinen zuckerfreien Anteil in etwas grösserer Menge isoliert und denselben mit Quercetin identifiziert.

Zu diesem Zwecke wurde trockenes Blütenmehl roter Rosen mit starker Schwefelsäure verrieben und einige Stunden in diesem Zustand aufbewahrt. In dieser Zeit spaltet die Schwefelsäure aus den glucosidischen Farbstoffen die Zuckergruppen ab; hierauf vermischten wir zur Bindung des Wassers die Masse mit wasserfreiem Natriumsulfat und extrahierten sie nach 24stündigem Stehen im *Soxhlet* mit Äther.

Der Äther zieht einen wasser- und alkali-unlöslichen weissen Körper, wahrscheinlich einen höheren Kohlenwasserstoff, sowie einen gelben Farbstoff aus, welcher letzterer sich dank seiner Löslichkeit in kaustischen Alkalien leicht von der ersten Substanz trennen lässt. Er wurde über das schön krystallisierte, rein weisse Acetat gereinigt. Dieses schmolz wie ein zum Vergleich herbeigezogenes Präparat von Penta-acetylquercetin bei 193<sup>0</sup>, und der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Durch Verseifung des Acetates gelangten wir ohne Schwierigkeiten zum Farbstoff selbst, welcher mit Quercetin identisch war.

Schliesslich haben wir noch das Penta-acetylderivat dem Ozonabbau unterworfen und hierbei Diacetylprotocatechusäure (neben Protocatechusäure) erhalten.

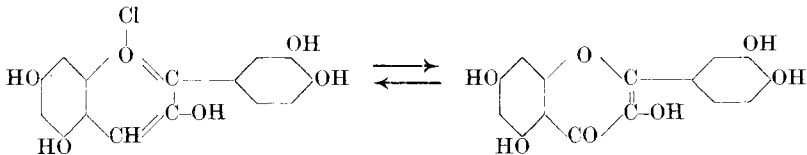


Unseres Wissens ist der Ozonabbau noch nicht zur Konstitutionsbestimmung von Flavon- und Flavonolfarbstoffen benützt worden. Er dürfte sich indessen, wie in unserem Fall, wohl häufig dazu eignen, um so mehr, als die hierfür nötigen Substanzmengen hinter den zur Alkalischnmelze erforderlichen zurückstehen. Auch bei der Konstitutionsermittlung von Anthocyanidinen leistet er gute Dienste<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> C. 1922, I, 1043.

<sup>2)</sup> Diss. *Monsarrat-Thoms*, Zürich.

Das gleichzeitige Vorkommen von Cyanidin- und Quercetinglucosiden in der roten Rose scheint uns pflanzenphysiologisch bemerkenswert, da diese beiden Farbstoffe im Verhältnis von Reduktions-Oxydationsprodukt stehen und in der Zelle wohl nach Bedarf ineinander umgewandelt werden:



Die Reduktion des Quercetins zum Cyanidin ist bekanntlich auch in vitro gelungen<sup>1)</sup>, während der umgekehrte Vorgang noch der künstlichen Durchführung harrt.

Wie der Aschegehalt<sup>2)</sup>, so verdient auch der Säuregehalt intensiv gefärbter Blüten im Hinblick auf dessen Einfluss auf die Anthocyanfärbungen einiges Interesse. Wir haben daher in einigen Blüten, nämlich solchen von roten Päonien, roten Nelken, roten Rosen, schwarzen Malven, blauem Rittersporn, violetterm Mohn und lachsfarbigem Dahlien die flüchtigen organischen Säuren, sowie die nichtflüchtigen, welche wir auffinden konnten, bestimmt. Bei der Schwierigkeit, welche der Trennung und quantitativen Erfassung einzelner Säuren entgegenstehen, können die im folgenden angegebenen Prozentzahlen nur als Näherungswerte gelten<sup>3)</sup>.

Die mit Wasserdampf flüchtigen organischen Säuren — anorganische liessen sich im Destillat nicht nachweisen — wurden als Essigsäure + Ameisensäure angesprochen; den ungefähren Anteil der letzteren bestimmte man durch das Reduktionsvermögen gegen Mercurisalz.

In allen Blüten waren ca. 1—2% Essigsäure, daneben kleine Mengen Ameisensäure (0,1—0,2%) enthalten. In mehreren wurde Zitronensäure gefunden, so in schwarzen Malven 0,7—0,8%, in roten Nelken ca. 1—2%, in Rittersporn ca. 7%, in violetterm Mohn ca. 3% und in roten Rosen ca. 2%. Bemerkenswert ist ferner das Vorkommen von Kaffeesäure im violettem Mohn (ca. 2%), von einem hochmolekularen Gerbstoff in den lachsfarbigem Dahlien („Tsingtau“) und von sehr viel einer tanninähnlichen Gerbsäure (ca. 10%) in den roten Päonien.

Eine einfache Beziehung zwischen Farbe der Blüten und Gehalt derselben an organischen Säuren konnten wir in diesen wenigen untersuchten Beispielen nicht feststellen.

<sup>1)</sup> Willstätter und Mallison, A. 408, 27, 147 (1915).

<sup>2)</sup> Helv. 10, 743 (1927).

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung der von anderen Autoren früher in Blüten nachgewiesenen organischen Säuren findet sich in der Diss. K. Schwarz, Zürich.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>

#### *Isolierung des gelben Farbstoffs aus roten Rosen.*

20 g trockenes Blütenmehl von *rosae rubrae* werden mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> 50-proz. Schwefelsäure in einem Mörser gut verrieben, und hernach ein weiterer cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure eingeführt. Diese Masse lässt man zur Hydrolyse des Farbstoff-glucosids drei Stunden stehen, und verreibt sie hierauf zur Bindung des darin vorhandenen Wassers mit 15 g geschmolzenem, pulverisiertem Natriumsulfat; nach weiteren 12 Stunden gibt man nochmals 20 g wasserfreies Natriumsulfat hinzu, und bewahrt die Reaktionsmasse mindestens 24 Stunden im Exsiccator auf.

10 solcher Portionen werden im *Soxhlet* 80 Stunden lang mit ca. 1,5 L Äther extrahiert. Nach dem Einengen des Ätherauszuges auf die Hälfte gaben wir 1 L Wasser hinzu, und destillierten hierauf den Äther vollständig ab. Während dieses Eindampfungsprozesses scheidet sich ein ätherlöslicher, aber wasserunlöslicher Körper, wahrscheinlich ein höherer Kohlenwasserstoff<sup>2)</sup> ab, während der gelbe Farbstoff im heissen Wasser zunächst gelöst bleibt, beim Erkalten dieser Flüssigkeit aber allmählich ausfällt. Dieser Farbstoff wird zweimal aus siedendem Wasser und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 1 g. Trotz wiederholten Umkrystallisierens ist dieser Flavonfarbstoff noch nicht rein.

Wir haben ihn daher in sein Acetylderivat verwandelt. Zu diesem Zweck wurden 2,8 g mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäure-anhydrid 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Ausgiessen der Reaktionsmischung in Wasser fällt das rohe Acetylprodukt aus und kann hernach aus Alkohol umkrystallisiert werden. Nach mehrmaligen Krystallisationen aus ziemlich viel Alkohol lag der Schmelzpunkt des schön krystallisierten Acetylkörpers bei 193<sup>o</sup> und der Mischschmelzpunkt mit einem aus Quercetin dargestellten Penta-acetyl-quercetin ergab keine Depression.

Die Analyse führte zu folgendem Wert:

0,00980 g Subst.	gaben 0,02101 g CO <sub>2</sub> und 0,00325 g H <sub>2</sub> O	
C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	Ber. C 58,58	H 3,94%
	Gef. „ 58,47	„ 3,70%

Die Substanz ist somit Penta-acetyl-quercetin. Durch Verseifen dieses Produktes mit Alkali wurde Quercetin selbst mit allen für diesen Farbstoff beschriebenen Eigenschaften erhalten.

#### *Ozonabbau von Penta-acetyl-quercetin.*

Wir lösten 0,8 g Penta-acetyl-quercetin in 30 cm<sup>3</sup> reinem Eisessig unter schwachem Erwärmen auf, und leiteten in die erkaltete Lösung

<sup>1)</sup> Vgl. auch die Diss. K. Schwarz, Zürich.

<sup>2)</sup> Gef. C 84,90 H 14,3%.

während vier Stunden Ozon. Dann wurde der Eisessig im Vakuum verdampft. Es blieb ein grünliches Öl zurück, welches man mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser etwa eine Stunde am Rückflusskühler kochte. Die erhaltene gelb-braune Lösung wurde nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen, die ätherische Schicht mit Natriumbicarbonatlösung extrahiert, letztere mit Salzsäure angesäuert, und erneut ausgeäthert. Dieser letztere Ätherextrakt hinterliess beim Verdampfen einen bräunlichen Rückstand, welcher die blaugrüne Eisen-(III)-chloridreaktion der Protocatechusäure zeigte. Da es sich jedenfalls um eine Mischung der Protocatechusäure und ihrem Acetylderivat handelte, haben wir den gesamten Rückstand in der üblichen Weise mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid reacetyliert. Das Acetylierungsprodukt liess sich aus Wasser umkristallisieren und wurde hierauf in Form rein-weisser Nadeln vom Smp. 151<sup>o</sup>, welcher mit dem der Diacetyl-protocatechusäure übereinstimmt, erhalten. Der Ozonabbau des Acetyl-quercetins hat also die genannte Verbindung ergeben. Phloroglucin oder ein Acetylierungsprodukt desselben konnten wir bei diesem Versuche, der immerhin mit recht kleiner Menge ausgeführt worden ist, nicht nachweisen.

Zur weiteren Orientierung über den Ozonabbau solcher Flavonol-farbstoffe wurde auch die Ozonisierung von acetyliertem Morin mit kleiner Menge versucht. Obwohl dabei die  $\beta$ -Resorcyssäure nicht vollständig rein erhalten werden konnte, liess sich ihr Vorhandensein durch die rote Eisen-(III)-chloridreaktion in der beim Abbau gebildeten sauren Komponente nachweisen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## Zur Konstitution des Delphinins

von Kaoru Kondo.

(20. VIII. 28.)

Das Delphinin aus *Delphinium consolida* L., ein Delphinidinglucosid, enthält, wie *R. Willstätter* und *W. Mieg*<sup>1)</sup> fanden, 2 Mol. p-Oxybenzoesäure. Nach analogem Verfahren, wie es *P. Karrer* und *R. Widmer*<sup>2)</sup> soeben zur Bestimmung des Sitzes des p-Oxyzimtsäurerestes im Monardaein eingeschlagen haben, versuchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. *P. Karrer* die Stellung der p-Oxybenzoesäure in der Delphininmolekel zu ermitteln.

Zu diesem Zweck habe ich den Farbstoff bei möglichst neutraler Reaktion so weit mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert, bis er in verdünnter Natronlauge unlöslich geworden war, somit keine freien

<sup>1)</sup> A. 408, 61 (1915).

<sup>2)</sup> Vgl. die Abhandlg. im gleichen Heft, Helv. 11, 837 (1928).

phenolischen Hydroxylgruppen mehr enthalten konnte. Dieser Punkt wird beim Delphinin viel langsamer und schwieriger erreicht als beim Monardaein, woran wohl beim Rittersporn-farbstoff die Häufung von Hydroxylgruppen, die sich bei der Methylierung gegenseitig behindern, Schuld sein mag. Während dieses intensiven Methylierungsprozesses laufen Nebenreaktionen nebenher, die bewirken, dass die Reaktionsprodukte hier nicht so einheitlich ausfallen wie bei der Monardaein-methylierung. Immerhin erlauben sie bezüglich der Stellung der Oxybenzoesäurereste in der Delphininmolekel gewisse vorläufige Schlüsse zu ziehen.

Das alkaliunlösliche Methylierungsprodukt des Delphinins wird nämlich durch verdünnte Natronlauge in der Kälte in Anissäure und ein Anthocyan gespalten, welches letzteres alkalilöslich ist und durch Säurehydrolyse ein alkalilösliches Aglucon ergibt, dessen Methoxylwert annähernd auf denjenigen eines Delphinidin-trimethyläthers passt; 3 Hydroxylgruppen (zwei phenolische und sehr wahrscheinlich diejenige im Pyryliumkern) sind somit frei. Sie müssen im methylierten Delphinin und damit im Delphinin selbst der Sitz des Zuckerrestes und der beiden p-Oxybenzoesäurereste sein.

Die p-Oxybenzoesäure ist daher im Delphinin sehr wahrscheinlich nicht an den Zuckerrest, sondern im Aglucon der Farbstoffmolekel gebunden.

### Experimenteller Teil.

#### *Methylierung des Delphinin-chlorids.*

Die Darstellung des Delphinin-chlorids aus den Blüten von *Delphinium consolida* L. geschah im allgemeinen nach der Vorschrift von *R. Willstätter* und *W. Mieg*<sup>1)</sup>.

3,2 g Delphinin-chlorid werden in 30 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst; dazu gab ich 50 g Dimethylsulfat. Zu diesem Gemisch werden innerhalb 10 Stunden unter ständigem Rühren 35 cm<sup>3</sup> 40-proz. Natronlauge zugetropft, wobei darauf zu achten ist, dass die Reaktionsflüssigkeit immer möglichst neutral reagiert. Nach ca. zwei Stunden beginnt ein alkaliunlösliches Methylierungsprodukt sich auszuscheiden. Ich habe es nach 10 Stunden abgetrennt, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sein Gewicht betrug ca. 3 g.

Das methylierte Delphinin habe ich in 10 cm<sup>3</sup> 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst und daraus das Farbstoffchlorid in Form eines hellroten Pulvers durch Zusatz von absolutem Äther niederschlagen. Darauf wurde es abgenutscht, mit Äther gut gewaschen und nochmals aus absolutem Alkohol durch Ätherzusatz umgefällt. Sein Gewicht betrug jetzt 1,5 g.

<sup>1)</sup> l. c.

Methoxyl- und Chlorbestimmungen der im Vakuum bei 90° über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz:

0,004643 g Subst. gaben	0,005348 g AgJ (Methoxylbest.)
0,004210 g Subst. gaben	0,005036 g AgJ (Methoxylbest.)
0,017211 g Subst. gaben	0,001480 g AgCl
0,016931 g Subst. gaben	0,001327 g AgCl

$C_{41}H_{34}O_{16}Cl(OCH_3)_5$	Ber. $OCH_3$ 15,66	Cl 3,58%
(990,8)	Gef. „ 15,21; 15,81	„ 2,13; 1,94%

Auch die von R. Willstätter und W. Mieg s. Z. durchgeführten Analysen des Delphinin-chlorids hatten zu tiefe Chlorwerte ergeben:

$C_{41}H_{36}O_{21}Cl + 2 H_2O$	Ber. Cl 3,78%
	Gef. „ 2,85; 2,62%

*Hydrolyse des methylierten Delphinin-chlorids.*

0,68 g getrocknetes methyliertes Delphinin-chlorid wurden in 5 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gelöst; dazu gab ich 5 cm<sup>3</sup> 8-proz. Natronlauge und liess eine Stunde lang stehen.

Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vakuum bei Zimmertemperatur habe ich die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgezogen und diesen Ätherauszug mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein Rückstand, welcher krystallin ist. Sein Gewicht betrug 0,205 g.

Diesen Rückstand gewinnt man aus wasserhaltigem Alkohol in schönen Krystallen. Die Verbindung bildet farblose Prismen, welche ziemlich leicht in kochendem Alkohol, sehr leicht in Äther löslich sind.

Smp. 184°, Mischschmelzpunkt mit Anissäure 184°.

Die wässrige, saure Lösung, aus welcher mit Äther die Anissäure ausgezogen worden war, gibt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge keinen Niederschlag der Farbbase. Die Lösung wurde mit 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure vermischt und hierauf zwei Tage in den Eisschrank gestellt. Der Farbstoff schied sich indessen nicht aus. Daher habe ich diese Lösung mit 8 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt und drei Minuten gekocht, wobei sich das methylierte Delphinidin-chlorid ausschied. Ich habe es abgenutscht, mit 1-proz. Salzsäure und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Methoxyl- und Chlorbestimmung der im Vakuum bei 90° über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz:

0,003510 g Subst. gaben	0,006094 g AgJ (Methoxylbest.)
0,002873 g Subst. gaben	0,005055 g AgJ (Methoxylbest.)
0,011970 g Subst. gaben	0,002200 g AgCl
0,013485 g Subst. gaben	0,002377 g AgCl

$C_{15}H_8O_4Cl(OCH_3)_3$	Ber. $OCH_3$ 24,43	Cl 9,32%
380,6	Gef. „ 22,94; 23,25	„ 4,57; 4,26%



## Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac III. Le système-phénol-ammoniac

par E. Briner et O. Agathon.

(31. VIII. 28.)

Faisant suite à de précédentes publications<sup>1)</sup> relatives aux systèmes formés par divers phénols substitués avec l'ammoniac, nous indiquons ci-après les résultats obtenus dans une série de recherches portant sur le système formé par le phénol lui-même et l'ammoniac. Ce système a déjà été étudié<sup>2)</sup> au moyen de l'analyse thermique, c'est-à-dire par l'établissement de la courbe de fusibilité. Mais par suite des surfusions particulièrement intenses, les points de congélation des divers mélanges n'ont pu être déterminés avec beaucoup de précision. Néanmoins la courbe de fusibilité présente, entre 36 et 65% (concentration moléculaire) d'ammoniac, une région palière suffisamment marquée pour permettre de conclure à la formation d'un composé  $C_6H_5OH-NH_3$ .

Pour compléter l'étude de ce système, il nous a paru tout indiqué d'utiliser la deuxième méthode, la méthode manométrique, d'une application très générale, dont le principe et la mise en œuvre expérimentale ont été exposés dans les précédents mémoires. On verra plus loin que cette méthode, appliquée au système phénol-ammoniac n'a pas donné des résultats aussi nets que ceux qui ont été obtenus pour les autres systèmes examinés précédemment. La cause réside dans la superposition au phénomène chimique proprement dit, de la formation d'une combinaison, d'un phénomène physique; la liquéfaction progressive (avec l'accroissement de concentration en ammoniac) de la phase solide.

On conçoit que, dans ces conditions, ne se manifesteront pas, ou d'une façon moins caractéristique les paliers révélateurs d'une monovariance du système, c'est-à-dire de la formation d'une combinaison.

Il faut aussi mentionner comme autre action perturbatrice, moins gênante parce qu'elle est très lente, l'intervention d'une réaction de substitution entre le phénol et l'ammoniac. La phase liquide formée se teinte peu à peu en vert, puis en bleu, et, après un temps suffisamment prolongé, la teinte devient brune et passe même au noir. Pour ne pas avoir à revenir sur ce point, disons que cette coloration<sup>3)</sup> doit être attribuable à une réaction complexe entre le phénol et l'ammoniac.

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 905 (1926) et **10**, 770 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **9**, 905 (1926).

<sup>3)</sup> Les colorations qui prennent naissance dans les systèmes formés par le phénol en présence de l'ammoniac ont été signalées par plusieurs auteurs. Voir notamment A. Ferrero, thèse Genève 1925.

Cette réaction est très lente et n'intéresse que des petites proportions du phénol (du moins dans des essais de pas trop longue durée). En aspirant l'ammoniac au moyen d'une trompe à vide, il se produit une recristallisation du phénol en longs prismes incolores. Mais la solution-mère, sirupeuse, qui contient encore une grande proportion de phénol non cristallisé retient le colorant noir qui s'est formé peu à peu<sup>1)</sup>.

En nous servant de la méthode manométrique, nous avons effectué plusieurs séries d'essais; les résultats consignés ci-dessous se rapportent à l'une de ces séries, dont les caractéristiques sont:

Poids du phénol: 1,790 grammes.

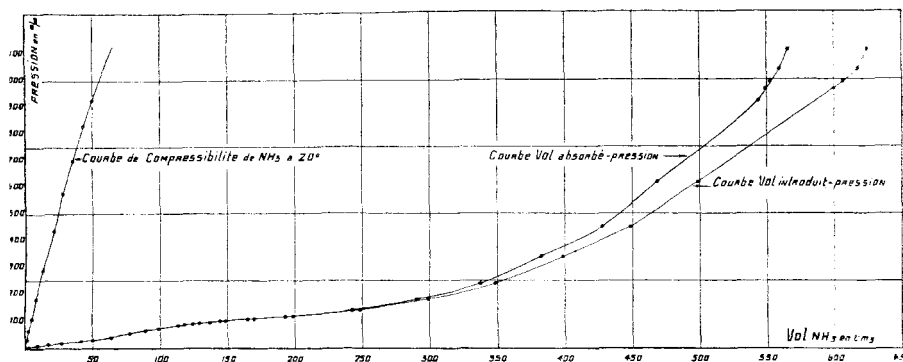
Volume d'ammoniac correspondant à la formation d'un ammoniacate (à la température de l'essai et à la pression atmosphérique du moment): 426,5 cm<sup>3</sup>.

Température de l'essai: 20°.

$V_i$ cm <sup>3</sup>	$V_a$ cm <sup>3</sup>	Proportion de NH <sub>3</sub> fixé %	Pression mm.
2,7	2,5	92,6	5
8,9	8,5	95,5	9
17,5	16,9	96,8	1,3
26,9	26,1	97	17,5
41,9	40,7	97,2	27
49,9	48,6	97,4	30,5
63,7	62	97,3	41
77,7	75,5	97,1	54
89,5	86,75	97	64
99,5	96,5	97	71,5
113,8	110,3	96,9	83
118,2	114,45	96,8	88
124,6	120,8	96,9	89
129,2	125,2	96,9	92—
137,4	133,3	97	95,5
148,8	144,4	97	102
169,8	165,1	97,2	108
198,6	193,6	97,4	117
248,6	242,5	97,5	140
298,4	290,5	97	181
348,3	337,7	96,5	237
398,3	382,7	96,1	338
448,3	427,4	95,3	450
499	468,5	93,9	617
593	543,8	91,7	920
600	547,7	91,3	865
606,6	552,3	91	992
617,4	560,1	90,7	1035
624,6	566	90,6	1110

<sup>1)</sup> Nous nous proposons d'ailleurs de revenir sur cette réaction de substitution s'effectuant à la température ordinaire entre le phénol et l'ammoniac, en examinant après une durée suffisamment longue des mélanges phénol-ammoniac liquides, enfermés dans des tubes scellés.

Les chiffres indiqués dans la première colonne ( $V_i$ ) donnent le volume d'ammoniac introduit, exprimé en  $\text{cm}^3$ , à la température de l'essai et à la pression atmosphérique du moment. Les chiffres de la seconde colonne ( $V_a$ ) se rapportent au volume d'ammoniac disparu de la phase gazeuse et englobé dans les phases condensées solides ou liquides. Les volumes  $V_a$  se déduisent des volumes introduits en défalquant de ceux-ci les volumes d'ammoniac qui créent, à la température considérée, la pression mesurée dans l'appareil. Ces derniers volumes sont donnés par les expériences à blanc (voir la courbe supérieure du graphique ci-dessous), dans lesquelles on a mesuré dans le même appareil, ne contenant pas encore du phénol, la pression croissante pour des volumes d'ammoniac introduits. Les chiffres de la troisième colonne expriment les proportions en  $\%$  d'ammoniac fixé dans les phases condensées par rapport à l'ammoniac introduit. La quatrième colonne donne les pressions (en mm. de mercure) régnant dans le système telles qu'elles ont été mesurées au manomètre dont est pourvu l'appareil. Ces chiffres ont servi à établir le graphique ci-dessous.



Ces résultats conduisent aux observations suivantes. Dès la première introduction de l'ammoniac ( $2,7 \text{ cm}^3$ , pression 5 mm.) se manifeste l'apparition d'une phase liquide sous forme de petites gouttelettes qui augmentent en volume et en nombre avec l'accroissement des volumes d'ammoniac ajoutés. Finalement, après une introduction de  $130 \text{ cm}^3$  environ d'ammoniac (pression 92 mm.), toute la phase solide a disparu et il ne reste plus qu'une phase liquide en présence de la phase gazeuse formée par l'ammoniac.

Par quoi est constituée la phase liquide? En partie par le complexe  $\text{NH}_3\text{—C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , dont nous savons par les recherches précédentes<sup>1)</sup> que son point de fusion est aux environs de  $0^\circ$ . Ce composé incorporé au phénol doit en abaisser le point de fusion<sup>2)</sup>. En outre, une liquéfaction peut se produire aussi par suite de la chaleur dégagée lors de la formation du composé ammoniac-phénol. De ce fait, et en raison

<sup>1)</sup> Briner, Ferrero, Agathon, loc. cit.

<sup>2)</sup> M. le Prof. Timmermans, qui s'occupe spécialement des systèmes binaires et à qui nous avons eu l'occasion de parler des particularités du système phénol-ammoniac, nous a très justement fait observer qu'en raison du faible poids moléculaire de l'ammoniac par rapport à celui du phénol, de petites quantités d'ammoniac doivent provoquer la liquéfaction de notables fractions du phénol mis en oeuvre.

d'une surfusion persistante, une partie du phénol reste liquide<sup>1)</sup>. La résultante de toutes ces actions est une augmentation faible mais continue de la pression depuis le commencement des mesures. La pression étant à ce moment de 5 mm., il faut en conclure que la tension de vapeur du composé ammoniac-phénol est plus faible que cette valeur.

Cette continuité empêche de déduire de la courbe des pressions, en fonction des volumes d'ammoniac introduits, des données très nettes sur la formation et les caractéristiques de la combinaison ammoniac-phénol. Néanmoins, en considérant les coefficients de variation de la pression, par rapport à  $V_i$  ou  $V_a$  (inclinaisons des deux courbes du graphique), on constate que, au-dessus de 426,5 cm<sup>3</sup>, volume correspondant à l'ammoniac absorbé pour la formation d'un mono-ammoniacate, ces coefficients sont en moyenne beaucoup plus élevés qu'en dessous de 426,5 cm<sup>3</sup>. On observera aussi que, au-dessus de 426,5 cm<sup>3</sup> d'ammoniac introduits, la proportion d'ammoniac fixé dans les phases condensées qui sont supérieures jusque là à 95%<sup>2)</sup> décroissent rapidement.

En résumé, par suite de l'intervention d'une phase liquide, la formation et les caractéristiques d'une combinaison entre l'ammoniac et le phénol se déduisent moins facilement de l'étude manométrique du système que dans les autres cas examinés où une phase solide seulement est en présence de la phase gazeuse. Nous concluons cependant, de nos essais, à la production d'un composé renfermant une molécule d'ammoniac pour une molécule de phénol.

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

---

<sup>1)</sup> Il est très probable que, malgré que nous ayons attendu un certain temps avant de noter la pression, le système n'était pas parvenu complètement à son état d'équilibre; en raison de la grande viscosité du liquide, l'établissement de cet état doit être fort lent. Comme autres causes d'erreur interviennent en outre les réactions de substitution, signalées plus haut, qui font disparaître d'une manière irréversible une petite partie de l'ammoniac.

<sup>2)</sup> La valeur inférieure 92, enregistrée au début, est peut-être attribuable au fait que la tension de vapeur du composé n'est pas de beaucoup inférieure à 5 mm., ce qui laisse dans la phase gazeuse une plus grande fraction de l'ammoniac introduit.

---

**Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac IV.  
Ammoniacations des naphhtols, des diphénols, des acides oxy-  
benzoïques, des oxy-anthraquinones, des dioxy-anthraquinones  
et de l'ortho-nitrophénol; chaleurs d'ammoniacation**

par **E. Briner** et **A. Morf**.

(31. VIII. 28.)

Nous continuons ci-après<sup>1)</sup> l'exposé des résultats obtenus dans les recherches sur l'ammoniacation des phénols telle qu'elle peut être étudiée au moyen de la méthode manométrique décrite et utilisée dans les mémoires précédents.

Nous signalerons brièvement<sup>2)</sup> au cours de cette étude les diverses modifications ou améliorations apportées au mode de travail. Indiquons cependant ici que, d'une façon générale, à côté de l'application de la méthode manométrique et comme contrôle, nous avons préparé les ammoniacates par mise en présence des phénols et de l'ammoniac liquide en tubes scellés. La plupart des phénols se dissolvent facilement dans l'ammoniac liquide en donnant lieu à des colorations. Par refroidissement de ces solutions, sous la pression de l'ammoniac liquide, à des températures inférieures à  $-60^{\circ}$ , les composés d'addition se précipitent souvent sous forme cristalline. Selon les cas, on peut les isoler sans qu'ils se décomposent et les analyser par les méthodes analytiques courantes, titrimétriques ou gravimétriques.

1. AMMONIACATION DES NAPHTOLS.

AMMONIACATION DE L' $\alpha$ -NAPHTOL ET DU  $\beta$ -NAPHTOL.

L'ammoniacation des naphhtols par la méthode manométrique a déjà fait l'objet de quelques recherches préliminaires<sup>3)</sup>, mais la complexité du phénomène (faible vitesse de réaction, liquéfaction, difficulté d'obtention de l'équilibre) n'a pas permis de déterminer avec netteté la composition et les caractéristiques des produits d'addition formés. Nous avons donc soumis ces deux naphhtols à une étude plus approfondie.

En premier lieu, nous avons fait quelques essais en laissant la liquéfaction s'accomplir, en la facilitant même par l'élevation de la température. De plus, pour accélérer l'établissement de l'équilibre, nous avons eu recours à un agitateur électro-magnétique destiné à renouveler les surfaces de contact entre les phases liquides, solides et

<sup>1)</sup> Mémoires précédents: *Helv.* **9**, 905 (1926), **10**, 770 (1927); **11**, 922 (1928).

<sup>2)</sup> Pour plus de détails, voir *A. Morf*, thèse Genève 1928.

<sup>3)</sup> *O. Agathon*, thèse Genève, 1927.

gazeuses. Les courbes obtenues présentaient bien au début de l'ammoniacation des paliers significatifs de la formation d'ammoniacates; mais, comme cela s'est produit dans le cas des phénols, ces paliers n'étaient pas assez nets pour permettre de déterminer la formule du composé engendré. Nous avons alors cherché à opérer dans des conditions où la liquéfaction, cause de toutes ces incertitudes, ne se produit pas.

Le plus souvent, la liquéfaction est la conséquence de la chaleur considérable dégagée localement lors de l'ammoniacation, car la plupart des composés d'addition entre les phénols et l'ammoniac sont solides à la température ordinaire. Les seules exceptions que nous ayons constatées jusqu'à présent sont les composés formés dans les systèmes ammoniac-phénol et ammoniac-acide salicylique. Dans les autres cas, nous avons pu éviter la liquéfaction en introduisant l'ammoniac en quantités très faibles et à basse température (à 0° ou un peu au-dessous); toute la chaleur dégagée au cours de l'ammoniacation s'élimine alors très rapidement, sans provoquer la fusion d'une partie du système (souvent accompagnée d'une persistance du liquide par surfusion).

a) *Ammoniacation de l' $\alpha$ -naphtol.*

Essais jusqu'à une pression de 1200 mm.

Poids de l' $\alpha$ -naphtol . . . . . 0,240 gr.  
 Température de l'expérience . . . . . 0°  
 Vol. d'ammoniac pour la formation d'un mono-ammoniacate (0°, 730 mm.) . . . . . 38,2 cm<sup>3</sup>

Additions		Prélèvements	
Vol. NH <sub>3</sub> introduit cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> restant cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.
0,0	0,4	151,0	1203
3,2	8	113,3	740
8,6	12	55,4	123
18,5	26	49,8	58
26,1	30	46,3	36
37,7	76	38,5	16
50,5	198		
130,9	1001		
151,0	1203		

L' $\alpha$ -naphtol est un des corps qui se liquéfient partiellement au contact de l'ammoniac à température ordinaire. Avec les mesures de précautions indiquées, c'est-à-dire en opérant à 0°, nous avons déterminé nettement la formation d'un ammoniacate (Fig. 1).

Au début, la fixation d'ammoniac se fait assez vite, mais vers la fin du palier, la vitesse d'absorption devient extrêmement faible et, par conséquent, l'établissement de l'équilibre très lent, ce qui nous obligeait à attendre plusieurs jours après chaque introduction d'ammoniac. L'ammoniacate, incolore à 0°, et rouge-violet très pâle à température plus élevée (par suite de réactions secondaires du genre de celles signalées à propos du système phénol-ammoniac) ne présente aucune structure cristalline visible.

Il faut retenir spécialement, en opposition avec ce qui se passe pour le  $\beta$ -naphтол, que l' $\alpha$ -naphтол fixe tout de suite une molécule d'ammoniac, sans qu'il y ait une discontinuité de pression pour la fixation de la première et de la deuxième demi-molécule d'ammoniac.

La tension de dissociation de cet ammoniacate est de 16 mm. à 0° et de 56 mm. à 20°.

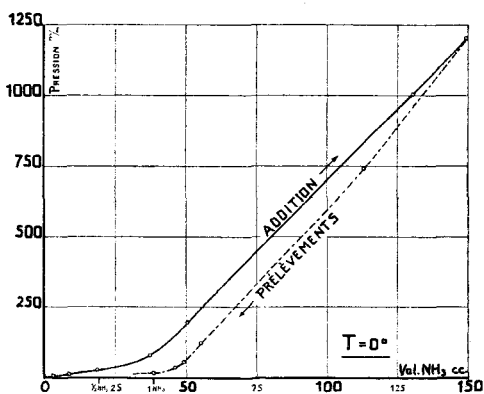


Fig. 1.

### *Ammoniacation dans l'ammoniac liquide.*

La dissolution de l' $\alpha$ -naphтол dans l'ammoniac liquide est accompagnée d'une coloration verte, devenant ensuite brune, puis rouge. De cette solution, on peut isoler l'ammoniacate sous forme de nodosités qui, dans l'air, perdent l'ammoniac par suite de leur tension de dissociation. L'analyse titrimétrique nous a fourni, par conséquent, une teneur en ammoniac trop basse.

Mono-ammoniacate:



#### b) *Ammoniacation du $\beta$ -naphтол.*

Essais jusqu'à une pression de 800 mm.

Température de l'expérience . . . . .	0°	et	20°
Poids du naphтол . . . . .	0,331		0,296 g.
Volume d'ammoniac pour la formation d'un mono-ammoniacate dans les conditions de l'expérience . .	55,2		50,7 cm <sup>3</sup>

Additions, essai à 0°		Additions, essai à 20°	
Vol. NH <sub>3</sub> introduit cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> introduit cm <sup>3</sup>	Perssion corr. mm.
0,0	0,2	0,0	0,1
3,9	10	7,1	29
13,1 Formation du	11	19,1 Formation du	31
25,1 demi-ammoniacate	25	28,2 demi-ammoniacate	103
29,3	68	48,5	363
42,9 Formation du	137	58,0 Formation du	410
56,9 mono-ammoniacate	150	70,7 mono-ammoniacate	391
74,3	308	94,1	641
92,1	578	110,3	831
108,2	793		

Prélèvements, essai à 0°		Prélèvements, essai à 20°	
Vol. NH <sub>3</sub> restant cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> restant cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.
108,3	793	110,3	831
84,7	463	89,7	581
69,1	222	74,7	392
58,1	137	60,2 Palier	403
49,5 Palier	139	47,3	318
36,6	100	33,3	129
30,0	47	27,2	34
25 Palier	7	24,6 Palier	25
		21,3	25

Le β-naphtol fixe l'ammoniac plus rapidement que l'α-naphtol, sans se liquéfier même à 20°. Ainsi que le montre le graphique (Fig. 2 a et b), il y a, au début, un palier correspondant à une demi-molécule

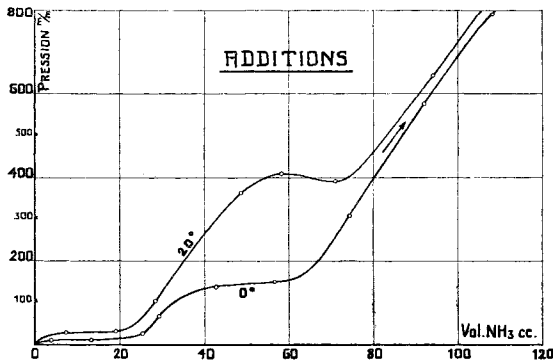


Fig. 2 a.



d'ammoniac, sous une pression de 10 et de 30 mm., aux températures respectives de 0° et de 20°. Après la fin du palier, la pression monte linéairement en fonction du volume d'ammoniac introduit. Ensuite, un nouveau palier à 140 mm. et 400 mm. indique la formation du mono-ammoniacate. Puis la courbe monte de nouveau régulièrement. Nous avons poursuivi l'essai jusqu'à une pression de 2400 mm.; la courbe, par sa régularité, prouve la non formation d'un ammoniacate supérieur au mono, jusqu'à cette pression maxima.

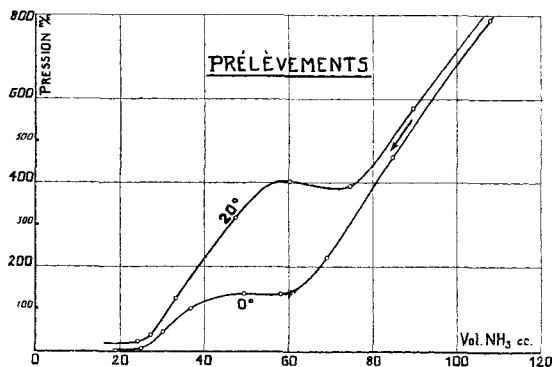


Fig. 2 b.

On a donc observé un phénomène tout à fait inattendu : la fixation d'une demi-molécule ammoniac, sur une molécule de naphтол c'est-à-dire d'une molécule d'ammoniac sur deux molécules de naphтол. Pour confirmer ce fait, nous avons entrepris toute une série d'essais, qui nous ont permis de constater que l'ammoniacation du  $\beta$ -naphтол s'effectue en deux étapes. L'établissement de l'équilibre est beaucoup moins rapide pour le mono- que pour le demi-ammoniacate.

L'existence d'un ammoniacate à pression élevée se signale d'ailleurs au cours de l'essai parceque le système devient extrêmement sensible à la température. En effet, la tension de dissociation de l'ammoniacate supérieur étant plus élevée, varie, par conséquent, davantage pour de faibles écarts de température. Par contre, lorsqu'on se trouve en dehors d'un palier, la pression suit les lois des gaz et varie très faiblement avec la température, selon la formule  $p = p_0 (1 + \alpha t)$ . Plus tard, nous nous sommes servi de ce fait pour la détermination de la région palière, souvent assez difficile à cause des phénomènes de retard.

Les deux courbes, représentant les prélèvements à 0° et à 20° (Fig. 2 b), se superposent approximativement avec celles des additions (Fig. 2 a), et confirment ainsi que le deuxième palier ne peut pas être causé par un retard à la fin du premier.

Au cours de l'ammoniacation, aucun changement dans l'état physique du  $\beta$ -naphтол n'est visible, il reste incolore, même à 20°, et ne présente pas de formation cristalline.

Un essai effectué à 64°, montre également la fixation préliminaire d'une demi-molécule d'ammoniac à une valeur palière de 350 mm. environ. Par suite de la liquéfaction du système, nous n'avons pu continuer cet essai à cette température.

### *Ammoniacation dans l'ammoniac liquide.*

La solution du  $\beta$ -naphtol dans l'ammoniac liquéfié devient peu à peu jaune-brun. En la refroidissant au dessous de  $-50^\circ$ , il se précipite des cristaux sous forme de petits éventails, qui se décomposent rapidement au cours de l'évaporation de l'ammoniac en excès. Par suite de leur tension très élevée, il était impossible de les isoler. Il s'agit très probablement du mono-ammoniacate qui, ainsi que le graphique le montre, a une tension de dissociation de 400 mm. à la température ordinaire. Le produit restant après l'évaporation complète de l'ammoniac et se présentant comme une masse blanche cristalline, a été soumis à l'analyse titrimétrique.

Demi-ammoniacate:



Ce résultat ne laisse aucun doute sur l'existence d'un demi-ammoniacate, assez stable sous les conditions ordinaires de pression et température.

La formation de ce composé s'explique difficilement à l'aide des théories proposées pour les combinaisons ammoniacales. La théorie classique de l'azote, pouvant fonctionner comme élément trivalent ou pentavalent, interprète bien la formation d'un composé entre un corps possédant un hydrogène acide et une molécule d'ammoniac. Mais elle ne rend pas compte de la formation d'ammoniacates supérieurs, notamment des sels anormaux d'ammonium, formés par un acide hydrogéné et deux ou plusieurs molécules d'ammoniac. Pour cette raison et pour d'autres encore, elle a été vivement combattue par *Werner*. La théorie de *Werner*<sup>1)</sup>, d'après laquelle les molécules d'ammoniac sont liées par des valences secondaires à l'atome d'hydrogène se comportant comme un métal, explique à la fois la fixation d'une molécule et de plusieurs molécules d'ammoniac; en revanche, elle ne rend pas compte, comme c'est le cas pour le demi-ammoniacate du naphtol, de la fixation d'une demi molécule d'ammoniac sur l'atome d'hydrogène (ammoniacates inférieurs)<sup>2)</sup>.

### *Chaleur d'ammoniacation.*

Afin de nous rendre compte de l'énergie mise en jeu pendant la formation du demi- et du mono-ammoniacate du  $\beta$ -naphtol, nous avons déterminé les tensions de dissociation de ces deux composés à diffé-

<sup>1)</sup> *A. Werner*: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 4ème édition, p. 254. Voir aussi sur les sels anormaux d'ammonium: *A. de Korczynski*, *J. chim. phys.* **7**, 575 (1909).

<sup>2)</sup> La notion de semivalence introduite récemment par plusieurs auteurs (*Swarts*: Les atomes dans la molécule, discours prononcé à la séance publique de la Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique, publié en brochure, Bruxelles 1926. *Perrin*, *C. r.*, **185**, 557 (1927)) pourrait peut-être rendre compte de ce phénomène.

rentes températures. Nous avons eu recours à un tensimètre formé par un manomètre capillaire à mercure, soudé à une ampoule en verre, à parois épaisses contenant le naphthol. Une tubulure, également soudée à une burette de mesure, permet d'introduire dans l'appareil, complètement évacué, le volume nécessaire pour le demi- ou pour le mono-ammoniacate. Après l'établissement de l'équilibre, on effectue un petit prélèvement pour s'assurer qu'il n'y a pas un excès d'ammoniac, et que l'on est donc justement dans la région palière. Ensuite, on sépare la burette du tensimètre par un coup de chalumeau. Une jaquette à doubles parois, contenant un liquide bouillant à la température voulue sert à maintenir le système à une température très constante, pendant le temps, souvent assez long qu'exige l'établissement de l'équilibre.

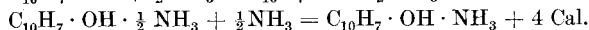
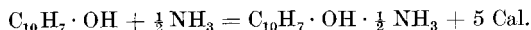
Les chaleurs d'ammoniacation peuvent être calculées à partir des tensions de dissociation  $p_1, p_2$  aux températures  $T_1, T_2$  par la formule (rappelée dans un précédent mémoire et qui a été souvent utilisée pour l'étude des ammoniacates inorganiques):

$$Q \text{ (Cal.)} = 4,571 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log. \frac{p_2}{p_1}$$

Les valeurs ainsi calculées pour différents intervalles de température et concordant, dans une limite de 0,5 Cal., se trouvent dans le tableau suivant, où  $Q$  se rapporte à la chaleur dégagée lors de la fixation d'une molécule-gramme d'ammoniac.

	Température	Tension	Q Cal.
Demi-ammoniacate	34°	70 mm.	
	42,5°	110 mm.	10,2
	54°	189 mm.	9,7
	73,5°	474 mm.	10,3
Mono-ammoniacate	0°	137 mm.	8,4
	20°	400 mm.	8,0
	37°	798 mm.	

Les équations thermo-chimiques s'écrivent donc:



Au total la fixation d'une molécule d'ammoniac sur une molécule de  $\beta$ -naphthol dégage donc 9 Cal.

## 2. AMMONIACATION DES DIPHÉNOLS.

Il nous a paru intéressant de soumettre les trois diphénoles à l'ammoniacation, pour en tirer quelques conclusions sur l'influence de la position des deux groupes OH. Bien qu'on ait constaté l'existence de composés d'addition de ces phénols avec l'ammoniac, leur étude a été

très peu avancée à cause de leur instabilité<sup>1)</sup>. *Hantzsch*, par exemple, a trouvé que la pyrocatechine et la résorcine absorbent une molécule d'ammoniac, tandis que l'hydroquinone en absorbe deux.

a) *Ammoniacation de la pyrocatechine.*

Essais jusqu'à une pression de 1300 mm.

Poids de la pyrocatechine . . . . . 0,225 gr.

Température de l'expérience. . . . . 0° et 20°

Volume d'ammoniac pour la formation d'ur mono-ammoniacate

(20°, 735 mm) . . . . . 50,2 cm<sup>3</sup>

Additions			Prélèvements		
Vol. NH <sub>3</sub> intr. cm <sup>3</sup>		Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> restant cm <sup>3</sup>		Pression corr. mm.
0,0	Temp. 20°	0,8	241,4	Temp. 0°	1315
10,6	Formation de	4	220,6		1153
28,4	l'ammoniacate	20	201,8		1000
44,6		34	180,1		819
49,4		60	157,5	Palier corresp. au	767
69,5		286	137,7	di-ammoniacate	731
87,6		515	122,6		654
109,5		754	102,5		472
131,6		956	82,7		280
155,4		1120	64,2		103
180,2		1266	55,9		30
201,8		1371	54,2		16
215,3	Temp. 0°	1112	51,1	Palier	11
232,2		1249			
241,4		1315			

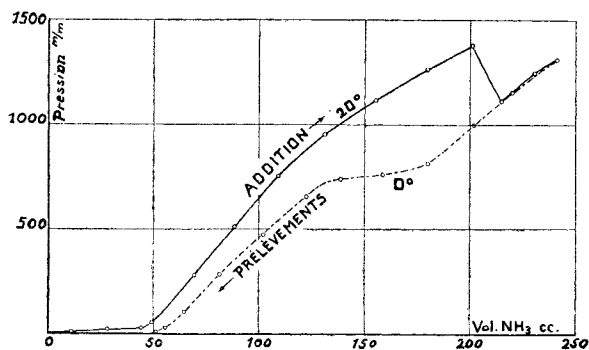
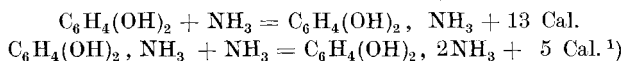


Fig. 3.

<sup>1)</sup> *Hantzsch*. Über die Absorptionsgeschwindigkeit zwischen festen und gasförmigen Körpern. *Z. physikal. Ch.* **48**, 289 (1904); **61**, 482 (1908); *Hantzsch*. Über das Verhalten von sehr schwachen Säuren und Pseudosäuren gegen Ammoniak. *B.* **32**, 3075 (1899); **40**, 3799 (1907).

Le graphique (Fig. 3) montre un palier net pour la fixation de la première molécule d'ammoniac. La réaction étant fortement exothermique, nous avons dû éliminer la chaleur de formation en refroidissant à 0°. Quant à la formation d'un di-ammoniacate, la courbe de 20° (additions) ne donne presque aucune indication; la fixation lente, favorisée par la sursaturation en est la cause. Ayant atteint 1350 mm., nous avons mis le système à 0°. Une chute considérable de la pression montre qu'un retard, accompagné d'une légère liquéfaction partielle, a eu lieu. En effet, la courbe des prélèvements permet de déceler l'existence d'un composé supérieur, correspondant à une pression de 650 mm. Au cours de l'ammoniacation, la pyrocatéchine ne présente aucun changement notable dans la structure cristalline, ni de coloration caractéristique.

Le calcul de la tonalité thermique, établi selon la formule indiquée précédemment, nous a fourni des valeurs moyennes suivantes:



En solution d'ammoniac liquide, la pyrocatéchine donne une coloration rouge foncé. L'ammoniacate isolé par évaporation de l'ammoniac en excès, se présente sous forme de fines aiguilles blanches qui, au contact de l'air, brunissent lentement. D'après l'analyse titrimétrique, il s'agit du mono-ammoniacate.

Mono-ammoniacate:

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$  calculé  $\text{NH}_3$  13,4 trouvé  $\text{NH}_3$  12,9%

Le di-ammoniacate ne peut pas être stable à la pression ordinaire, par suite de sa tension de dissociation très élevée.

b) *Ammoniacation de la résorcine.*

Essais jusqu'à une pression de 1200 mm.

Poids de la résorcine . . . . . 0,118 gr.  
 Température de l'essai . . . . . 0°  
 Volume d'ammoniac pour la formation d'un mono-ammoniacate  
 (0°, 735 mm) . . . . . 25,4 cm<sup>3</sup>

Additions			Prélèvements	
Vol. NH <sub>3</sub> intr. cm <sup>3</sup>		Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> rest. cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.
0,0	Temp. -10°	0,5	122,6	1188
3,5	Mono-ammoniacate	3	101,6	919
8,2		5	81,4	640
24,4	Temp. 0°	25	62,4	Palier corresp. 356
35,0		136	51,6	au di-ammoniacate 327
68,1		694	38,1	209
89,3		894	29,8	55
122,6		1188	27,0	22

<sup>1)</sup> Par suite de difficultés expérimentales, il s'agit plutôt d'un ordre de grandeur, que d'une valeur précise.

L'ammoniacation de la résorcine nous a causé quelques difficultés, d'une part, à cause d'un grand dégagement de chaleur au cours de la fixation de la première molécule d'ammoniac et, d'autre part, par la formation de gros cristaux de mono-ammoniacate qui entravent la diffusion du gaz dans la masse. Ces deux faits sont reconnaissables à l'allure de la courbe représentant les additions (Fig. 4). Nous avons été obligés d'entreprendre toute une série d'essais préliminaires pour

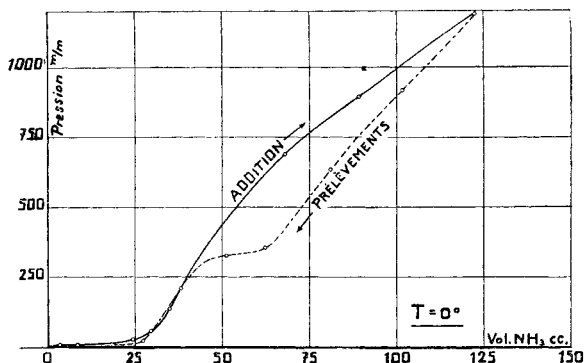


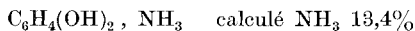
Fig. 4.

trouver les meilleures conditions. En opérant à  $-10^{\circ}$  au début, on évite toute liquéfaction, sans que l'absorption de l'ammoniac se fasse beaucoup moins vite. Après la fin du palier correspondant au mono-ammoniacate, la pression monte linéairement en fonction du volume introduit. A partir de 700 mm. seulement, la courbe présente une inflexion qui laisse entrevoir la formation d'une nouvelle combinaison. Celle-ci se décèle plus nettement au cours des prélèvements; à  $0^{\circ}$ , la tension de dissociation est de 350 mm. Les cristaux du mono-ammoniacate ne sont pas favorables la diffusion de l'ammoniac dans le solide et provoquent ainsi cet énorme retard à la montée.

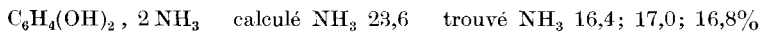
Ce mono-ammoniacate, observé déjà anciennement par *Malin*<sup>1)</sup>, peut être préparé (par précipitation avec l'ammoniac gazeux d'une solution de résorcine dans l'éther) sous forme de cristaux prismatiques. Ce sel se liquéfie au contact de l'air et devient bleu<sup>2)</sup>.

La résorcine se dissout facilement dans l'ammoniac liquéfié. Cette solution présente, après quelques semaines, une coloration jaune. En évaporant l'excès d'ammoniac, on peut isoler une masse blanche cristalline qui, par titration, nous a donné les résultats suivants.

Mono-ammoniacate:



Di-ammoniacate:



<sup>1)</sup> *Malin*, A. **138**, 80 (1866).

<sup>2)</sup> *Wurster*, B. **20**, 2938 (1887).

Le système est donc formé d'un mélange de mono- et de di-ammoniacate; ce fait s'explique par la tension de dissociation de ce dernier corps, laquelle, n'étant pas suffisamment élevée, n'a pas donné lieu à une décomposition complète en mono- au cours de l'évaporation.

c) *Ammoniacation de l'hydroquinone.*

Essais jusqu'à une pression de 1150 mm.

Poids de l'hydroquinone . . . . . 0,254 gr.

Température de l'expérience. . . . . 20°

Volume d'ammoniac pour la formation d'un mono-ammoniacate

(20°, 738 mm). . . . . 55,9 cm<sup>3</sup>

Additions		Prélèvements	
Vol. NH <sub>3</sub> intr. cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> rest. cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.
0,0	0,3	199,7	1152
7,7	37	184,6	984
13,8	42	162,9	690
25,6	50	146,6	427
39,6	57	132,5	384
55,2	117	119,7	369
66,4	225	92,2	339
78,9	430	83,7	245
88,2	359	72,8	50
99,2	407	70,1	32
110,3	448	66,1	30
125,9	490	58,4	28
139,6	559	54,7	28
155,7	687		
180,1	947		
199,7	1152		

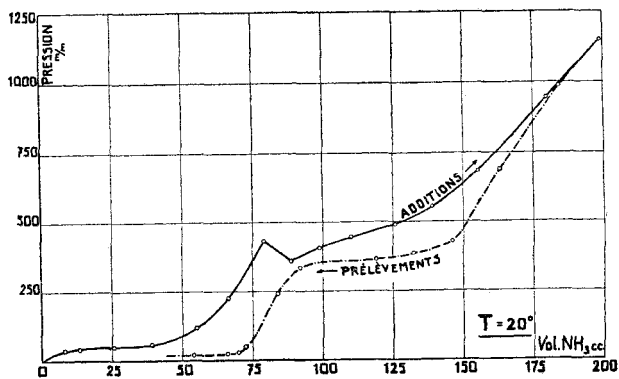


Fig. 5.

L'hydroquinone est le diphénoI qui se soumet le mieux à l'ammoniacation. Les deux courbes (Fig. 5) montrent nettement la fixation successive de deux molécules d'ammoniac. La formation du di-ammoniacate est précédée d'un petit retard; la courbe monte jusqu'à une pression de 430 mm., suivie d'une brusque chute à la valeur palière de 360 mm. L'établissement de l'équilibre est très lent et, pour cette raison, les deux courbes ne se superposent pas exactement. De plus, lors de l'ammoniacation, le corps devient d'abord jaune-clair, puis plus foncé et finalement il commence à se liquéfier partiellement. Ce phénomène est dû à la formation de produits de condensation et de substitution (observée également lors des recherches sur l'amination par déshydratation catalytique<sup>1)</sup>) qui consomme d'ailleurs une certaine quantité d'ammoniac que l'on ne retrouve plus à la fin des prélèvements.

La coloration rouge très foncée, qui se produit très rapidement lorsque l'hydroquinone est en présence d'ammoniac liquide à température ordinaire, confirme la tendance à la formation de produits secondaires. Dans cette solution, en tubes scellés, se forment après quelque temps de gros cristaux incolores, ayant l'aspect de grandes tables prismatiques. Malgré leur instabilité à l'air, causée par leur tension de dissociation, nous avons pu les isoler et les analyser.

Di-ammoniacate:



L'hydroquinone est ainsi le seul diphénoI qui a permis d'obtenir le di-ammoniacate à l'état de cristaux bien caractéristiques.

La position des deux groupes OH joue donc un rôle prépondérant pour l'ammoniacation de ces trois diphénoIs. Plus ces deux groupes sont éloignés, plus basse est la tension de dissociation du di-ammoniacate. Nous verrons plus loin que les trois acides oxy-benzoïques se comportent tout à fait de la même façon.

### 3. AMMONIACATION DES TROIS ACIDES OXY-BENZOÏQUES.

Divers auteurs ont déjà observé que ces trois acides absorbent une ou bien deux molécules d'ammoniac<sup>2)</sup> et que les fonctions acides des groupes OH varient selon leur position vis-à-vis du groupe carboxyle<sup>3)</sup>. D'après son comportement, l'acide salicylique semble occuper une place tout à fait à part.

#### a) Ammoniacation de l'acide salicylique.

Essais jusqu'à une pression de 2500 mm.

Température de l'expérience . . . . .	0° et 20°	
Poids de l'acide salicylique . . . . .	0,291	0,375 gr.
Volume d'ammoniac par molécule d'ammoniac fixée dans les conditions de l'expérience . . . . .	48,6	66,9 cm <sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Voir thèse *A. Morf*, Genève 1928.

<sup>2)</sup> *Pellizzari*, *G.* **14**, 262 (1884).

<sup>3)</sup> *Hantzsch*, *Loc. cit.* *Thiel* et *Römer*; *Vergleichende Untersuchungen über Basizität und Stärke von Säuren. Z. physikal. Ch.* **63**, 732 (1908).



Essai à 0° : Additions		
Vol. NH <sub>3</sub> intr. cm <sup>3</sup>		Pression corresp. mm.
0,0		0,4
48,5	Formation du sel	1,5
68,2		261
89,3		516
120,9	Liquéfaction	748
150,2		830
171,8		908
202,6		1044
232,7		1177

Additions		Essai à 20°		Prélèvements	
Vol. NH <sub>3</sub> intr. cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> rest. cm <sup>3</sup>		Pression corr. mm.	
0,0	0,4	339,0		2467	
71,5	85	292,1		1618	
83,3	245	263,0	Palier	1395	
111,8	687	235,1		1291	
142,8	1104	210,9		1192	
176,7	Liquéfaction 1566	190,7		1090	
200,1	Palier 1528	167,1		1009	
214,4	1599	141,5		838	
247,9	1703	126,3		669	
274,7	1843	108,3		452	
295,1	1983	92,1		244	
325,9	2260	78,0		69	
339,0	2467				

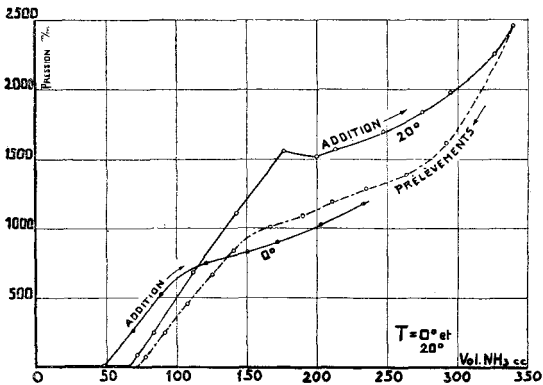


Fig. 6.

L'acide salicylique, ainsi que le phénol, se liquéfie entièrement au cours de l'ammoniacation, même en opérant à 0°. Par suite de cette liquéfaction, et comme dans le cas du phénol, la méthode manométrique ne nous a pas donné un résultat bien net. Néanmoins, les deux courbes (Fig. 6), représentant l'ammoniacation à 0° et à 20°, mettent en évidence la fixation d'une deuxième molécule d'ammoniac à une pression relativement élevée. Lors de l'absorption d'une première molécule d'ammoniac, c'est-à-dire lors de la formation du salicylate d'ammonium, l'équilibre s'établit rapidement. Dès le début de la fixation de la seconde molécule, réalisée à une pression de 750 mm. à 0° et de 1550 mm. à 20°, il y a formation d'une phase liquide qui s'étend progressivement au système entier; de ce fait la région palière est moins bien définie. Le début du palier est surtout nettement indiqué par la courbe des additions à 20°. Les mesures de pression sont difficiles à effectuer, d'une part à cause de la faible vitesse de réaction et, d'autre part, par suite de la sensibilité du système à la température; les petites variations dans la température de la salle peuvent influencer énormément la valeur manométrique.

L'acide salicylique est très soluble dans l'ammoniac liquide. Mais aucune cristallisation ne se produit, ni par refroidissement de la solution, ni par évaporation de l'ammoniac. Par contre, à mesure que l'ammoniac en excès s'évapore, cette solution devient plus épaisse et gélatineuse. A la température et à la pression ordinaires, cette masse perd rapidement tout l'ammoniac fixé et, finalement, on obtient uniquement le salicylate d'ammonium comme résidu.

En opérant donc à une pression convenable, le groupe OH de l'acide salicylique fixe également une molécule d'ammoniac. L'instabilité de ce composé, résultant de sa forte tension de dissociation à la température ordinaire, explique qu'il n'ait pas été étudié jusqu'ici.

#### b) *Ammoniacation des acides m- et p-oxy-benzoïques.*

L'ammoniacation de ces deux acides est tout à fait normale. La fixation de la première molécule d'ammoniac (formation de l'oxybenzoate) est très rapide; celle de la deuxième (ammoniacate) plus lente, spécialement pour l'acide m-oxy-benzoïque. La valeur palière de la pression du composé diammoniaqué à 0°, est 24 mm. pour l'acide méta, et 10 mm. pour l'acide para. Après la fin de ce palier, la courbe monte régulièrement jusqu'à 1300 mm., pression maxima réalisée dans ces essais. Aucun changement d'état physique, ni coloration, ni liquéfaction n'intervient au cours de l'ammoniacation.

L'application de la formule citée plus haut à la tension de dissociation pour deux températures différentes, a donné pour la chaleur de la fixation de la deuxième molécule d'ammoniac approximativement: 5 Cal. pour l'acide salicylique, 7,5 Cal. pour l'acide méta-, et 8,5 Cal. pour l'acide para-oxy-benzoïque.

Le comportement de ces trois acides, du point de vue de l'ammoniacation, ressemble beaucoup à celui des diphénols. La position relative des groupes OH dans ces derniers corps exerce le même effet que la

position relative des groupes carboxyle et hydroxyle dans les acides oxy-benzoïques, à savoir, que l'acidité du produit augmente de l'ortho au para. En effet, la pyrocatéchine et l'acide salicylique n'absorbent la deuxième molécule d'ammoniac qu'à une pression assez élevée, tandis que les autres corps la fixent beaucoup plus facilement.

#### 4. AMMONIACATION DE L' $\alpha$ -OXY-ANTHRAQUINONE ET DE LA $\beta$ -OXY-ANTHRAQUINONE.

L'ammoniacation des deux oxy-anthraquinones est très difficile, par suite de la vitesse de réaction extrêmement faible. L'équilibre est long à s'établir, même presque impossible à réaliser. La tension de dissociation de ces produits d'addition étant très basse à température ordinaire, il a paru avantageux, au cours des essais, d'opérer au dessus de la température ordinaire. Une liquéfaction n'était du reste pas à craindre, par suite du point de fusion élevé des oxy-anthraquinones (191° et 302°). Nous avons donc opéré les essais de l'ammoniacation de ces corps, de même que celle des dioxy-anthraquinones étudiées ultérieurement, à une température constante, soit de 78°, soit de 110°, obtenue au moyen d'une jaquette contenant de l'alcool éthylique ou du toluène. Afin d'obtenir plus rapidement l'établissement de l'équilibre, nous avons dû effectuer les additions de la manière suivante.

Au moment de l'introduction de l'ammoniac, on refroidit à 0° l'ampoule contenant la substance et on attend que l'équilibre soit à peu près établi. Ensuite, on chauffe l'ampoule au moyen de la jaquette à la température voulue. A mesure que la température monte, l'ammoniacate préalablement formé se décompose partiellement jusqu'à ce que la pression qui correspond à la tension de dissociation soit atteinte. La décomposition de ces corps étant généralement plus rapide que leur formation, l'équilibre s'établit alors assez vite et rend ainsi les mesures plus exactes. Par contre, les prélèvements se font sans refroidissement préalable.

##### a) Ammoniacation de l' $\alpha$ -oxy-anthraquinone.

Essais jusqu'à une pression de 1150 mm.

Poids de l' $\alpha$ -oxy-anthraquinone . . . . . 0,268 gr.

Température de l'expérience . . . . . 78°

Volume d'ammoniac pour la formation d'un ammoniacate  
(78°, 730 mm). . . . . 35,8 cm<sup>3</sup>

Additions		Prélèvements	
Vol. NH <sub>3</sub> intr. cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.	Vol. NH <sub>3</sub> rest. cm <sup>3</sup>	Pression corr. mm.
0,0	0,1	106,2	1136
6,8	110	86,9	906
20,3	Formation de	74,3	745
28,3	l'ammoniacate	60,9	580
45,9	rouge	50,5	440
62,9		38,5	Palier 281
83,2		29,1	248
106,2	1136	21,9	216
		14,9	180
		6,9	106
		3,1	45

Comme on peut le remarquer, les deux courbes (Fig. 7) ne se superposent pas très exactement par suite des phénomènes de retard, causés par la lenteur de la réaction. Néanmoins, les deux paliers correspondant à une pression moyenne de 300 mm., sont assez nets et permettent de constater, à cette pression à 78°, l'existence d'un mono-ammoniacate.

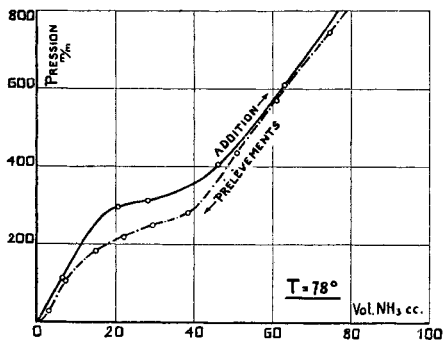
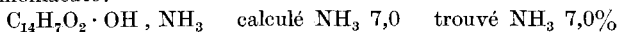


Fig. 7.

De plus, la fixation de l'ammoniac est accompagnée d'un changement de couleur: l' $\alpha$ -oxy-anthraquinone jaune devient rouge foncé, couleur caractéristique du mono-ammoniacate. Lors des prélèvements, la coloration jaune du corps non ammoniacé réapparaît. Cette réversibilité de réaction n'est visible que si l'on opère à température élevée, car la tension de cet ammoniacate est très faible: 3—4 mm. à 20° et 35 mm. à 50°.

L' $\alpha$ -oxy-anthraquinone est peu soluble dans l'ammoniac liquéfié. Cependant, la solution possède une coloration bleu-rouge foncé. L'analyse titrimétrique du produit rouge, obtenu après l'évaporation de l'ammoniac en excès, confirme bien l'existence d'un mono-ammoniacate.

Mono-ammoniacate:



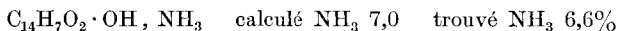
b) *Ammoniacation de la  $\beta$ -oxy-anthraquinone.*

L'ammoniacation de la  $\beta$ -oxy-anthraquinone ne montre pas une grande différence vis-à-vis de celle de l' $\alpha$ -oxy-anthraquinone. Au début, la fixation de l'ammoniac est assez rapide. Ensuite, elle devient extrêmement lente, de sorte qu'il nous a été impossible d'atteindre entièrement la fixation d'une molécule-gramme d'ammoniac. Divers essais d'ammoniacation, effectués à 0°, 20°, 78° et 110°, nous ont toujours donné le même résultat: absorption rapide de la première demi-molécule NH<sub>3</sub> et absorption lente et incomplète de la seconde. L'analyse du produit obtenu, particulièrement avec l'ammoniac liquide et l'allure de la courbe d'ammoniacation, poursuivie jusqu'à une pression de 1200 mm., n'ont cependant pas permis de constater la formation d'un demi-ammoniacate, ainsi que c'est le cas pour le  $\beta$ -naphtol. Ce comportement semble plutôt être causé par l'état de la surface, soit de la  $\beta$ -oxy-anthraquinone même, soit du produit d'addition, qui entrave la diffusion de l'ammoniac.

La couleur vert-jaune de la  $\beta$ -oxy-anthraquinone devient au cours de l'ammoniacation jaune-rouge, coloration caractéristique du mono-ammoniacate. La tension de dissociation du produit  $\beta$  est plus faible que celle du produit  $\alpha$ ; elle est, pour la  $\beta$ -oxy-anthraquinone, 70 mm. à 78° et 300 mm. environ à 103°.

La  $\beta$ -oxy-anthraquinone est très peu soluble dans l'ammoniac liquéfié. La solution est rouge, le corps non dissous orange-rouge. Après l'évaporation de l'ammoniac en excès, l'ammoniacate, se présentant sous forme d'une masse jaune-rouge et soumis à l'analyse, nous a donné la teneur suivante en ammoniac:

Mono-ammoniacate:



### 5. AMMONIACATION DES DI-OXY-ANTHRAQUINONES.

La vitesse extrêmement faible de l'absorption rend l'étude de l'ammoniacation des dioxy-anthraquinones très difficile. Trois de ces corps, que nous avons pu nous procurer, l'alizarine (1 : 2), la quinizarine (1 : 4), et l'hystazarine (1 : 8), ont été mis en réaction avec l'ammoniac gazeux et liquide. Bien que la formation de l'ammoniacate soit très lente, nous avons pu la réaliser complètement. La coloration du corps non ammoniacé fait place progressivement, à mesure de l'introduction de l'ammoniac, à la coloration de l'ammoniacate (voir tableau ci-dessous). Faute de temps<sup>1)</sup>, l'ammoniacation a été seulement poursuivie jusqu'à une pression de 1300 mm., donnant ainsi uniquement lieu à la formation d'un mono-ammoniacate. Par analogie avec les diphénols, il est cependant à prévoir que, en élevant la pression davantage, une deuxième molécule d'ammoniac serait fixée. Une étude de *Perkins*<sup>2)</sup>, effectuée en milieu aqueux, n'a permis que vaguement de déceler la formule du composé de l'alizarine avec l'ammoniac.

Les principaux résultats obtenus pour l'ammoniacation de ces trois di-oxy-anthraquinones sont consignés dans le tableau suivant.

Di-oxy-anthraquinones								
Corps	Couleur	Ammoniacation						
		Fixation de NH <sub>3</sub>	Mol.-gr. NH <sub>3</sub> fixée	Couleur de l'ammoniacate	Tension de dissociation	Analyse titrim.	Pression max. atteinte	
Alizarine 1 : 2	jaune	lente	1	violet	12 mm.: 18° 69 mm.: 76° 98 mm.: 101°	7,2% NH <sub>3</sub>	Calculé : 6,6% NH <sub>3</sub>	1350 mm.
Quinizarine, 1:1	rouge	très lente	1	violet	28 mm.: 18°	6,4% NH <sub>3</sub>		1290 mm.
Hystazarine 1:4	jaune	assez rapide	1	rouge foncé	12 mm.: 18°	7,0% NH <sub>3</sub>		1250 mm.

<sup>1)</sup> Nous comptons reprendre ces essais ultérieurement.

<sup>2)</sup> *Perkins*. Soc. **75**, 435 (1899).

L'application de la formule citée et utilisée précédemment, a conduit, pour la formation d'un mono-ammoniacate à partir de l'alizarine, à des tonalités thermiques de l'ordre de grandeur de 5 Cal.

*Chaleurs d'ammoniacation de l'o-nitrophénol.*

Dans une note précédente<sup>1)</sup> il a été établi que l'o-nitrophénol fixe d'abord à basse pression (quelques millimètres à la température ordinaire) une molécule d'ammoniac pour donner un mono-ammoniacate rouge-orange. Puis, ensuite, à des pressions bien plus élevées (environ 700 mm. à 20°) la fixation de deux nouvelles molécules d'ammoniac donne un tri-ammoniacate jaune.

En vue de calculer avec une certaine exactitude, au moyen de la formule, les chaleurs d'ammoniacation, nous nous sommes servi du dispositif tensimétrique décrit plus haut pour déterminer avec une précision suffisante (ce qui n'avait pas été fait dans le travail précédent) les tensions de dissociation des deux ammoniacates à plusieurs températures. Ces tensions de dissociation et les chaleurs Q, calculées pour la fixation d'une mol. gr. d'ammoniac, qui s'en déduisent, figurent dans le tableau ci-dessous:

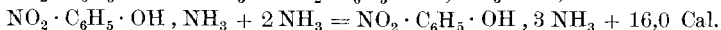
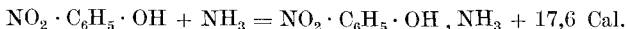
mono-ammoniacate.

Temp. . . . .	28,3	33,2	36,3	40,1	
Tensions en mm. . .	5,0	8,0	10,8	15,1	
Q (Cal.) . . . . .	17,5	18,2	17,0		moyenne 17,6

tri-ammoniacate.

Temp. . . . .	24,3	27,4	28,5	30,0	
Tensions en mm. . .	1129	1302	1370	1464	
Q (Cal.) . . . . .	7,97	8,07	7,98		moyenne 8,0

Ces chiffres conduisent aux équations thermochimiques.



Au total, la fixation de 3 molécules d'ammoniac pour la formation du tri-ammoniacate dégage donc 33,6 Cal.<sup>2)</sup>.

RÉSUMÉ.

Les principaux résultats enregistrés dans ces recherches sont:

L' $\alpha$ -naphтол fixe tout de suite une molécule entière d'ammoniac, donnant ainsi naissance à un mono-ammoniacate qui, par suite de sa tension de dissociation, est relativement peu stable à l'air libre.

La fixation de l'ammoniac sur le  $\beta$ -naphтол se produit en deux étapes à des pressions croissantes; en premier lieu, il se forme le demi-ammoniacate relativement stable (phénomène difficile à expliquer

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 770 (1927).

<sup>2)</sup> Ces chaleurs d'ammoniacation sont de l'ordre de celles déterminées pour l'ammoniacation des corps inorganiques. Pour le chlorure de lithium par exemple, la chaleur de mono-ammoniacation est de 12,4 Cal. et celle de tri-ammoniacation de 33,1 Cal.

par les théories actuellement admises pour la formation des ammoniacates), ensuite le mono-ammoniacate beaucoup moins stable, dans les conditions ordinaires, en raison de sa tension de dissociation élevée. La pression a été élevée-jusqu'à 2500 mm., sans qu'on ait pu enregistrer la formation d'un ammoniacate supérieur.

Les mono-ammoniacates des diphénoles se forment très facilement par suite de leur faible tension. En élevant la pression d'ammoniac, on obtient le di-ammoniacate, dont la tension croît de l'hydroquinone à la pyrocatechine mais, par suite de leur tension, ces di-ammoniacates se décomposent rapidement à l'air libre.

Les trois acides oxybenzoïques fixent une première molécule très rapidement. La fixation d'une seconde molécule s'effectue, pour les acides m- et p-oxy-benzoïques, à basse pression, tandis que l'acide salicylique la fixe à une pression d'environ 2 atm. à 20°. Cette dernière fixation est accompagnée d'une liquéfaction, comme celle observée pour le phénol; cette liquéfaction se produit déjà à 0°.

L'ammoniacation des deux mono-oxy-anthraquinones donne lieu à la formation de mono-ammoniacates colorés très stables.

L'alizarine, la quinizarine et l'hystazarine ne fixent qu'une molécule d'ammoniac jusqu'à une pression de 1300 mm. Ces produits, également très stables, possèdent une coloration caractéristique.

Les tensions de dissociation de tous ces ammoniacates, de même que celles du mono- et du tri-ammoniacate de l'o-nitrophénol, ont été mesurées et l'on en a déduit les chaleurs d'ammoniacation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université  
de Genève, Juillet 1928.

---

## Über die Hydrierung des Imidazol-Rings

von E. Waser und A. Gratsos.

(4. IX. 28.)

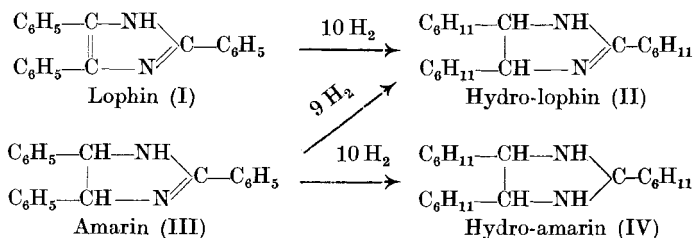
Es ist schon häufig versucht worden, das Imidazol selbst und auch seine Derivate direkt zu wasserstoffreicheren Verbindungen zu reduzieren. Alle solche Versuche haben bis jetzt, soweit uns bekannt ist, fehlgeschlagen, und zwar trotz mannigfacher Variation der Methoden und der Reduktionsmittel. Imidazolin- und Imidazolidinverbindungen waren bisher nur auf synthetischem Wege zugänglich.

Unsere Absicht, die uns zu erneuter Inangriffnahme des Problems der direkten Reduktion führte, war, den Eiweissbaustein Histidin zu hydrieren. Dies ist uns vorläufig noch nicht geglückt, aber wir haben uns, von diesem Misserfolg eher ermutigt, nicht davon abhalten lassen,

weitere Derivate des Imidazols und Imidazolins in unseren Untersuchungsbereich zu ziehen, um namentlich den Einfluss von Substituenten auf die Hydrierbarkeit des Kerns zu studieren.

Das Imidazol selbst, das 2,4,5-Trimethyl-imidazol und das Benzimidazol widerstanden bis jetzt allen Hydrierungsversuchen. Und der Erfolg war nicht besser, als auch das Lysidin, ein Derivat des Imidazolins, der Hydrierung unterworfen wurde. Alle diese Verbindungen blieben auch bei mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen von katalytisch erregtem Wasserstoff unangegriffen.

Dagegen gelang es uns recht leicht, die beiden stark mit negativen Substituenten beladenen Imidazol- und Imidazolin-derivate Lophin und Amarin teilweise und auch vollständig zu hydrieren, und wir hoffen, damit den Bann gebrochen zu haben, der bisher über diesem Gebiete lag.



Das Lophin zeigt gegen Reduktionsmittel eine sehr grosse Beständigkeit. Bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol<sup>1)</sup> bleibt es z. B. völlig unangegriffen und auch die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bei 300°<sup>2)</sup> liefert nur geringe Mengen von Benzoesäure.

Das Amarin ist weniger widerstandsfähig. Durch Natrium in siedendem Alkohol wird der Ring aufgespalten, ohne dass es glückt, das Tetrahydro-imidazol-derivat zu fassen. Man erhält unter Ammoniakabspaltung mit etwa 40% Ausbeute die Dibenzalverbindung des Stilbendiamins<sup>3)</sup>.

Wenn es uns gelungen ist, Lophin und Amarin zu hydrieren, so schreiben wir dies einerseits der angewandten katalytischen Hydrierungsmethode zu, die allerdings sehr sorgfältig gehandhabt werden muss und anfänglich viel Geduld erfordert. Andererseits ist die Hauptursache für den Erfolg wohl in der ausnahmsweise günstigen Konstitution der beiden Verbindungen zu suchen.

Das Lophin wird, wie wir annehmen, zum 2,4,5-Tri-cyclohexyl-4,5-dihydro-imidazol reduziert. Für diese Annahme sprechen die Wasserstoffzahl, die Analysen, die Abbaureaktionen und vor allem der Umstand, dass man dasselbe Produkt auch bei der Hydrierung des Amarins, dessen Konstitution feststeht, erhält.

<sup>1)</sup> H. Biltz und Krebs, A. **391**, 213 (1912).

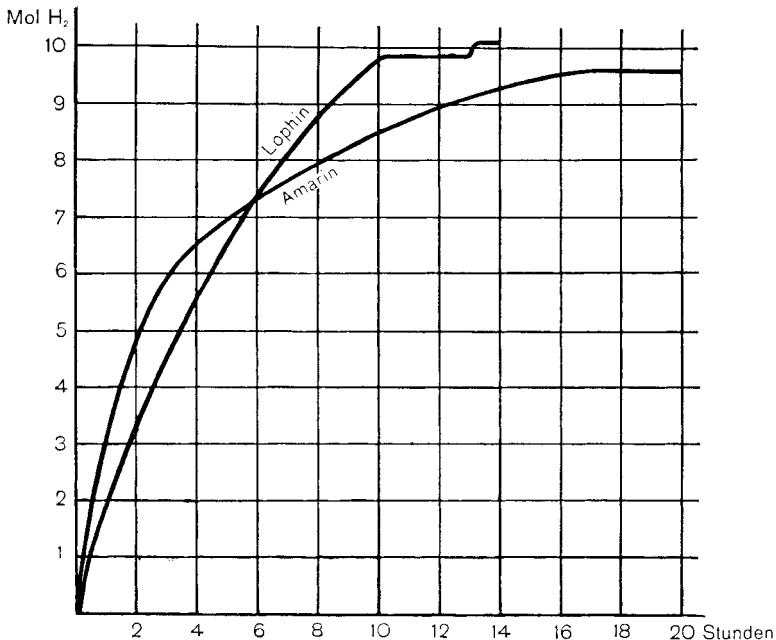
<sup>2)</sup> Japp, B. **15**, 2417 (1882).

<sup>3)</sup> O. Fischer, J. pr. [2] **77**, 126 (1908).



Bei der Hydrierung des Amarins entstehen nämlich durch Aufnahme von 9 bzw. 10 Molekeln Wasserstoff zwei Hydrierungsstufen nebeneinander und es trifft sich glücklich, dass man die beiden Produkte relativ leicht von einander trennen kann.

Es erscheint besonders interessant, dass die Wasserstoffaufnahme beim Lophin und Amarin verschieden verläuft, wie aus der beistehenden graphischen Darstellung deutlich hervorgeht:

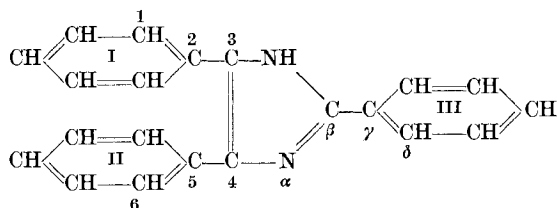


Die Lophinkurve weist bis nahe zu ihrem Ende (10 Mol. H<sub>2</sub>) den gleichen Krümmungsradius auf und verläuft zum Schluss horizontal. Auch durch mehrfaches Aktivieren gelingt es nicht, das Lophin mit einer elften Molekel Wasserstoff zu perhydrieren. Die Amarinkurve steigt bis zur Aufnahme von 9 Molekeln Wasserstoff sehr schnell; die weitere Aufnahme von Wasserstoff bis zur 10. Molekel geht bedeutend langsamer vor sich und es gelang uns in keinem Falle, sie in annehmbarer Frist und ohne allzu häufiges Aktivieren vollständig zu machen. Dieses eigentümliche Verhalten kann man vielleicht folgendermassen erklären:

In erster Linie ist festzustellen, dass der Imidazolring, trotzdem er ein System von konjugierten Doppelbindungen  $C=C-N=C$  enthält, als solcher eine noch grössere Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen aufweist, als etwa der Benzolkern. Besonders hervorzuheben ist der Widerstand, den er allen Reduktionsmitteln entgegensetzt.

Wir glauben, die Ursache in der Unangreifbarkeit des genannten konjugierten Systems suchen zu müssen. Denn während sich z. B. Lophin durch so energische Reduktionsmittel wie Jodwasserstoffsäure bei 300° nicht merklich verändern lässt, wird Amarin ohne weiteres schon von Natrium und Alkohol angegriffen und aufgespalten.

Untersucht man die Lophinformel



auf ihren Gehalt an konjugierten Systemen von Doppelbindungen, so findet man ausser dem System 3—4,  $\alpha$ — $\beta$  des Imidazolkerns noch die folgenden Möglichkeiten: Die Doppelbindung 3—4 kann in Konjugation treten mit einzelnen Doppelbindungen der Kerne I und II, z. B. im Sinne 1—2, 3—4, 5—6, oder mit diesen beiden Kernen als solchen.

Dadurch und auch durch die geringe Resistenz des Benzolkerns an sich gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff erklärt sich uns die relativ leicht vor sich gehende Überführung des Lophins in das entsprechende Imidazolinderivat. Ähnliche Überlegungen hat schon *Semmler*<sup>1)</sup> bei der Hydrierung des Stilbens angestellt. Die verbleibende endocyclische N=C-Bindung  $\alpha$ — $\beta$  ist für das von uns gewählte Reduktionsmittel anscheinend zu widerstandsfähig, denn es gelang uns unter keinen Umständen, die letzte, zur Perhydrierung des Lophins noch fehlende Wasserstoffmolekel anzulagern.

Beim Amarin liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier das konjugierte System C=C—N=C oder 3—4,  $\alpha$ — $\beta$  aufgehoben ist und an seiner Stelle ein weiteres System angenommen werden muss, das sich vom Imidazolkern in den Benzolkern III erstreckt, nämlich N=C—C=C oder  $\alpha$ — $\beta$ ,  $\gamma$ — $\delta$ . Dieses System tritt, wie namentlich aus der graphischen Darstellung der Wasserstoffaufnahme hervorgeht, bei der Hydrierung in Wettbewerb mit dem konjugierten System des Kernes III. Da dieses System bedeutend schneller abgesättigt wird, als das System  $\alpha$ — $\beta$ ,  $\gamma$ — $\delta$ , so resultiert nach einer von den Hydrierungsbedingungen abhängigen Zeit wieder die endocyclische N=C-Bindung, die, wie schon oben ausgeführt wurde, nur äusserst schwer oder gar nicht von katalytisch erregtem Wasserstoff aufgehoben wird. Es gelingt deswegen beim Amarin nur sehr schwer, die letzte fehlende Wasserstoffmolekel in das Imidazolgerüst einzulagern.

Unsere Anschauungen müssen selbstverständlich durch weitere Beobachtungen an ähnlich gebauten Verbindungen geprüft werden.

<sup>1)</sup> *Semmler*, B. **36**, 1033 (1903).

Die oben von uns angegebene Konstitutionsformel für das Hydro-lophin (II) erscheint uns trotzdem gesichert, und zwar auch aus folgenden Gründen:

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass bei der Hydrierung der Imidazol- und Imidazolin-Derivate eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet. Es wäre zwar denkbar, dass der Imidazolkern beim Lophin in der Weise hydriert wird, dass die beiden äussersten Kohlenstoffatome des konjugierten Systems gesättigt werden und dass sich dann die Doppelbindung im Hydro-lophin zwischen 4 und  $\alpha$  befindet. Bei der unvollständigen Hydrierung des Amarins ist dagegen eine Verschiebung der Doppelbindung von  $\alpha-\beta$  nach 4— $\alpha$  kaum denkbar, und weil dabei neben dem Perhydroprodukt das gleiche Hydro-lophin entsteht, wie aus dem Lophin, so kann dessen Konstitution als gesichert gelten.

Wir wollten es trotzdem nicht unterlassen, durch Abbau und sonstige Reaktionen weitere Anhaltspunkte für die Konstitution des Hydro-lophins zu erhalten. Dies ist uns nur indirekt gelungen, und zwar in dem Sinne, als wir feststellen konnten, dass die Molekel des Hydro-lophins keine C=C-Bindung mehr enthält<sup>1)</sup>.

Wenn eine C=C-Doppelbindung vorhanden wäre, so müsste man beim Ozonabbau zuerst ein Ozonid und daraus bei der Behandlung mit Wasser entweder eine Dicarbonylverbindung oder wahrscheinlicher Hexahydro-benzoesäure, bezw. den entsprechenden Aldehyd erhalten können. Es gelang uns in keinem Falle, ein normales Ozonid zu fassen und unter den Reaktionsprodukten fanden wir nur einmal Spuren von Hexahydro-benzoesäure.

Wie vorauszusehen, erwiesen sich die Hydroprodukte gegen Oxydationsmittel viel unbeständiger, als Lophin und Amarin. Chromsäure oxydiert bis zu Kohlendioxyd und Stickstoff. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure konnten wir ausser einigen Substitutionsprodukten, die im experimentellen Teil näher beschrieben werden, Adipinsäure erhalten, die durch Oxydation der Cyclohexanringe entstanden ist.

Das Hydro-lophin liefert, wie das Amarin eine echte Nitrosoverbindung, die in diesem Falle schön krystallisiert ist und bei der Behandlung mit Säuren das Hydro-lophin zurückgibt. Auch das Hydroamarin geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in ein Nitrosoderivat über, das die *Liebermann'sche* Reaktion zeigt und bei Einwirkung von Salzsäure und von Ammoniak sukzessive das Chlorhydrat und das freie Hydro-amarin zurückliefert. Wäre der Imidazolring bei der Hydrierung z. B. an der endocyclischen N=C-Bindung aufgespalten worden und wären somit primäre Aminogruppen in der Molekel vorhanden,

<sup>1)</sup> Die Möglichkeit ist immerhin nicht ganz ausgeschlossen, dass die nachfolgend beschriebenen Reaktionen durch sterische Hinderungen beeinflusst wurden.

so wäre die Regenerierung der beiden Basen aus den Reaktionsprodukten mit salpetriger Säure unmöglich.

Besonders eingehend, wenn auch noch nicht erschöpfend haben wir uns mit der Einwirkung von Brom auf das Lophin, das Amarin und ihre Hydrierungsprodukte befasst. Titriert man das 2,4,5-Tri-cyclohexyl-4,5-dihydro-imidazol mit Brom, so wird genau eine Molekel Brom aufgenommen. Das entstandene Additionsprodukt erwies sich aber als äusserst unbeständig, denn beim Versuche, es durch Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther rein darzustellen, erhielten wir das Bromhydrat der ursprünglichen Base. Versucht man, das Bromhydrat mit Brom zu titrieren, so wird kein Brom aufgenommen. Beim Zugeben von überschüssigem Brom zu beiden Verbindungen, zur freien Base, wie zum Bromhydrat, erhält man noch eine dritte bromhaltige Verbindung, die einem Perbromid-Bromhydrat mit drei Atomen Brom entspricht.

Dieses Perbromid-Bromhydrat ist eine sehr labile Verbindung. Einerseits spaltet es beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wieder eine Molekel Brom ab und geht in das Bromhydrat der Ausgangsbasis über. Andererseits tritt diese Spaltung schon in der Kälte ein, wenn man die Verbindung mit nicht besonders gereinigtem (ungesättigt reagierendem) Petroläther zusammenbringt. Auch in diesem Falle erhält man das Bromhydrat als Endprodukt.

Wir hofften, gleichartige Erscheinungen auch beim nicht hydrierten Amarin, das gleichfalls der Imidazolinreihe angehört, auffinden zu können. Aber das Amarin unterscheidet sich von unserem positiv substituierten Tri-cyclohexyl-imidazolin sehr wesentlich dadurch, dass es mit drei negativen Phenylresten beladen ist. Dies kommt auch im Verhalten des Amarins gegenüber Brom zum Ausdruck. Ist schon die Darstellung des Amarin-Perbromid-Bromhydrats schwieriger als beim Hydro-lophin, so ist sein Verhalten beim Erhitzen besonders merkwürdig. Setzt man es Temperaturen um 180° aus, so geht es unter Verlust von zwei Molekeln Bromwasserstoff sozusagen quantitativ in Lophin-bromhydrat über. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge verwandelt es sich schon in der Kälte mit fast theoretischer Ausbeute in Lophin. Es ist dies, soweit uns bekannt ist, die einzige, bei tiefer Temperatur sich abspielende Überführung von Amarin in Lophin.

Wir versuchten, durch ähnliche Behandlung des Hydro-lophin-Perbromid-Bromhydrates zum Tri-cyclohexyl-imidazol zu gelangen; die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge lieferte aber unter Abspaltung von einer Molekel Brom und einer Molekel Bromwasserstoff das Hydro-lophin zurück.

Auf Perhydro-amarin hat Brom keine Einwirkung; der Imidazolidinring erweist sich in diesem Falle als sehr beständig.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Lophin, die wir ebenfalls untersuchten, gelang es uns ebensowenig, wie *E. Fischer*, zu einem definierbaren Produkte zu kommen.

Obschon wir uns von der Konstitution dieser Bromkörper keine bestimmte Vorstellung machen wollen, glauben wir doch, aus ihren Eigenschaften denselben Schluss ziehen zu dürfen, wie oben, dass nämlich im Hydro-lophin keine C=C-Doppelbindung enthalten ist. Eine solche Bindung würde angelagertes Brom sicherlich bedeutend weniger leicht abgeben, als dies beim Perbromid des Hydro-lophins der Fall ist. Die N=C-Doppelbindung des Imidazolrings bleibt bei der Hydrierung des Lophins vollständig, bei der Hydrierung des Amarins teilweise bestehen.

Trotzdem wir zum vornherein annahmen, dass die physiologische Wirksamkeit der beiden neuen Hydroprodukte des Imidazols recht gering sein werde, unterliessen wir es doch nicht, sie daraufhin prüfen zu lassen. Wir verdanken dem Entgegenkommen der Firma *F. Hoffmann-La Roche* in Basel den folgenden Bericht ihres pharmakologischen Laboratoriums:

„Die Präparate<sup>1)</sup> konnten wegen ihrer geringen Löslichkeit nur in Suspension per os verabreicht werden. Die toxische Dosis des Tri-cyclohexyl-imidazolins ist 1g/kg für die Maus, diejenige des Tri-cyclohexyl-imidazolidins 0,25 g/kg. In Dosen von 0,3 resp. 0,4 g/kg wurden beide Präparate vom Kaninchen symptomlos vertragen. Am überlebenden Uterus zeigte keines der beiden Präparate eine Wirkung“.

## Experimenteller Teil.

### 1. Allgemeines.

Als Lösungsmittel für die Hydrierungsversuche wurde fast stets Eisessig verwendet, der für solche Zwecke allen übrigen Lösungsmitteln weit überlegen ist. Da indessen die gewöhnlichen Eisessigsorten des Handels, auch wenn sie mit besonderen Reinheitsbezeichnungen versehen sind, sich in der Regel als ungesättigt gegenüber Kaliumpermanganat erwiesen, entschlossen wir uns, für diese Hydrierungsversuche den gegen Chromsäure indifferenten Eisessig der Firma *E. Merck* in Darmstadt zu benützen, der auch zur Bestimmung der Jodzahl nach *Wijs* geeignet ist. Er veränderte sehr verdünnte Permanganatlösung auch nach längerem Stehen in keiner Weise.

Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff wurde in üblicher Weise durch 4—5 Waschflaschen geleitet, die der Reihe nach mit basischem Bleiacetat, Silbernitrat, angesäuertem Permanganat und Kalilauge (1 : 1) beschickt waren. Als Gasometer dienten enghalsige Messzylinder von 1 Liter oder graduierte Enghalsflaschen von 3—6 Liter Inhalt.

---

<sup>1)</sup> Es handelt sich um die entsprechenden Chlorhydrate.

Die Schüttelenten waren z. T. mit Asbestpapier und Widerstandsdraht umwickelt und konnten mit Hilfe des elektrischen Stromes und eines vorgeschalteten Widerstandes leicht auf jede beliebige Temperatur erwärmt werden. Ein eingeschliffenes, in die Hydrierungsflüssigkeit eintauchendes Thermometer ermöglichte die Kontrolle der Temperatur.

Das als Katalysator verwendete Platinschwarz wurde nach der bewährten Methode von *Willstätter* und *Waldschmid-Leitz*<sup>1)</sup> in stets gleicher Weise hergestellt und unter Wasser aufbewahrt, wie dies von dem einen von uns schon früher vorgeschlagen wurde<sup>2)</sup>.

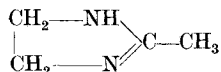
### 2. Hydrierungsversuche mit Histidin<sup>3)</sup>.

Leider verliefen die Versuche, Histidin zum Imidazolidin-Derivat zu hydrieren, trotz aller Anstrengungen bisher durchaus resultatlos. Weder das freie Histidin, noch sein Monochlorhydrat liessen sich hydrieren, ob nun als Lösungsmittel Wasser oder Eisessig verwendet wurde. Auch in alkalischer Lösung zeigte sich nicht die geringste Wasserstoffabsorption und die Versuche verliefen ebenso resultatlos nach Vergrößerung der Katalysatormenge, wie nach Erhöhung der Temperatur bis gegen den Siedepunkt der Lösungsmittel.

Da es wenig wahrscheinlich ist, mit kolloidem Platin oder mit Palladium in irgend einer Form bessere Erfolge zu erzielen, beabsichtigen wir, weitere Hydrierungsversuche mit dem von *R. Adams* empfohlenen und in schönen Versuchsreihen erprobten Platinoxyd-Katalysator anzustellen.

### 3. Hydrierungsversuche mit Lysidin.

Nach dem negativen Ergebnis dieser Versuche hofften wir, durch Hydrierung von Imidazolinverbindungen, wie sie durch synthetische Reaktionen gewonnen werden können, zu perhydrierten Imidazolkörpern (Imidazolidinen) vordringen zu können. Als einfachste solche Verbindung wählten wir das Lysidin (Äthenyl-äthylen-diamin),



das sich bekanntlich trotz der ausserordentlichen Leichtlöslichkeit seines harnsauren Salzes nicht in die Gichttherapie einführen liess.

Es wurde in Form seines Bitartrates sowohl in wässriger, wie in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur, wie auch in der Nähe des Siedepunktes der Lösungsmittel zu hydrieren versucht, doch zeigte sich auch in diesem Falle nicht die leiseste Andeutung von Wasserstoffaufnahme. Auch mehrfaches Aktivieren des Katalysators durch

<sup>1)</sup> *R. Willstätter* und *E. Waldschmid-Leitz*, B. **54**, 113 (1921).

<sup>2)</sup> *E. W.*, Helv. **6**, 200 (1923).

<sup>3)</sup> Die Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.* in Basel stellte uns in liberalster Weise 10 g Histidin zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Schütteln mit Luft, das sonst in verzweifelten Fällen als letzte Zuflucht gilt, versagte hier, wie in den vorher und auch in einigen der nachher geschilderten Fällen vollständig.

#### 4. Benz-imidazol, Trimethyl-imidazol und Imidazol.

Auch das Benz-imidazol, das nach den Angaben von *Pauly* und *Gundermann*<sup>1)</sup> aus Phenylen-diamin und hochprozentiger Ameisensäure hergestellt und durch vielfaches Umkrystallisieren chemisch rein erhalten wurde, widerstand hartnäckig allen bisherigen Hydrierungsversuchen.

Nicht besser endeten die Versuche, das nach den Angaben von *Diels* und *Stephan*<sup>2)</sup> und von *v. Pechmann*<sup>3)</sup> aus Diacetyl gut erhaltliche und leicht zu reinigende 2,4,5-Trimethyl-imidazol zu hydrieren.

Auch das Imidazol selbst erwies sich bisher als durchaus unangreifbar für katalytisch erregten Wasserstoff. Es sei hier eingeflochten, dass wir den Grundkörper der ganzen Reihe nach einem verbesserten Verfahren mit ausgezeichneter Ausbeute erhalten konnten. Die Imidazol-dicarbonensäure ist durch Umsetzung von Dinitro-weinsäure mit Formaldehyd und überschüssigem Ammoniak leicht zugänglich<sup>4)</sup>. Die beiden Carboxylgruppen wurden bisher durch trockene Vakuumdestillation abgespalten und man erhielt das Imidazol mit rund 50% der theoretischen Ausbeute<sup>5)</sup>.

Die Decarboxylierung kann hier, wie in ähnlichen Fällen<sup>6)</sup> bedeutend erleichtert werden, wenn man sie bei Gegenwart von Wärmeüberträgern vornimmt. Wir verwendeten in diesem Falle in etwa fünf-fachem Überschusse Anthracen, das bis auf etwa 300° erhitzt und nach dem Erkalten und Pulverisieren der Schmelze mit Wasser ausgekocht wurde. Die nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung erhaltene bräunliche Masse wurde aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert, sie ergab reinstes Imidazol mit etwa 80% Ausbeute.

#### 5. Hydrierung von Lophin.

Das Lophin wurde in der Regel auf dem gewöhnlichen Wege aus Benzaldehyd und Ammoniak über Hydrobenzamid und Amarin nach der Vorschrift von *Pinner*<sup>7)</sup> hergestellt. Es zeigte den Schmelzpunkt 275°. Nach diesem Verfahren wird das Amarin, bezw. das Hydrobenzamid durch starkes Erhitzen auf über 360° in Lophin verwandelt, das mit einer Ausbeute von etwa 40% der Theorie entsteht. Wir geben

<sup>1)</sup> *H. Pauly* und *K. Gundermann*, B. **41**, 4011 (1908).

<sup>2)</sup> *O. Diels* und *E. Stephan*, B. **40**, 4337 (1907).

<sup>3)</sup> *H. v. Pechmann*, B. **21**, 1411 (1888).

<sup>4)</sup> *Maquenne*, Ann. chim. [6] **24**, 528 (1891).

<sup>5)</sup> *G. Dedichen*, B. **39**, 1835 (1906); *H. Pauly* und *K. Gundermann*, B. **41**, 4010 (1908).

<sup>6)</sup> S. z. B. *E. Waser*, Helv. **8**, 758 (1925).

<sup>7)</sup> *Pinner*, B. **35**, 4140 (1902).

weiter unten, bei der Beschreibung der Bromeinwirkung auf Amarin, eine neue Methode an, mit der es gelingt, Amarin mit bedeutend grösserer Ausbeute zu Lophin zu oxydieren. Das Lophin wurde, bevor es zur Hydrierung verwendet wurde, sehr sorgfältig durch 2—3-maliges Umkrystallisieren aus Pyridin, dem meist eine Krystallisation aus Alkohol folgte, gereinigt. Je sorgfältiger diese Reinigung vorgenommen wird, um so kürzer ist die Hydrierungsdauer.

Bezüglich der Hydrierungsdauer seien hier einige Bemerkungen angebracht. Ein erster Versuch, der mit 1,0 g Lophin in Eisessiglösung angesetzt wurde, erforderte bis zum völligen Stillstand der Wasserstoffaufnahme volle 11 Arbeitstage (zu 10 St.). Wir machten die Erfahrung, dass bei Wiederverwendung von Platinschwarz, das schon zu einer derartigen Hydrierung gedient hatte, aber nicht vollständig ausgewaschen war, sondern noch Spuren des Hydro-lophins enthielt, die Dauer der Hydrierung ganz beträchtlich abgekürzt wurde. Ein späterer Versuch mit 1,0 g war z. B. schon nach 14 Stunden beendet. Damit werden Beobachtungen bestätigt, die der eine von uns<sup>1)</sup> schon bei Gelegenheit der Hydrierung von Tyrosin gemacht, aber nicht veröffentlicht hatte.

Wir gingen in der Folge stets so vor, dass dem zu hydrierenden Material (Lophin oder Amarin) jeweils eine Spur (wenige mg) fertig hydrierten Produktes gewissermassen als Koferment zugesetzt wurde. Während die Hydrierung von 12 g Lophin ursprünglich 32 Arbeitstage in Anspruch nahm, konnte die Dauer der Hydrierung durch Impfung mit Hydro-lophin auf 12 Tage herabgesetzt werden; die Hydrierung von 23 g Lophin nahm nur 19, die von 21 g nur noch 17 Tage in Anspruch. Es wäre uns sehr wertvoll, zu erfahren, ob andere Forscher ähnliche Erfahrungen gesammelt haben.

Eine weitere Abkürzung der Hydrierungsdauer wurde durch öfteres Aktivieren des Katalysators durch 5 Minuten langes Schütteln mit Luft erzielt.

Von den vielen Hydrierungsversuchen mit Lophin sei nur einer etwas näher beschrieben. 1,028 g reinstes Lophin wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur unter ganz geringem Überdruck (etwa 50 cm Wassersäule) mit 0,758 g Platinschwarz geschüttelt<sup>2)</sup>. Bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme nach 14 Stunden wurde dreimal aktiviert, wobei jedesmal 10 cm<sup>3</sup> Wasserstoff durch den Katalysator aufgebraucht wurden, wie durch einen Blindversuch festgestellt wurde. Insgesamt wurden 812 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (0°; 760 mm) aufgenommen. Zieht man von diesem Volumen 30 cm<sup>3</sup> für dreimaliges Aktivieren ab, so zeigt sich, dass das

<sup>1)</sup> S. z. B. E. Waser und E. Brauchli, *Helv.* **6**, 199 (1923); **7**, 740 (1924).

<sup>2)</sup> Gewöhnlich wurde allerdings viel weniger Katalysator, etwa bis zu 10% des zu hydrierenden Materials verwendet.



Lophin 782 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (0°; 760 mm) verbrauchte. Für die Aufnahme von 9 Mol. H<sub>2</sub> berechnen sich 699,8 cm<sup>3</sup>, für 10 Mol. H<sub>2</sub> dagegen 777,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>.

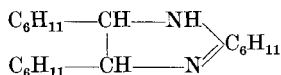
Die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes erfolgte anfänglich durch Abfiltrieren vom Platin, Nachwaschen mit wenig Eisessig und Eindampfen der Filtrate im Vakuum. Als Rückstand blieb ein schwach gelbliches Öl, das nach längerem Stehen spontan zu prachtvoll ausgebildeten, rhombischen Krystallen erstarrte. Man kann die Krystallisation beschleunigen, wenn man das Produkt mit Wasser oder einfacher mit Ligroin anreibt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 80—90°) erreicht es den Smp. 162—163° (korr.). Es handelt sich um das Acetat des Hydrolophins, das beim mehrstündigen Verweilen im Vakuum bei 100—120° sämtliche Essigsäure verliert und in die freie Base übergeht:

0,4451 g Subst. im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 120° getrocknet, verloren 0,072 g an Gewicht. Dies entspricht 16,18%, während sich für 1 Mol. Essigsäure ein Gewichtsverlust von 15,95 % berechnet.

Die Elementaranalyse des Acetats ergab, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, stets schwankende Werte, die hier übergangen werden können.

Späterhin wurde die Eisessiglösung unter starker Kühlung mit Kalilauge alkalisch gemacht, die amorph ausfallende Base abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und bis zur Erreichung des konstanten Schmelzpunktes dreimal aus Aceton umkrystallisiert.

*2,4,5-Tri-cyclohexyl-4,5-dihydro-imidazol (Hydro-lophin).*



Die Base krystallisiert am besten aus Aceton in prachtvoll ausgebildeten, glasglänzenden, farblosen Prismen vom Smp. 211—213° (korr.). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff; ziemlich leicht löslich in Aceton und Ligroin (Sdp. 80—90°); äusserst schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser. Sie ist ohne Zersetzung destillierbar und reagiert in alkoholischer Lösung stark alkalisch auf Lackmus. Wir haben versucht, die Base durch Zugabe von Bromwasser zu ihrer auf 70° erwärmten alkoholisch-alkalischen Lösung zum Leuchten zu bringen, konnten aber nicht die geringste Lichtentwicklung beobachten, während Lophin unter gleichen Bedingungen sehr stark leuchtet.

	6,011 mg Subst. gaben	10,294 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(22,59°, 726 mm)
	6,771 mg Subst. gaben	11,405 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(19,05°, 728 mm)
	7,724 mg Subst. gaben	7,988 mg HO <sub>2</sub>	
	8,342 mg Subst. gaben	8,566 mg HO <sub>2</sub>	
	11,445 mg Subst. gaben	0,918 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(19°, 728 mm)
C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 79,67	H 11,47	N 8,86%
	Gef. „ 79,60; 79,83	„ 11,57; 11,49	„ 8,80%

Chlorhydrat. Man löst die Base in Alkohol und versetzt in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat in farblosen Nadeln aus. Smp. 268—270°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung ist durch Wasser nicht fällbar.

0,3534 g Subst. gaben beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 0,0072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> · HCl · 0,5 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O · 2,45 Gef. 2,04%.

Die Halogenbestimmung verläuft insofern etwas komplizierter, als beim Ansäuern der wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit Salpetersäure zuerst das schwer lösliche Nitrat der Base ausfällt. Nach Zusatz von Silbernitrat wird der Niederschlag zur Entfernung des Nitrats gründlich mit Alkohol ausgekocht und nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser zur Wägung gebracht.

0,3838 g Subst. gaben 0,1578 g AgCl

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> · HCl Ber. Cl 10,17 Gef. Cl 10,05%.

Bromhydrat. Herstellung und Löslichkeitsverhältnisse dieses ebenfalls sehr schön krystallisierenden Salzes sind dieselben, wie beim Chlorhydrat. Der Smp. liegt bei 290—292°.

Chloroplatinat. Die freie Base wird in heisser alkoholischer Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, worauf beim Erkalten das Chloroplatinat in gelbroten Blättchen ausfällt. Smp. 251—252°.

0,1232 g Subst. gaben, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0119 g H<sub>2</sub>O.

0,1212 g Subst. gaben 0,0204 g Pt.

(C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 9,40 Pt 16,93%

Gef. „ 9,66 „ 16,83%

0,1101 g wasserfreie Subst. gaben 0,0202 g Pt

(C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> Ber. Pt 18,72 Gef. 18,35%.

Pikrat und Pikrolonat der Base krystallisieren nicht besonders gut. Zur Charakterisierung der Base eignet sich bedeutend besser das Styphnat. Eine heisse Lösung der freien Base in Alkohol wurde mit einer verdünnten alkoholisch-wässrigen Lösung von Styphninsäure versetzt. Das Styphnat krystallisiert beim Erkalten in schönen gelben Nadeln vom Smp. 201—202° aus.

6,513 mg Subst. gaben 0,726 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 716 mm)

5,039 mg Subst. gaben 0,566 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 719 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 12,48%

Gef. „ 12,41; 12,60%.

#### Nitroso-2,4,5-tri-cyclohexyl-4,5-dihydro-imidazol.

Die Nitrosoverbindung der Base wurde nach den Angaben von Borodin<sup>1)</sup> so hergestellt, dass eine mit wenig Eisessig angesäuerte alkoholische Lösung der Base bei Wasserbadtemperatur mit einer konzentrierten wässrigen Natriumnitritlösung versetzt wurde. Es fand lebhaft Gasentwicklung statt. Das gelb gefärbte Produkt wird mit Wasser

<sup>1)</sup> Borodin, B. 8, 933 (1875).

verdünnt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen eingedampft. Nach dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol erhält man weisse Nadeln vom Smp. 175° (u. Zers.). Zur Analyse wurde das Produkt über Phosphorpentoxyd getrocknet:

0,2210 g Subst., bei 110° zur Konstanz getrocknet, gaben 0,0110 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,96 Gef. H<sub>2</sub>O 4,98%.

8,101 mg wasserfreie Subst. gaben 0,876 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 723 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 12,17 Gef. N 12,07%.

Durch halbstündiges Erhitzen der Nitroverbindung mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade wird sie zersetzt und man erhält das Chlorhydrat des Hydro-lophins zurück. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt dieses Chlorhydrats sind identisch mit demjenigen des Chlorhydrats der ursprünglichen Base.

#### *Einwirkung von Chromsäure auf Hydro-lophin.*

Die Oxydation des Hydro-lophins führten wir nach den Angaben von *E. Fischer* und *H. Troschke*<sup>1)</sup> so durch, dass wir 4 g Hydro-lophinacetat in 35 cm<sup>3</sup> Eisessig lösten und in kleinen Portionen 16 g Chromsäure zusetzten. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, erwärmten wir vorsichtig bis etwa 60°, worauf lebhaftere Gasentwicklung und Temperaturerhöhung bis 103° einsetzte. Nach dem Erkalten wurde neutralisiert und fünfmal mit Äther extrahiert.

Der Rückstand der ätherischen Lösung erwies sich nach seinem Smp., 185—187°, als das Amid der Hexahydro-benzoessäure. Ausbeute an Amid 0,3 g. Bei weniger vorsichtigem Arbeiten wird das Hydro-lophin vollständig zerstört.

8,863 mg Subst. gaben 0,855 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 734 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON Ber. N 11,02 Gef. N 10,95%.

#### *Einwirkung von Salpetersäure auf Hydro-lophin.*

14 g Hydro-lophinacetat wurden mit 150 cm<sup>3</sup> Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 in einem Rundkolben mit eingeschlifftem Kühlrohr zur Reaktion gebracht. In der Kälte blieb das Gemisch unverändert; beim Erwärmen auf 80° trat dagegen sehr lebhaftere Gasentwicklung auf. Das Gemisch siedete von selbst während 6 Minuten weiter und die Temperatur stieg bis 125°. Nach dem Nachlassen der Reaktion wurde noch eine Stunde weiter erhitzt.

Die beim Erkalten sich bildenden zwei Schichten, von denen die obere rot gefärbt war, wurden getrennt aufgearbeitet.

Die wässrige, untere Schicht wurde mit Wasser verdünnt, zweimal mit Chloroform ausgezogen und im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein gelblicher, krystallinischer Rückstand, der sauer

<sup>1)</sup> *E. Fischer* und *H. Troschke*, B. **13**, 708 (1880). Diese Autoren erhielten bei der Oxydation von Lophin Benzamid neben Dibenzamid.

reagierte und keinen Stickstoff enthielt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wies er den Smp. der Adipinsäure 148—150° auf, der auch nach Mischen mit käuflicher Adipinsäure keine Depression aufwies. Ausbeute ca. 2 g.

7,878 mg Subst. gaben 8,129 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (15,87°, 726 mm) und 4,794 mg H <sub>2</sub> O	
7,50 mg Subst. gaben 7,582 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (14,91°, 731 mm) und 4,688 mg H <sub>2</sub> O	
7,83 mg Subst. gaben 8,006 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (16,25°, 731 mm) und 4,734 mg H <sub>2</sub> O	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ber. C 49,29	H 6,90%
Gef. „ 49,47; 49,01; 49,28	„ 6,81; 6,99; 6,77%.

Die rote, obere Schicht wurde mit den Chloroformauszügen der unteren Schicht vereinigt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Es hinterblieb ein rotes Öl, das beim Stehen teilweise krystallinisch erstarrte. Es wurde in seiner Gesamtheit in absolutem Alkohol aufgenommen und mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Nach einigen Tagen krystallisierte ein Teil des Öles in feinen, gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Äther den Smp. 249,5—251° aufwiesen. Ausbeute 0,5 g.

Nach dem Ergebnis der Elementaranalysen ergibt sich die Anwesenheit von zwei Nitrogruppen. Da die Verbindung mit Nitrit und Schwefelsäure keine Farbreaktion zeigt, ist anzunehmen, dass beide Nitrogruppen tertiär an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 des Imidazolringes gebunden sind. Weitere Untersuchungen konnten an diesem interessanten Körper aus Materialmangel nicht angestellt werden.

7,21 mg Subst. gaben 9,436 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (19,47°, 731 mm) und 5,084 mg H <sub>2</sub> O		
7,484 mg Subst. gaben 9,778 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (17,97°, 729 mm) und 5,471 mg H <sub>2</sub> O		
6,579 mg Subst. gaben 8,658 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (20,55°, 725 mm) und 5,015 mg H <sub>2</sub> O		
8,65 mg Subst. gaben 1,05 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 723 mm)		
5,595 mg Subst. gaben 0,695 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 720 mm)		
5,407 mg Subst. gaben 0,671 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 719 mm)		
C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ber. C 62,02	H 8,43	N 13,79%
Gef. „ 62,17; 62,32; 61,68	„ 7,89; 8,18; 8,53	„ 13,57; 13,90; 13,87%

Das Hauptprodukt der Reaktion, das rote Öl, konnte trotz aller Bemühungen nicht krystallinisch erhalten werden; beim Versuche, es zu destillieren, zersetzte es sich. Höchst wahrscheinlich liegt ein Gemisch primärer und sekundärer Nitrokörper vor, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Cyclohexankerne entstanden sind.

#### *Einwirkung von Ozon auf Hydro-lophin.*

In einem ersten Versuch wurden 5 g Hydro-lophin in Chloroform gelöst und während 15 Stunden bei Zimmertemperatur ozonisiert. Das Reaktionsprodukt war gelb gefärbt, es verhielt sich durchaus nicht wie ein Ozonid, denn nach dem Zugeben von Wasser trat nicht die geringste Reaktion ein. Das Chloroform wurde auf dem Wasserbad verdampft und das als gelbes, esterartig riechendes Öl hinterbleibende Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen.

Die ätherische Lösung wurde der Reihe nach mit verdünnter Soda-  
lösung, verdünnter Salzsäure und mit konzentrierter Bisulfitlösung  
ausgeschüttelt. Die Bisulfitlösung und die verdünnte Salzsäure nahmen  
nichts auf, die Sodalösung enthielt sehr wenig Hexahydro-benzoesäure,  
die sich durch ihren tiefen Schmelzpunkt und den intensiven Geruch  
ihres Esters leicht nachweisen liess.

Das Hauptprodukt der Ozoneinwirkung, das schon erwähnte gelbe,  
esterartig riechende Öl wurde nach dem Eindampfen der ätherischen  
Lösung unverändert zurückgewonnen. Es liess nach einigem Stehen  
eine kleine Menge weisser Krystalle ausfallen, die, nach dem Umkrystalli-  
sieren aus wenig heissem Alkohol, sich als farblose Nadeln vom Smp.  
192,5—193,5° präsentierten.

Unsere Vermutung, dass in dieser Substanz das noch nicht bekannte  
Di-hexahydro-benzamid  $C_6H_{11}-CO-NH-CO-C_6H_{11}$  vorliegt, können  
wir leider nicht zur Gewissheit verdichten. Eine Mikrobestimmung  
nach *Rast* ergab für das Molekulargewicht einen Wert von 300, statt  
berechnet 237.

6,795 mg Subst. gelöst in 0,12941 g Kampher gaben eine Depression von 7° (Mol.-Depression  
für Kampher 40°).

Aus den Elementaranalysen ergibt sich eine Bruttoformel  $C_{12}H_{19}O_2N$   
oder  $C_{12}H_{21}O_2N$  statt  $C_{14}H_{23}O_2N$ :

7,284 mg Subst. gaben	10,46 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (14,55°, 722 mm)	und	6,364 mg H <sub>2</sub> O
6,391 mg Subst. gaben	9,252 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (12,95°, 722 mm)	und	5,579 mg H <sub>2</sub> O
7,310 mg Subst. gaben	10,576 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (14,10°, 722 mm)	und	6,275 mg H <sub>2</sub> O
8,503 mg Subst. gaben	0,510 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 722 mm)		
7,506 mg Subst. gaben	0,451 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 725 mm)		

$C_{14}H_{23}O_2N$ Ber.	C 70,83	H 9,77	N 5,91%
Gef. „	68,86; 69,89; 69,15	„ 9,78; 9,77; 9,61	„ 6,73; 6,77%

Wir versuchten, das vermeintliche Amid durch langes Kochen  
mit alkoholischer Salzsäure zu verseifen und es entstand auch in der Tat  
der Geruch nach Hexahydro-benzoe-ester, aber die zur Verfügung  
stehenden Mengen waren viel zu gering, um gut definierte Abbauprodukte  
fassen zu können. Wir versuchten ferner, das Di-hexahydro-  
benzamid synthetisch darzustellen, aber die Hydrierung von Dibenz-  
amid lieferte ein sauerstoff-ärmeres Produkt, das sich mit dieser Ver-  
bindung nicht vergleichen liess, und über das wir später berichten werden.

Ein zweiter Ozonisierungsversuch (4 g Hydro-lophin in Chloro-  
formlösung 15 Stunden ozonisiert) lieferte ebenfalls kein ozonidartiges  
Reaktionsprodukt, wohl aber nochmals eine Verbindung, über deren  
Konstitution wir noch im Unklaren sind. Die Aufarbeitung der ozoni-  
sierten Chloroformlösung wurde so vorgenommen, dass das Chloro-  
form (ohne Wasserzusatz) direkt auf dem Wasserbad im Vakuum  
abgedampft wurde. Es hinterblieb ein von Krystallen durchsetztes,  
gelbes Öl. Die Krystalle wurden abfiltriert, mit einem Gemisch von  
Alkohol und Äther nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Es ergaben sich weisse Blättchen vom Smp. 266,5—267°, die weder in Salzsäure, noch in Natronlauge löslich waren und sich auch sonst als völlig indifferent erwiesen. Das in der Verbindung nachgewiesene Sauerstoffatom konnte weder mit Carbonylreagentien, noch durch Veresterung zur Reaktion gebracht werden, noch liess es sich durch Reduktionsmittel aufrichten. Die Elementaranalysen ergaben eine Bruttoformel  $C_{21}H_{34}N_2O$ , und wir vermuten in dieser Verbindung ein äusserst stabiles Oxyd.

6,274 mg Subst. gaben 10,009  $cm^3$   $CO_2$  (17,40°, 731 mm) und 5,746 mg  $H_2O$   
 6,804 mg Subst. gaben 11,069  $cm^3$   $CO_2$  (19,74°, 725 mm) und 6,342 mg  $H_2O$   
 9,280 mg Subst. gaben 0,708  $cm^3$   $N_2$  (19°, 729 mm)  
 10 785 mg Subst. gaben 0,815  $cm^3$   $N_2$  (21°, 724 mm)

$C_{21}H_{34}ON_2$	Ber. C 76,30	H 10,38	N 8,48%
	Gef. „ 76,50; 76,54	„ 10,25; 10,43	„ 8,55; 8,36%

Auch bei diesem Versuch blieb als Hauptprodukt wohl das nämliche, gelbe, esterartig riechende Öl, das erst nach langem Stehen noch eine kleine Menge der soeben geschilderten Verbindung neben grösseren Mengen unveränderten Ausgangsmaterials krystallinisch ausfallen liess. Beim Versuche, dieses Öl durch Destillation im Vakuum zu fraktionieren, wurden ausserdem sehr geringe Mengen von freier Hexahydro-benzoesäure und vermutlich von Hexahydro-benzoesäure-amid erhalten, die aber nicht zur Bestimmung des Schmelzpunktes ausreichten. Die Hauptmenge des Öles zeigte auch bei Erhöhung der Badtemperatur auf über 300° keine Neigung, sich zu verflüchtigen.

#### *Einwirkung von Brom auf Hydro-lophin.*

0,50 g Hydro-lophin, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, wurden in der Kälte mit einer Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung von bekanntem Gehalt titriert. Nach Aufnahme von 14,03  $cm^3$  der Bromlösung blieb die Bromfarbe stehen; für die Addition von 1 Mol. Brom berechnen sich 14,21  $cm^3$ . Nach dem Eindampfen des Tetrachlorkohlenstoffs hinterblieb eine gelbliche Masse, die ohne besondere Vorsicht aus Chloroform + Äther umkrystallisiert wurde. Sie zeigte den Smp. 287° und erwies sich nach Aussehen, Eigenschaften und Mischschmelzpunkt (287°) als Hydro-lophin-bromhydrat.

Lässt man auf Hydro-lophin in Tetrachlorkohlenstofflösung in der Kälte einen grossen Überschuss (3 Mole) von Brom einwirken, so fallen nach kurzem Stehen sehr schöne, orangefarbige Krystalle aus, die man unter Verwendung tiefsiedender Lösungsmittel ohne Zersetzung reinigen kann. Ihr Schmelzpunkt liegt, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther scharf bei 162°. Die Analyse ergab einen Gehalt von 3 Atomen Brom:

0,1535 g Subst. gaben 0,1562 g AgBr.		
$C_{21}H_{37}N_2Br_3$	Ber. Br 43,04	Gef. Br 43,30%.

Hydro-lophin-bromhydrat erwies sich, in Chloroform gelöst und mit Bromlösung titriert, als vollständig gesättigt; die Bromfarbe blieb schon nach Zufügen des ersten Tropfens bestehen.

Lässt man auf dasselbe Bromhydrat einen grossen Überschuss (3 Mole) von Brom einwirken, so kann man mit leichter Mühe dasselbe Produkt vom Smp. 162° isolieren, wie es oben beschrieben wurde. Der Mischschmelzpunkt mit dem Einwirkungsprodukt von überschüssigem Brom auf freies Hydro-lophin zeigte keine Depression und wir werden so zu der Annahme gedrängt, dass es sich hier um das Bromhydrat des Hydro-lophin-perbromides handelt.

Die äusserst labile Bindungsweise des Broms wird auch durch folgendes gekennzeichnet: Versetzt man das Perbromid-Bromhydrat mit Petroläther, der nicht besonders von ungesättigten Verbindungen befreit wurde, so verschwindet die Orangefarbe momentan und es fällt das durch den Mischschmelzpunkt leicht charakterisierbare Hydro-lophin-bromhydrat aus.

Auch beim Erwärmen wird das Brom sehr leicht wieder abgegeben. Die Zersetzung beginnt etwas über 70° und wird beim allmählichen Erhitzen auf 220° vollständig. Es resultiert wieder das Hydro-lophin-bromhydrat, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther bei 287° schmilzt und denselben Mischschmelzpunkt aufweist. Durch Behandlung mit Kalilauge wurde aus diesem Bromhydrat wieder das freie Hydro-lophin gewonnen und durch den Mischschmelzpunkt mit reiner Base identifiziert.

Auch das Perbromid-Bromhydrat liefert beim kurzen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad das Hydro-lophin zurück, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 209° (unkorr.) aufweist, der auch nach dem Vermischen mit reinem Hydro-lophin keine Senkung zeigt.

#### *Einwirkung von Brom auf Lophin.*

Soweit wir die Literatur zu überblicken vermögen, waren *E. Fischer* und *H. Troschke*<sup>1)</sup> die einzigen, welche die Einwirkung von Brom auf Lophin, wenn auch nur summarisch untersuchten. Sie erhielten ein Produkt, das zufolge der Analyse 6 Atome Brom enthielt, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur einen grossen Teil des Broms wieder abgab. Beim Lösen des Produktes in Alkohol und Zugabe von wässriger Kalilauge fiel ein weisser, bromhaltiger Körper aus, der sich aus heissem Alkohol in Form feiner, weisser Nadeln erhalten liess. Obschon diese beiden Autoren keine nähere Beschreibung der Verbindung geben, vermuten wir in ihr das Lophin-bromhydrat. Wir wiederholten die Versuche mit folgendem Resultat:

---

<sup>1)</sup> *E. Fischer* und *H. Troschke*, B. 13, 710 (1880).

0,5—1 g Lophin wurden in 50—100 cm<sup>3</sup> Chloroform suspendiert und mit Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt. Ist die Konzentration der letzteren zu hoch, so erhält man als Endprodukt der Reaktion stets ein Öl, das nur schwierig zur Krystallisation zu bringen ist. Wählt man eine Konzentration des Broms von etwa 4%, so geht das Lophin nach Zusatz von etwa 4 Mol. Brom in Lösung. Die Lösung bleibt ungefähr 24 Stunden klar, und lässt dann ein schweres, rotes Öl ausfallen, das nach dem Abgiessen des Lösungsmittels, Versetzen mit Ligroin und Kratzen erstarrt. Der Schmelzpunkt des festen, bromhaltigen Produkts liegt bei ungefähr 78°; er ist wegen der grossen Zersetzlichkeit nicht genauer bestimmbar.

Liegt die Bromkonzentration unter 2%, so erhält man unter gleichen Umständen direkt das Lophin-bromhydrat, dessen Smp. und Mischschmelzpunkt mit demjenigen des eigens aus Lophin hergestellten Bromhydrats (147° unkor.) übereinstimmt.

Es gelang uns also nicht, aus dem Lophin ein gut charakterisiertes Brom- Additions- oder -Substitutionsprodukt zu erhalten. Viel eindeutiger verlief die bisher noch nie untersuchte

#### *Einwirkung von Brom auf Amarin.*

0,5—1 g Amarin wurden, in ca. 50 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, mit dem Dreifachen der für 1 Mol. Brom berechneten Menge titrierter Bromlösung versetzt. Beim freiwilligen Abdunsten des Lösungsmittels fielen sehr schöne, dunkelrote Prismen aus, die bei 122° unter Zersetzung schmolzen. Man kann die Krystallisation dadurch beschleunigen, dass man zu der Reaktionslösung noch soviel Tetrachlorkohlenstoff zusetzt, bis eben Trübung eintritt. Der Bromkörper fällt dann nach einigen Stunden krystallinisch aus. Der angegebene Schmelzpunkt blieb auch nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther unverändert. Die Brombestimmung ergab analog wie beim entsprechenden Derivat des Hydro-lophins einen Gehalt von 3 Atomen Brom:

0,1910 g Subst. gaben 0,1989 g AgBr.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> Ber. Br 44,57 Gef. Br 44,32%.

Obschon wir dieser Verbindung eine ähnliche, perbromidartige Konstitution, wie der analogen des Hydro-lophins, zuschreiben, verläuft doch die Bromabspaltung nicht durchwegs in der gleichen Weise, wie dort. Löst man das Amarin-Perbromid-Bromhydrat in Chloroform und versetzt mit nicht besonders gereinigtem Petroläther, so entfärbt es sich sofort und es fällt das Amarin-bromhydrat (Smp. 264° unkor.) aus, das sich mit dem eigens aus Amarin hergestellten und aus Alkohol umkrystallisierten Bromhydrat (Smp. 263—264°) als identisch erwies.

Bei langsamem Erhitzen auf höhere Temperaturen (ca. 220°) spaltete dagegen das Amarin-Perbromid-Bromhydrat nicht wie die analoge Verbindung des Hydro-lophins 1 Mol. Brom, sondern 2 Mole



Bromwasserstoff ab. Es entstand in fast theoretischer Ausbeute das Lophin-bromhydrat, aus dem sich mit Kalilauge das freie Lophin vom Smp. 272° (unkorr.) gewinnen liess.

Durch Erwärmen des Perbromid-Bromhydrates mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir in ausgezeichnete Ausbeute das Lophin direkt, und zwar bei Temperaturen, die kaum höher lagen, als dem Siedepunkt des Alkohols entspricht. 2 g rohes Amarin-Perbromid, wie man es aus der Chloroformlösung durch Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten kann, wurden mit etwa 50 cm<sup>3</sup> einer 10-proz. alkoholischen Kalilauge einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, bis die intensiv rote Farbe einem schwachen Gelb gewichen war. Die Lösung wurde mit ungefähr der gleichen Menge Wasser versetzt, bis nichts mehr ausfiel; das Lophin wurde durch Waschen mit Alkohol und Wasser und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Smp. 274°. Rohausbeute 86% der Theorie (0,95 g).

### 6. Hydrierung von Amarin.

Das zur Hydrierung verwendete Amarin wurde zum Teil aus Hydrobenzamid hergestellt, zum Teil von der Firma *Kahlbaum* bezogen. Auf jeden Fall wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und wies dann den Smp. 130° (unkorr.) der wasserfreien Base auf. Die Hydrierung nahmen wir in genau derselben Weise, wie sie oben für das Lophin beschrieben ist, vor.

Der Unterschied, der bei der Hydrierung der beiden Verbindungen Lophin und Amarin recht deutlich zu Tage tritt, besteht einmal darin, dass Amarin durchschnittlich mehr Zeit benötigt, bis es soviel Wasserstoff aufgenommen hat, dass auch der Imidazolkern anreduziert ist. Vor allem aber fällt auf, dass von einem gewissen Punkte an, der etwa zwischen der Aufnahme von 9,6—9,78 Wasserstoffmolekeln liegt, die weitere Wasserstoffaufnahme so langsam wird, dass sie praktisch gleich Null gesetzt werden kann. Dieser Punkt wird bei Anwendung von 1 g Amarin nach etwa 20—22 Stunden erreicht. Die Wasserstoffaufnahme beträgt von da ab auch bei täglichem Aktivieren nicht mehr als höchstens einige cm<sup>3</sup> im Tag.

Auch beim Amarin konnten wir die Dauer der Hydrierung durch Zugabe von Spuren fertig hydrierten Materials sehr wesentlich abkürzen. Während anfänglich für die Hydrierung von 12 g Amarin 25 Arbeitstage benötigt wurden, gelang es uns später, 35 g Amarin in 32 Tagen zur Aufnahme von 9,72 Mol. Wasserstoff zu bewegen.

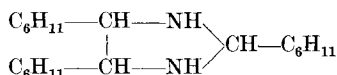
Die vom Platinschwarz abfiltrierte Eisessiglösung wird unter guter Kühlung mit Kalilauge alkalisch gemacht. Das Hydrierungsprodukt fällt stets ölig aus, erstarrt aber nach kurzem Stehen. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und trocknet. Nach dem Trocknen wird nochmals mit alkoholischer Kalilauge aufgenommen und mit Wasser wieder ausgefällt. Schon der unscharfe Smp. (150—180°)

deutet darauf hin, dass ein Gemisch vorliegt, das sich aber recht leicht in seine Komponenten trennen lässt.

Nimmt man nämlich die trockene Substanz in viel heissem Aceton auf und filtriert, so fallen schon in der Wärme Krystalle aus, die einen wesentlich schärferen Smp. zwischen 160—171° aufweisen. Wenn man diese Krystalle sechsmal aus Aceton und zweimal aus Ligroin umkrystallisiert, so steigt der Smp. auf 171—172° und bleibt hier unverändert stehen. Die in den Mutterlaugen enthaltenen Anteile kann man nach dem Eindampfen durch fraktionierte Krystallisation weiter reinigen, bzw. zerlegen. Die Titration mit Bromlösung erlaubt die Bestimmung des Mengenverhältnisses der beiden Komponenten.

Die Aceton-Mutterlauge von der ersten Krystallfraktion liefert beim Einengen Krystalle, die zuerst bei 205—208°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton aber scharf bei 209° (unkorr.) schmelzen. Dieser Smp. entspricht demjenigen des Hydro-lophins und ein Gemisch der beiden Substanzen zeigt denn auch keine Schmelzpunktsdepression. Das aus Amarin gewonnene Hydro-lophin wurde im weiteren auch in Form des Chlorhydrats und des Chloroplatinats mit den aus eigentlichem Hydro-lophin hergestellten Derivaten verglichen, wobei sich keinerlei Unterschiede oder Schmelzpunkts-Depressionen bemerkbar machten.

*2,4,5-Tri-cyclohexyl-imidazolidin (Hydro-amarin).*



Die freie Base krystallisiert am besten aus Aceton in feinen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die scharf bei 171—172° (korr.) schmelzen. Sie ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich. In Aceton ist sie bei Siedehitze ziemlich leicht löslich, fällt aber schon bei geringer Abkühlung wieder aus. In Ligroin ist die Löslichkeit nicht beträchtlich; in Äther und in Wasser ist die Base unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigt stark alkalische Reaktion. Die Base erweist sich als vollkommen gesättigt gegen Permanganat und Brom. Es gelang uns ebensowenig, wie beim Hydro-lophin, das Hydro-amarin durch Oxydation seiner warmen alkoholisch-alkalischen Lösung mit gesättigtem Bromwasser zum Leuchten zu bringen.

6,480 mg Subst.	gaben	10,973 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(22,59°, 727 mm)		
7,075 mg Subst.	gaben	12,029 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(22,42°, 726,5 mm)		
7,250 mg Subst.	gaben	7,886 mg H <sub>2</sub> O			
12,470 mg Subst.	gaben	13,160 mg H <sub>2</sub> O			
C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 79,16	H 12,03	N 8,80%	
	Gef. „	78,82;	79,15	„ 12,17; 11,81	„ — %

Monochlorhydrat. Man versetzt die alkoholische Lösung der freien Base in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure. Das Chlorhydrat fällt beim Erkalten in Form seidenglänzender, farbloser Nadelchen

aus, die bei 292° zu sintern beginnen, bei 302° unter Zersetzung schmelzen und sich als krystallwasserfrei erweisen.

0,3266 g Subst. gaben 0,1334 g AgCl

0,3734 g Subst. gaben 0,1523 g AgCl

$C_{21}H_{39}N_2Cl$  Ber. Cl 10,00%

Gef. „ 10,10; 10,09%.

Bromhydrat. Das Salz besitzt fast genau dieselben Eigenschaften, wie das Monochlorhydrat, sein Smp. liegt bei 296° unter Zersetzung.

Monoacetat. Dieses Salz kann aus der Hydrierungsflüssigkeit beim Einengen gewonnen werden. Sein Smp. liegt bei 152—153°.

6,5696 mg Subst. gaben 10,133 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,78°, 729 mm)

6,3309 mg Subst. gaben 9,728 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (18,72°, 728 mm)

10,30 mg Subst. gaben 0,676 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 730 mm)

9,948 mg Subst. gaben 0,662 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 730 mm)

$C_{21}H_{38}N_2 \cdot CH_3COOH$  Ber. C 72,94 H 11,19 N 7,41%

Gef. „ 72,96; 72,99 „ — „ 7,37; 7,50%

Chloroplatinat. Versetzt man die siedende alkoholische Lösung der Base mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt das Doppelsalz beim Erkalten in glänzenden, gelben Nadeln aus, die scharf bei 216,5—217° schmelzen. Das Chloroplatinat verliert beim Trocknen bei 110° 4 Molekel Krystallwasser.

0,5146 g Subst. gaben 0,034 g H<sub>2</sub>O

$(C_{21}H_{38}N_2)_2PtCl_6 \cdot 4 H_2O$  Ber. H<sub>2</sub>O 6,44 Gef. H<sub>2</sub>O 6,61%

0,3430 g wasserfreie Subst. gaben 0,0641 g Pt

$(C_{21}H_{38}N_2)_2PtCl_6$  Ber. Pt 18,65 Gef. 18,69%.

Styphnat. Krystallisiert aus wässrigem Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Smp. 168,5—169,5°.

Nitrosoverbindung. Lässt man eine Natriumnitrit-Lösung auf die angesäuerte alkoholische Lösung des Hydro-amarins einwirken, so färbt sich die Lösung gelb und beim Zusatz von Wasser fällt ein gelbes Öl aus. Es ist in Äther leicht löslich und gibt positive *Liebermann'sche* Reaktion. Behandelt man mit Salzsäure und hierauf mit Ammoniak, so erhält man das Chlorhydrat, bzw. die ursprüngliche Base zurück.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.**

**III. Darstellung zweier Dimethyl-hexylen-aldehyde**

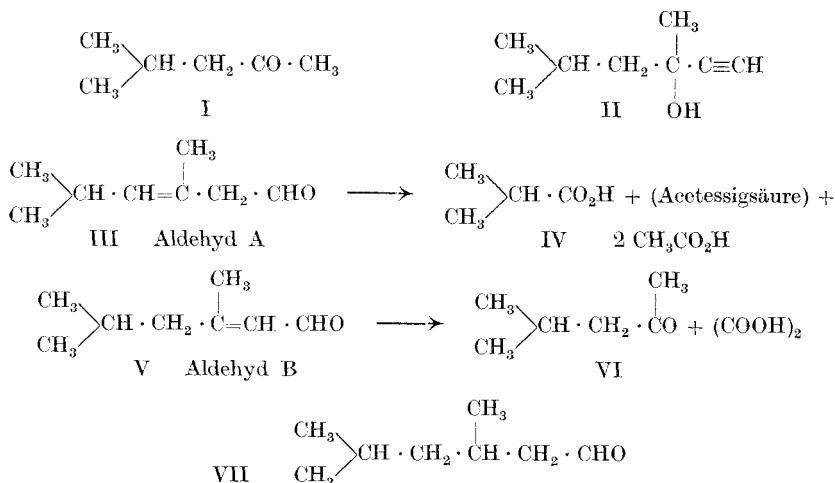
von **H. Rupe, A. Wirz und P. Lotter.**

(5. IX. 28.)

In der letzten, zweiten, Abhandlung<sup>1)</sup> über die Bildung von ungesättigten Aldehyden aus Acetylen-carbinolen konnte an dem Beispiele eines aliphatischen Körpers gezeigt werden, wie hier wenigstens zwei Aldehyde entstanden, weil die Doppelbindung zwei verschiedene Lagen zur Aldehydgruppe einnehmen kann.

Ganz ähnlich liegen die Dinge bei der Entstehung eines anderen Aldehydes aus einem aliphatischen Acetylen-carbinol, nämlich aus dem Isobutyl-methyl-äthynyl-carbinol (II).

Wir gingen aus von dem leicht zugänglichen Isobutyl-methylketon (I) und stellten daraus in guter Ausbeute das Acetylen-carbinol (II) dar, dieses lieferte beim Erhitzen mit Ameisensäure von 70%, ein Gemisch von zwei Aldehyden in einer Ausbeute von 60 bis 70% vom angewendeten Carbinol. Der eine der beiden Aldehyde (B) entsteht bloss in sehr geringer Ausbeute, er gibt eine Bisulfitverbindung, während der zweite (A) der in viel grösserer Menge sich bildet, nicht mit Bisulfit reagiert. Durch oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat gelang es, die Konstitution der beiden Körper zu ermitteln. Der die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bildende Aldehyd A (III) lieferte dabei Essigsäure und Isobuttersäure (IV), während aus Aldehyd B (V) Isobutyl-methylketon (VI) entstand.



<sup>1)</sup> Helv. 11, 656 (1928).

Der erste Aldehyd, A, ist demnach 2,4-Dimethyl-hexen-3-al-6 (Dimethyl- $\beta,\gamma$ -hexylen-aldehyd), während Aldehyd B 2,4-Dimethyl-hexen-4-al-6 ist ( $\beta$ -Methyl- $\beta$ -isobutyl-acrolein).

Das Gemisch der Aldehyde gab, wie vorausszusehen, bei der katalytischen Reduktion nur einen gesättigten Aldehyd, den 2,4-Dimethyl-hexyl-aldehyd (VII). Indessen ist die Reduktion hier nicht ganz einfach vor sich gegangen, da der neue Körper in einem Intervall von ca. 25° überdestillierte, wobei die einzelnen Fraktionen wechselnde Mengen desselben Semicarbazones lieferten. Offenbar wurde diesmal bei der Hydrierung auch die Aldehydgruppe etwas angegriffen unter Bildung eines Alkoholes.

#### *Isobutyl-methyl-keton.*

Mesityloxyd, welches nach dem D. R. P. 229678 dargestellt worden war (2 kg Aceton lieferten ca. 1100 g Mesityloxyd vom Sdp. 127—130°), konnte leicht und rasch mit Wasserstoff und Nickel zum Methyl-isobutyl-keton hydriert werden. Da *Ipatiew*<sup>1)</sup> angibt, die Hydrierung des Mesityloxydes unter hohem Druck bei 145° verlaufe sehr langsam, so dass sich erst nach 4 Tagen ein Gleichgewicht einstelle zwischen Isobutyl-methyl-keton und dem daraus entstandenen sekundären Alkohol, so möchten wir unser Verfahren hier mitteilen.

600 g Mesityloxyd werden mit 900 g Wasser und 100 g Nickelkatalysator bei Raumtemperatur und ohne Druckerhöhung geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt anfangs so rasch, dass in der ersten Stunde ca. 14—17 Liter absorbiert werden. Wenn die Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs abnimmt, erwärmt man auf 45°. Schon bevor die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist, ist die Hydrierung beendet, man erkennt dies an der rasch abfallenden Absorption. Man destilliert das Keton mit Wasserdampf über, sättigt das Destillat mit Kochsalz und hebt das Öl ab. Zur Entfernung kleiner Mengen unveränderten Mesityloxyds und durch weitere Reduktion gebildeten Methyl-isobutyl-carbinols wird das Rohprodukt zuerst mit eiskalter, verdünnter Kaliumpermanganatlösung geschüttelt und dann mit *Beckmann'scher* Lösung. Nach dem gründlichen Auswaschen mit Soda und Wasser und dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat destilliert das reine Keton von 115—117° über. Ausbeute: 90% der Theorie.

#### *Isobutyl-methyl-äthinyl-carbinol.*

Man löst 250 g des Ketones in 300 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und fügt dazu nach und nach unter Rühren und Kühlung mit laufendem Wasser 125 g fein gemahlene Natriumamid<sup>2)</sup>, dann wird noch unter Verschluss mit einem Natronkalkrohr 3—4 Stunden gerührt. Zur Entfernung des Ammoniaks wird kurze Zeit evakuiert, sodann auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur während  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde gereinigtes Acetylen unter einem Druck von 60—70 cm Quecksilbersäule unter Schütteln eingeleitet. Man lässt dann über Nacht unter 10—20 cm

<sup>1)</sup> B. 45, 3220 (1912).

<sup>2)</sup> Das Mahlen des Natriumamids geschieht in einer kleinen Kugelmühle unter Zusatz von etwas trockenem Benzol oder Paraffinöl.

Quecksilberdruck stehen und leitet am folgenden Tage nochmals kurze Zeit Acetylen gas ein. Nach 4-stündigem Stehen wird auf Eis gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht und das Reaktionsprodukt gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wird das rohe Acetylen-carbinol zur Entfernung von unverändertem Keton mit einem Drittel seines Gewichtes an Bisulfidlösung 12 Stunden lang geschüttelt; das abgetrennte, mit Wasser und Soda gewaschene Öl wird nach dem Trocknen unter einem Druck von 80 mm destilliert. In einer Ausbeute von 80 bis 90% der Theorie geht es bei 85—87° als farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit über.

0,2038 g Subst. gaben 0,5667 g CO<sub>2</sub> und 0,2038 g H<sub>2</sub>O

0,1792 g Subst. gaben 0,4983 g CO<sub>2</sub> und 0,1800 g H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	Ber. C 76,12	H 11,19%
	Gef. „ 75,85; 75,85	„ 11,19; 11,24% <sup>1)</sup>

Silberverbindung: 2,63 g des Acetylen-carbinols, gelöst in Alkohol, vermischte man mit einer Lösung von 3,5 g Silbernitrat in verdünntem Ammoniak und fügte so lange tropfenweise Wasser dazu, bis der Alkohol 50-proz. war. Nach 14 Tagen wurde die allmählich ausgefallene Silberverbindung abfiltriert. Ausbeute: 2,67 g. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man zu einer Gehaltsbestimmung des Acetylen-alkoholes dessen Silberverbindung nicht benutzen kann. Besser eignet sich dazu die Umsetzung des evtl. noch in Spuren vorhandenen Ketones mit Semicarbazid. Deswegen wurden 10,06 g Acetylen-carbinol in alkoholisch-wässriger Lösung mit 9 g Semicarbazid-chlorhydrat und 12 g Kaliumacetat längere Zeit stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel kein fester Körper aus, deshalb wurde das Acetylen-carbinol durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben, nachdem vorher die Essigsäure mit Bicarbonat neutralisiert worden war. Zurückerhalten wurden 9,8 g Acetylen-alkohol, eine kleine Menge eines festen Rückstandes bestand vermutlich nur aus Hydrazodicarbonamid, so dass das Carbinol als vollkommen frei von Keton angenommen werden konnte.

#### *Umlagerung des Isobutyl-methyl-äthinyl-carbinols zu ungesättigten Aldehyden.*

50 g Acetylen-carbinol und 400 g Ameisensäure von 70% (erhalten durch Vermischen von 5 Teilen technischer 86-proz. Ameisensäure mit 1 Teil Wasser)<sup>2)</sup> werden am Rückflusskühler erhitzt. Sobald die Ameisensäure zu sieden beginnt, entfernt man den Brenner, weil jetzt eine

<sup>1)</sup> Die Kohlenstoff-Wasserstoffanalysen in dieser Arbeit verdanken wir Erl. R. Pinczuk.

<sup>2)</sup> Es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen diese verdünntere Ameisensäure bessere Ausbeuten gibt, als die technische, 86-proz.

lebhaft, spontane Reaktion einsetzt, die 5—10 Minuten unter kräftigem Aufkochen andauert. Ist sie vorüber, so kocht man noch 40—60 Minuten, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Soda und destilliert die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck bei 80 mm geht zuerst bis 92° ein Vorlauf über, etwa 15—20% vom angewandten Carbinol, der zum grössten Teil aus unverändertem Acetylen-carbinol besteht — dann folgt die Aldehydfraktion von 92—112°, die 60—70% des angewandten Carbinols ausmacht. In der Hauptfraktion sind wenigstens 2, möglicherweise sogar 3 Aldehyde enthalten. Wir schüttelten 1 Gewichtsteil des Gemisches mit 3 Teilen Natriumbisulfitlösung während 1—2 Stunden, die entstandene Bisulfitverbindung wurde abgesogen und durch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol und Äther gereinigt. Der im Filtrat vorhandene Aldehyd, der nicht mit Bisulfit reagiert hatte, Aldehyd A, wurde mit Äther ausgeschüttelt, den Äther wusch man mit Wasser und Sodalösung und trocknete über geglühtem Magnesiumsulfat. Bei der Destillation unter 80 mm gieng der Aldehyd, 2,4-Dimethyl-hexen-3-aldehyd-6, Formel III, von 94—96° über. Schwach gelblich gefärbte, angenehm pfefferminz- und Mesityloxyd-artig riechende Flüssigkeit.

0,1858 g Subst. gaben 0,5195 g CO<sub>2</sub> und 0,1844 g H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,12 H 11,19%

Gef. „ 76,25 „ 11,11%

Semicarbazon: Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon bildet weisse Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 178—179° zeigen.

0,1480 g Subst. gaben 0,3190 g CO<sub>2</sub> und 0,1258 g H<sub>2</sub>O

0,1642 g Subst. gaben 33,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 732 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 58,96 H 9,36 N 22,95%

Gef. „ 58,80 „ 9,51 „ 23,19%

Das Oxim wurde erhalten durch einstündiges Erwärmen von 5 Teilen Aldehyd mit 3,5 Teilen Hydroxylamin-chlorhydrat und 30 Teilen Pyridin auf Wasserbadtemperatur. Sdp. unter 80 mm Druck: 143—145°. Das Oxim erstarrt allmählich zu hübschen, kleinen, flächenreichen, durchsichtigen Krystallen vom Smp. 53—54°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Zur Darstellung des zweiten Aldehydes, welcher mit Natriumbisulfit eine Verbindung gibt, wurde die feste Bisulfitverbindung mit der Bisulfitlösung des Filtrates vereinigt, aus welchem der erste Aldehyd mit Äther ausgeschüttelt worden war. Man macht mit Sodalösung alkalisch, erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade und extrahiert mit Äther, trocknet über Magnesiumsulfat und verjagt das Lösungsmittel. Der zweite Aldehyd, den wir in der Folge der Einfachheit halber mit Aldehyd B bezeichnen, 2,4-Dimethyl-hexen-4-aldehyd-6 ( $\beta$ -Methyl- $\beta$ -isobutyl-acrolein), Formel V, destilliert unter 80 mm Druck von 102—112°. Er bildet ein fast farbloses Öl von sehr starkem, angenehmem Geruch, der an Cumarin und gewisse Kleearten erinnert. Wie die meisten dieser Aldehyde polymerisiert er sich beim Stehen sehr

rasch, doch können diese Verbindungen alle durch Zugabe einer kleinen Menge von Hydrochinon vollkommen stabilisiert werden.

0,2070 g Subst. gaben 0,5775 g CO<sub>2</sub> und 0,2072 g H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,12 H 11,19%

Gef. „ 76,09 „ 11,20%

Auch die Bisulfitverbindung selbst dieses Aldehydes ist nicht lange haltbar. Beim Stehenlassen an der Luft zersetzt sie sich nach einiger Zeit zu einer schmierigen Masse. Der Aldehyd A, der keine Bisulfitverbindung gibt, bildet etwa  $\frac{4}{5}$ , Aldehyd B  $\frac{1}{5}$  des bei der Umlagerung des Acetylen-carbinols erhaltenen Gemisches. Von dem rohen bei der Umlagerung erhaltenen Aldehyde, Mischung von A und B, wurde auf die übliche Weise ein Semicarbazon dargestellt, welches zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert wurde und weisse Nadeln bildete. Beim Erhitzen beginnt es schon bei 169° zu sintern und ist erst bei 174° geschmolzen.

0,1530 g Subst. gaben 31,00 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 726 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 22,94 Gef. N 22,86%

Schon an diesem Verhalten des Semicarbazones, ferner aus dem unscharfen Siedepunktes des Aldehyds, konnte festgestellt werden, dass der Aldehyd nicht einheitlich ist. Durch mehrfach wiederholte fraktionierte Krystallisationen des rohen Semicarbazones gelang es tatsächlich, 2 Semicarbazone abzusondern, von welchen das eine ungefähr bei 147° schmolz, das andere aber scharf bei 178—179°. Das Semicarbazon des Aldehydes B (mit der Doppelbindung in der  $\alpha, \beta$ -Stellung) schmilzt nicht scharf, sondern besteht wahrscheinlich aus zwei Körpern, von denen der eine ungefähr bei 125°, der andere bei ca. 147° schmilzt, deren Abtrennung aber bisher nicht gelang. Bekanntlich sind beim Citral, das ja auch eine Doppelbindung in der  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Aldehydgruppe besitzt, 2 Isomere vorhanden (Citral a und b) welche sich durch die verschieden schmelzenden Semicarbazone trennen lassen, ihre Isomerie beruht auf einer cis- und einer trans-Form. Ganz ebenso liegen die Dinge auch bei unserem B-Aldehyde. Diese Aldehyde geben sehr deutlich die Reaktionen von *Angeli-Rimini* und mit fuchsin-schwefliger Säure.

#### *Feststellung der Konstitution der beiden Aldehyde.*

Wir konnten hier, wie schon mehrfach wieder die Erfahrung machen, dass zum oxydativen Abbau dieser Aldehyde Kaliumpermanganat bessere Resultate liefert als Ozon.

Aldehyd A: 10 g Aldehyd wurden in 100 cm<sup>3</sup> Sodalösung suspendiert und unter guter Kühlung durch hineingeworfene Eisstücke portionenweise mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Wenn die Farbe des Permanganates sich nicht mehr veränderte (Tüpfelprobe) wurde unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, vom Braunstein abfiltriert, der letztere gut ausgewaschen,



das Filtrat mit Phosphorsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Äther wurde mit einer langen Kolonne abdestilliert und der Rückstand ebenfalls an einer Kolonne fraktioniert. Zuerst ging reichlich Essigsäure über, dann zwischen 150—160° eine stark riechende Fettsäure, 20 g Aldehyd lieferten 4 g von dieser Fraktion. Die Säure war reine Isobuttersäure. Sie wurde mit Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt und dieses in absolutem Äther unter Eiskühlung mit einer Lösung von p-Toluidin in Äther vermischt. Nach einiger Zeit wurde mit Eiswasser zersetzt und mehrere Male mit 1-proz. Salzsäure durchgewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten schöne, lange Krystallnadeln eines p-Toluidides vom Smp. 108—109°. Genau denselben Smp. besass ein aus chemisch reiner Isobuttersäure hergestelltes p-Toluidid, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Es sei noch bemerkt, dass wir beim Behandeln des Aldehydes in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Ozon ebenfalls Isobuttersäure erhielten, nur in schlechterer Ausbeute.

Aldehyd B: Die Oxydation dieses Aldehydes führten wir in genau derselben Weise durch. Nach ihrer Beendigung liessen sich in der Lösung Öltröpfchen beobachten, so dass das Oxydationsgemisch zunächst mit Wasserdampf destilliert wurde.

a) *Destillat*: Es wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther gründlich extrahiert. Wir erhielten 1,7 g einer farblosen, ketonartig riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 115—120°, die Substanz lieferte glatt ein Semicarbazon vom Smp. 131°. Für das Semicarbazon des Isobutylmethylketones sind in der Literatur verschiedene Schmelzpunkte<sup>1)</sup> angegeben, welche von 131° bis 136° reichen. Wir fanden stets den Smp. 132—133°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Oxydationsproduktes ergab keine Depression, d. h. einen Smp. von 131,5—132,5°, so dass das Produkt der Oxydation zweifellos Methylisobutylketon ist.

b) *Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf*: Die vom Braunstein abfiltrierte alkalische Lösung wurde eingedunstet, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers mit einem Fraktionieraufsatz hinterblieb ein stark nach Essigsäure riechender Rückstand, aus welchem beim Stehen allmählich glänzende, prismatische Stäbchen auskrystallisierten. Sie wurden durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und dann durch Sublimation gereinigt, sie zeigten den Smp. 88—89°. Wegen der geringen Menge, die uns von dieser Säure zur Verfügung stand, war es uns nicht möglich, ihre Konstitution zu ermitteln.

<sup>1)</sup> *Dilthey*, B. **34**, 2123 (1901), Smp. 129—131°; von *Fr. Schlotterbeck*, B. **40**, 483 (1907) bestätigt; *V. Grignard*, C. **1903**, I. 225, Smp. 132—133°; *M. Guerbet*, C. **1909**, II. 684, Smp. 135—136° etc.

*Reduktion der Aldehyde.*

Da vorauszusehen war, dass beide Aldehyde dasselbe Reduktionsprodukt geben würden, wurde das direkt bei der Umlagerung des Acetylen-carbinols erhaltene Gemisch hydriert. 25 g des Aldehydgemisches wurden mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 g Nickelkatalysator geschüttelt, in 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden wurden 95% der berechneten Wasserstoffmenge aufgenommen. Obgleich die Reduktion jetzt noch nicht stillstand, so wurde sie doch abgebrochen, um eine Reduktion der Aldehydgruppe möglichst zu verhindern. Das Hydrierungsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation unter 80 mm Druck erhielten wir bis 91° einen Vorlauf von 6,1 g. Von 92—95° folgte die Hauptfraktion, 10 g, und von 95—115° ein Nachlauf. Alle 3 Fraktionen wurden mit Semicarbazid-chlorhydrat versetzt und gaben das gleiche Semicarbazon, Fraktion I ergab ein Semicarbazon in einer Menge von 68% der Theorie, Fraktion II von 97% und Fraktion III von 22%. Das Semicarbazon, aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, lieferte perlmutterglänzende, kleine Blättchen vom Smp. 121—122°.

	0,1506 g Subst. gaben	0,3227 g CO <sub>2</sub>	und	0,1407 g H <sub>2</sub> O
	0,2317 g Subst. gaben	0,4964 g CO <sub>2</sub>	und	0,2133 g H <sub>2</sub> O
	0,0794 g Subst. gaben	15,45 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(13°; 741 mm)	
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 58,32	H 10,34	N 22,69%	
	Gef. „ 58,44;	58,43	„ 10,45; 10,30	„ 22,63%

Aus dem Semicarbazon wurde der Aldehyd, Formel VII, in ganz reinem Zustande dargestellt. Sdp. 80 mm: 93—94°. Farbloses Öl von angenehmem Geruche, der an Cumarin, Pfefferminz und Zimtöl erinnert.

	0,1792 g Subst. gaben	0,4918 g CO <sub>2</sub>	und	0,1988 g H <sub>2</sub> O
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	Ber. C 74,92	H 12,59%		
	Gef. „ 74,85	„ 12,41%		

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:**

*Livres reçus par la Rédaction:*

Kunstseide, von Dr. O. Faust, zweite und dritte erweiterte Auflage, Dresder und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1928. Geh. M. 7.50, geb. M. 9.—

**Liste bibliographique**  
des travaux de chimie faits en Suisse  
1928.

---

**Mars.**

64. *Aeschlimann (Fritz)*. Untersuchungen über Phosphorsäure-Ester. Diss. Bern (Prof. Zetzsche).
65. *Baur (Emil)*. Notiz über die Elektrolyse wasserfreier Ameisensäure. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **11**, 372.
66. *Baur (Emil)*. Berichtigung zu der Mitteilung von V. Sihvonen: Über die Natur der Desensibilisierung. Zürich. — *Z. Photogr.* **25**, 263.
67. *Berthoud (A.) et Berger (W.)*. Cinétique de l'iode sur le nitrite de potassium à la lumière et dans l'obscurité. Neuchâtel. Laboratoires de ch. physique et de ch. inorg. de l'Univ. — *Helv.* **11**, 354.
68. *Berthoud (A.) et Berger (W.)*. Sur une nouvelle réaction induite. Oxydation du nitrite de potassium par l'iode, induite par le thiosulfate de sodium. Neuchâtel. Laboratoires de ch. phys. et de ch. inorg. de l'Univ. — *Helv.* **11**, 364.
69. *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. — *J. chim. phys.* **25**, 163.
70. *Bloch (Br.) und Karrer (P.)*. Chemische und biologische Untersuchungen über die Primelidiosynkrasie. Zürich. — *Vierteljahrsh. naturforsch. Ges. in Zürich.* **72**, Beibl. **13**, 1.
71. *Boegler (Edith)*. Einfluss der Wasserstoffionkonzentration auf Brechung und Viscosität des Blutserums und seiner Eiweissfraktionen. Diss. Basel (Prof. Metzner).
72. *Briner (E.)*. L'eau régale stabilisée et ses propriétés. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, **36**, 79.
73. *Buerki (Friedrich)*. Über die Rotationsdispersion der Weinsäure. Basel. Physikal. chem. Anstalt der Univ. — *Helv.* **11**, 369.
74. *Buffat (Albert)*. Sur quelques réactions entre solides comprimés. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
75. *Casparis (P.) und Michel (Ida)*. Über das Ammosesinol aus dem Ammoniakgummiharz. Basel. Pharmaceut. Inst. der Univ. — *Pharm. Acta Helv.* **3**, 25, 41.
76. *Dinner (Hans)*. Über Trisazofarbstoffe der Benzolichtblaugruppe. Qualitativ-spektroskopische Untersuchung des Einflusses der Sulfogruppe, sowie anderer Substituenten auf die Farbe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
77. *Duparc (L.), Wenger (P.) et Urfer (Ch.)*. Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — *Helv.* **11**, 337.
78. *Ebel (Friedrich) und Bretscher (Egon)*. Über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **11**, 281.
79. *Elser (E.)*. Untersuchung und Beurteilung des Bienenwachses. Bern-Liebefeld. Milchwirtschaftl. Anstalt. — *Technik und Industrie*, **1928**, 32, 40.
80. *Erlenmeyer (Hans)*. Beobachtungen über die Abhängigkeit elektro-chemischer Vorgänge vom Druck. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **11**, 348.
81. *Farine (Albert)*. Contribution à l'étude des dérivés du diamino-diphénylméthane. Thèse. Neuchâtel (Prof. Rivier).
82. *Fehlmann (Max)*. Recherches sur la chlordécaline et ses dérivés et sur la chloruration de la naphthaline dissoute. Thèse. Genève (Dr. Ferrero).

83. *Fellenberg (Th. v.)*. Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Zur Geochemie des Jods. Der atmosphilische Charakter des Jods. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Bioch. Z. **193**, 384.
84. *Fichter (Fr.)* und *Gutzwiller (Ernst)*. Über elektrochemisch dargestellte Perphosphate. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **11**, 323.
85. *Gehrckens (Karl August)*. Über substituierte Vulpinsäuren und Oxalesterkondensationen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
86. *Gigon (Alfred)* und *Boulenaz (René)*. Blutzusammensetzung und Blutgerinnung. Basel. Med. Univ.-Poliklinik. — Bioch. Z. **194**, 83.
87. *Goddard (Archibald Edwin)* and *Yarsley (Victor Emmanuel)*. Researches on Antimony Derivatives of Tri-p-tolylstibine. Zürich. Techn. Hochschule. — Soc. **1928**, 719.
88. *Hartmann (Max)* und *Kägi (Hans)*. Saure Seifen. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Ges. für chem. Industrie in Basel. — Z. angew. Ch. **41**, 127.
89. *Henri (Victor)* und *Schou (Svend Aage)*. Zur Frage der spektrographischen Untersuchung an Kohlenhydraten im Ultraviolett. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Z. physiol. Ch. **174**, 295.
90. *Huber (Adolf)*. Katalytische Reduktion des Limonennitroschlorids. Beiträge zur Kenntnis des Oxymethylen-phenylacetaldehyds. Diss. Basel (Prof. Rupe).
91. *Kamblí (Eduard)*. Vergleichende Untersuchung des Einflusses der doppelten und der dreifachen Bindung auf das Drehungsvermögen opt. aktiver Substanzen. Darstellung ungesättigter Aldehyde aus tertiären Acetylen-alkoholen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
92. *Karrer (P.)* und *Vedova (M. dalla)*. Notiz über eine Racemisierungserscheinung bei Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 368.
93. *Kopwille (Jaen)*. Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
94. *Kuhn (Richard)* und *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Über die Anzahl der isomeren Chlor-äpfelsäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **61**, 481.
95. *Kuhn (Richard)* und *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Die Konfiguration der Chlor-äpfelsäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **61**, 483.
96. *Kuhn (Richard)* und *Wagner-Jauregg (Theodor)*. In welcher Reaktionsphase findet bei der Walden'schen Umkehrung die Umgruppierung der Substituenten statt? Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **61**, 504.
97. *Laubmeyer (Günther)*. Zur Kenntnis des Verhaltens von Kristallen unter der Wirkung von Kanalstrahlen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
98. *London (F.)*. Zur Quantentheorie der homöopolaren Valenzzahlen. Zürich. — Z. Physik **46**, 455; Naturwissenschaften **16**, 58.
99. *Marszak (Israel)*. Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
100. *Martenet (Maurice)*. Synthèse de la  $\beta$ -éthyl- $\gamma$ -méthylpipéridine et contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique des nitriles. Thèse. Neuchâtel (Prof. de Montmolin).
101. *Morf (Alfred A.)*. Recherches sur l'amination par déshydratation catalytique en milieu liquide. Recherches sur la formation de produits d'addition des phénols avec l'ammoniac. Thèse. Genève (Prof. Briner).
102. *Niederberger (Walter)*. Über ein Difuchsonyl und einige andere Derivate von Dioxydiphenylen. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
103. *Pictet (Amé)* et *Vogel (H.)*. Synthèse du saccharose. Genève. — C. r. **186**, 724.
104. *Schlápfer (P.)*. Graphische Darstellung der Dampfpreise für verschiedene Verdampfungszahlen und wachsende Kohlen- resp. Ölpreise. Zürich. — Monatsbull. Gas- und Wasserfachm. **1927**, Nr. 3.
105. *Schou (Svend Aage)*. Spectre d'absorption de l'aldéhyde formique en solution. — C. r. **186**, 690.
106. *Tschudi (Walter)*. Die Beeinflussung der Thermokräfte von Blei, Wismuth, Zinn und ihren binären Legierungen durch thermische Behandlung. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).

107. *Turkus (Bronislava)*. Cyclisations par départ d'un groupe nitro du noyau benzénique. Thèse. Genève (Dr. Reich).
108. *Verda (A.)*. Sur le composé céruléo-molybdique de Dénigès. Lugano. — Pharm. Acta Helv. **3**, 56.
109. *Vogel (Hans)*. Sur la synthèse et la polymérisation de l'aldéhyde formique. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 370.
110. *Walter (Max)*. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide der Yohimberinde. Über die Identität von Isoguvacin mit Arecaidin. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
111. *Zetzsche (Fritz) und Huggler (Karl)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. Lycopodium clavatum. Bern. Inst. für org. Ch. der Univ. — A. **461**, 89.
112. *Zumbrunn (Robert)*. Über den Nachweis organischer Peroxyde und Persäuren an der Anode. Diss. Basel (Prof. Fichter).
113. *Zurbrügg (Emil)*. Eine neue Methode zur Darstellung acylierter Glycerophosphate. Diss. Bern (Prof. Zetzsche).

### Avril.

114. *Béraneck (Jean)*. Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes. Thèse. Neuchâtel (Prof. Berthoud).
115. *Bion (Frederico)*. Röntgenographische Untersuchungen an gefärbter Cellulose. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Scherrer).
116. *Bloch (Rudolf)*. Über Kontraktion bei Verbindungsbildung (beobachtet besonders an den Ammoniakaten der Halogenide seltener Erden). Diss. Bern (Prof. Ephraim).
117. *Buschor (P. Basil)*. Untersuchungen über den Einfluss der thermischen Behandlung von Platin und Nickel auf die Veränderung ihres Widerstandskoeffizienten. Diss. Freiburg (Prof. Joye).
118. *Caftisch (Charles J.)*. Étude sur la nitration de l'alpha-chlornaphtalène. Thèse. Genève (Dr. Ferrero).
119. *Conzetti (Arthur)*. Étude sur la fusion alcaline des acides anthracène-mono-sulfoniques. Thèse. Genève (Dr. Ferrero).
120. *Eder (R.) und Schlumpf (E.)*. Die Vanillinbestimmung in Vanilleschoten und in Vanillinzucker. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta Helv. **3**, 59, 65.
121. *Fierz-David (H. E.)*. Aniline-Dyes. Analyses of Colouring Matters. Zürich. — In Allen's Analyses, Bd. 6.
122. *Greinacher (H.)*. Die Leuchtanregung der Gase durch  $\alpha$ -Strahlen. Bern. Univ. — Z. Physik, **47**, 344.
123. *Guhl (Marcel)*. Contribution à l'étude du groupe de l'acide pyromellithique. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
124. *Gutzwiller (Ernst)*. Über elektrochemisch dargestellte Perphosphate. Diss. Basel (Prof. Fichter).
125. *Henri (Victor) et Schou (Svend Aage)*. Spectres d'absorption de l'aldéhyde formique et de l'oxyde de carbone, parenté très étroite entre ces deux molécules. Zurich. — C. r. **186**, 1050.
126. *Humbert (Paul)*. Recherches sur la déshydratation catalytique des phénols en vue de l'obtention de l'oxyde de diphenyle. Thèse. Genève (Prof. Briner).
127. *Karrer (Paul)*. Lehrbuch der organischen Chemie (Leipzig) Zürich.
128. *Lewandowski (Marjan)*. Synthese des 1-3,4-Dioxyphenylalanins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
129. *Mellet (R.)*. Le contrôle des produits pharmaceutiques et des médicaments à l'aide des rayons ultra-violet. Lausanne. — Bull. de la Soc. vaudoise des Sc. nat. **56**, 393.
130. *Neuweiler (Christian)*. Über die Vertretbarkeit von Zinkoxyd und Farbstoffen bei der optischen Sensibilisierung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur) und Z. Photogr. **25**, 187.
131. *Ott (Emil)*. Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Scherrer) und Helv. **11**, 300.
132. *Pictet (Amé)*. Thermal Depolymerisation of Starch in Relation to Molecular Constitution. Univ. Geneva. — In Comprehensive Survey of Stark Chemistry, 9.

133. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Robert)*. Beitrag zur Untersuchung des Zitronenöls. Basel. — Pharm. Acta Helv. **3**, 79.
134. *Richard (Paul)*. De l'action des chlorocarbonates et des chloro-thiocarbonates sur la diméthylaniline. Thèse. Neuchâtel (Prof. Rivier).
135. *Schildknecht (Hermann)*. Die mechanische Bodenanalyse und ihre Anwendung auf die schweizerische kulturtechnische Praxis. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Diserens).
136. *Schläpfer (P.)*. Neuere Gesichtspunkte über die Ausführung von Brennstoffuntersuchungen. Zürich. — Monats-Bull. Gas- und Wasserfachm. **8**, 60.
137. *Schwarzenbach (Karl Gerold)*. Studie über die Salzbildung von Beizenfarbstoffen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
138. *Staub (Hans)*. Ein Jahrhundert chemischer Forschung über Ipecacuanha-Alkaloide nebst Studien zum oxydativen Abbau des Dehydroemetins und zur Frage der Konstitution des Emetins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
139. *Vogel (Hans)*. Die Synthese der natürlichen Disaccharide. Genf. — Z. Zuckerindustrie **52**, 347.
140. *Wunnenburger (René)*. Recherches sur la chloruration de la naphtaline en phase gazeuse. Thèse. Genève (Dr. Ferrero).
141. *Wyk (A. J. A. van der)*. La formation de l'ammoniac dans l'effluve électrique en présence de mercure. Genève. Lab. de ch. théor. et techn. de l'Univ. — J. chim. phys. **25**, 251.

### Mai.

142. *Borel (James)*. Spectres d'absorption de thiurées. Thèse. Neuchâtel (Prof. Rivier et Jaquerod).
143. *Brauchli (E.) und Cloetta (M.)*. Über den Einfluss von Allylgruppen auf die pharmakologische Wirkung verschiedener Amine. Zürich. Pharmakol. Inst. der Univ. — Arch. exp. Pathol. **129**, 72.
144. *Capeller (Richard de)*. Recherches dans le groupe des muscs artificiels. Remarques sur l'élimination de chaînes latérales dans la nitration des composés aromatiques. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 426.
145. *Davies (Ivor A.)*. Über die Bildung und den Zerfall des Natriumsalicylats. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
146. *Ephraïm (Fritz)*. Über die Natur der Komplexverbindungen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 431.
147. *Fellenberg (Th. von)*. Ist der Gebrauch von Aluminiumkochgeschirr vom hygienischen Standpunkt aus zu empfehlen? Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 137.
148. *Ferrero (P.) et Wunnenburger (R.)*. Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène. La chloruration du naphtalène en phase gazeuse. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 416.
149. *Fichter (Friedrich)*. Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. 4. Aufl. (Stuttgart) Basel.
150. *Fichter (Fr.) und Herzbein (Samuel)*. Über Stanni-dichlorid-diacetat und verwandte Salze. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **11**, 562.
151. *Goldstein (Henri) et Kopp (Walter)*. Synthèses dans la classe des carbazines. Quelques dérivés de la C-diméthyl-carbazine. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 478.
152. *Goldstein (Henri) et Kopp (Walter)*. Quelques dérivés de la C-diéthyl-carbazine. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 486.
153. *Goldstein (Henri) et Warnéry (Alfred)*. Recherches sur les azoxines. Application de la réaction de Turpin aux aminonaphtols. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 489.
154. *Héritier (Alwin)*. Neue Myrtenolderivate und ihre Rotationsdispersion. Diss. Basel (Prof. Rupe).
155. *Huber (P.)*. Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit des Trinkwassers. Zur Bestimmung des Trocken- und Glührückstandes im Trinkwasser. Vevey. — Mitt. **19**, 153.

156. *Jaag (Eduard)*. Untersuchungen über Adsorption von Gasen und Dämpfen durch verschiedene Sorten von Silica-Gel. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
157. *Jung (Albert)*. Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure. Diss. Basel.
158. *Karrer (P.)* und *Kwong (S. C.)*. Über die Bindungsfähigkeit des Amin- und Pyridingarns für saure Farbstoffe. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 525.
159. *Karrer (P.)* und *Salomon (Harry)*. Über die Safranfarbstoffe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 513.
160. *Kartagener (M.)*. Zur Pufferung der Fäces. Basel. Physiol.-chem. Anst. der Univ. — Helv. **11**, 548.
161. *Koch (Josef)*. Über das Vorkommen des Bilirubins im Blutserum und des Urobilins in den Fäces von Rindern, Kälbern, Schafen und Schweinen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Krupski).
162. *Kuhn (Richard)* und *Winterstein (Alfred)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 427.
163. *Müller (Hans)*. Zur Theorie der elektrischen Ladung und der Koagulation der Kolloide. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Wiegner).
164. *Pictet (Amé)* et *Vogel (Hans)*. Synthèse du saccharose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 436.
165. *Pritzker (J.)*. Über eine neue Acroleinreaktion. Basel. Lab. des Verbandes Schweiz. Konsumvereine. — Helv. **11**, 445.
166. *Rosenthaler (L.)*. Über die Fällbarkeit von Kohlenhydraten und Glykosiden durch Alkaloidfällungsmittel. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 93.
167. *Rupe (H.)*, *Messner (W.)* und *Kambli (E.)*. Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. Cyclohexylden-acetaldehyd. Basel. Anst. f. org. Ch. — Helv. **11**, 449.
168. *Rupe (H.)* und *Schäfer (K.)*. Beiträge zur katalytischen Reduktion von ungesättigten hydrocyclischen Verbindungen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **11**, 463.
169. *Ruzicka (L.)*, *Brugger (W.)*, *Seidel (C. F.)* und *Schinz (H.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Über die monocyclischen Diketone des 16-, 18- und 30-gliedrigen Kohlenstoffringes. Genf. Lab. der Firma M. Naef und Co., A.-G. — Helv. **11**, 496.
170. *Stäger (Hans)*. Über den Angriff von Baumwolle durch Mineralöle bei höherer Temperatur. Baden. Org. Lab. der A.-G. Brown, Boveri. — Helv. **11**, 377.
171. *Treadwell (W. D.)* und *Schwarzenbach (Gerold)*. Über die elektrometrische Titration von Phenolen in alkoholischer Lösung. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 386.
172. *Treadwell (W. D.)* und *Schwarzenbach (Gerold)*. Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochsch. — Helv. **11**, 405.
173. *Vogel (Hans)*. Sur une rhamnosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 442.
174. *Werder (J.)* und *Zäch (C.)*. Zur Unterscheidung von Trockenbeerwein und Naturwein mit Hilfe der Analysenquarzlampe. — Mitt. **19**, 147 und Schw. Ap. Z. **66**, 33.

A. P.

## Zur Theorie der Perkin'schen Synthese. Über den Mechanismus der Reaktion

von Paul Kalnin.

(21. VIII. 28.)

### Theoretischer Teil.

Es wird jetzt allgemein angenommen, dass bei der *Perkin'schen* Synthese zuerst durch eine Aldolkondensation des Aldehydes mit dem Salz der Carbonsäure eine  $\beta$ -Oxysäure entsteht, die durch Wasserabspaltung in der zweiten Reaktionsphase in eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure übergeht. Besonders gilt das seit dem Erscheinen der interessanten und wichtigen Arbeit von *Hans Meyer* und *Robert Beer*<sup>1)</sup>, in der die Forscher zu dem Schluss kommen, dass für das Gelingen der Reaktion die Anwendung von Essigsäure-anhydrid im allgemeinen nicht notwendig ist, und dass der Ersatz des Anhydrids durch das Säurehydrat manchmal die Ausbeute sogar verbessert. Nach *Meyer* und *Beer* kann darum die Ansicht *Michael's*, dass die Reaktion zwischen Anhydrid und Aldehyd stattfindet, keinesfalls richtig sein.

Aber auch *Salomonson*<sup>2)</sup>, wie auch sein ideeller Nachfolger *A. Michael*<sup>3)</sup> nehmen eine Aldolkondensation an, nur soll diese Aldolkondensation zwischen Anhydrid und Aldehyd stattfinden.

Man kann jedoch über die *Perkin'sche* Synthese auch eine andere Auffassung haben. So vertritt bekanntlich *Lapworth*<sup>4)</sup> die Ansicht, dass die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe nur auf der Bildung tautomerer Äthylenderivate (Enole, aci-Nitroverbindungen usw.) beruhe. Dieser Ansicht hat sich später *Kurt H. Meyer*<sup>5)</sup> angeschlossen, indem er in seiner bekannten Arbeit über die „Bildung von Derivaten bei tautomeren Verbindungen“ sagt, dass die Theorie der reaktionsfähigen Methylengruppe, die von *Johannes Thiele*<sup>6)</sup> begründet war, durch die Theorie der reaktionsfähigen Enolgruppe ersetzt werden muss. Hier ist auch die Idee der aktiven Doppelbindung zum erstenmal entwickelt. In derselben Arbeit, und zwar in dem Abschnitt, der die Kondensation mit Aldehyden behandelt, spricht *Kurt H. Meyer*<sup>7)</sup> in einer kurzen Anmerkung die folgende Vermutung aus: „Möglicherweise enolisiert sich

---

1) M. **34**, 649 (1913).

2) R. **6**, 23—30 (1887).

3) B. **34**, 918 (1901); Am. **50**, 411—4; C. **1914**, I, 1831.

4) Proc. chem Soc. **16**, 108; C. **1900**, I, 1273.

5) A. **398**, 58 (1913).

6) A. **306**, 114 (1899).

7) A. **398**, 58, Z. 3 v. o. (1913).



sogar die Essigsäure, wenn sie in der *Perkin'schen* Synthese mit Benzaldehyd zusammentritt.“

Dass es sich hier um eine Enolreaktion handelt, darauf deutet besonders die wichtige Tatsache hin, dass der Eingriff des Aldehydes stets in der  $\alpha$ -Stellung zum Säurecarbonyl erfolgt.

Auch die Hilflosigkeit, mit der die *Fittig'sche* Theorie der wichtigen Tatsache gegenübersteht, dass nur Aldehyde, nicht aber Ketone diese Kondensation eingehen — obwohl Ketone doch ebenso eine aktive Carbonylgruppe besitzen wie Aldehyde —, liess berechnigte Zweifel an die Richtigkeit dieser Theorie aufkommen. Auf diesen schwachen Punkt nicht nur der *Fittig'schen* Theorie hat schon *J. Thiele*<sup>1)</sup> hingewiesen. Den eigentlichen Anstoss zur vorliegenden Arbeit haben aber einige neue Beobachtungen des Verfassers über die Tautomerie bei Säureanhydriden gegeben. Die betreffenden Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen und infolgedessen auch noch nicht veröffentlicht.

Der Verfasser vorliegender Arbeit nahm von vornherein an, dass die Kondensation zwischen dem Säure-anhydrid und dem Aldehyd erfolgt, und zwar nicht nur auf Grund seiner eigenen Beobachtungen über die Tautomerie bei Säure-anhydriden. Waren doch in der Literatur schon mehrere Fälle bekannt, wo die Bildung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren durch Kondensation von Aldehyd mit dem entsprechenden Säure-anhydrid auch in Abwesenheit des Salzes der Carbonsäure erfolgt.

So berichtet *A. Reyhler*<sup>2)</sup> über folgende Cumarinsynthese. Er erhitzte reinen Salicylaldehyd mit Essigsäure-anhydrid im Rohr auf 180° und erhielt direkt Cumarin. „Es scheint also,“ meint *A. Reyhler*, „dass bei Anwendung reiner Materialien bei genügend hoher Temperatur die *Perkin'sche* Reaktion ohne Zusatz von Natriumacetat verläuft.“

Einen weiteren Fall führen *M. Bakunin* und *G. Fisceman*<sup>3)</sup> an. Diese Forscher finden, dass Essigsäure-anhydrid allein mit den verschiedenen Aldehyden nicht reagiert. Eine Ausnahme macht nur *p*-Nitrobenzaldehyd, mit dem ein wenig *p*-Nitrozimtsäure zu erhalten ist. Dagegen ist Phenylessigsäure-anhydrid viel reaktionsfähiger. Es reagiert für sich allein mit Aldehyden unter Bildung ungesättigter Säuren, aber die Ausbeuten wachsen bei Zusatz von Natriumacetat, sowie von Natrium- $\alpha$ -toluylat. Hier sieht man schon deutlich die katalytische Wirkung des Salzes der Carbonsäure im klassischen Sinne des Wortes. Die Forscher haben aber aus ihren interessanten experimentellen Ergebnissen keine entsprechenden Schlüsse gezogen.

Nach diesen Versuchen lag es nahe anzunehmen, dass das Salz der Carbonsäure nur als Katalysator, vor allem als Enolisator

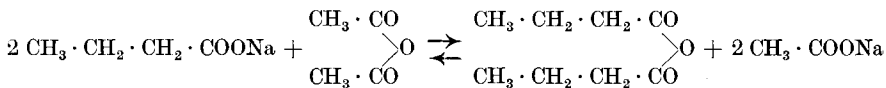
<sup>1)</sup> A. 306, 116 (1899).

<sup>2)</sup> Bl. [3] 17, 515—17; C. 1897, II, 117.

<sup>3)</sup> G. 46, I, 77—103; C. 1916, I, 932.

wirkt und dass die eigentliche Kondensation zwischen der Enolform des Säure-anhydrids<sup>1)</sup> und dem Aldehyd stattfindet.

Nun folgt aber sowohl aus den Versuchen *Salomonson's*<sup>2)</sup>, wie auch aus denen von *A. Michael*<sup>3)</sup>, dass ein Gleichgewicht zwischen dem Salz und dem Anhydrid entsteht. So bilden sich z. B. bei Anwendung von buttersaurem Natrium und Essigsäure-anhydrid auch Buttersäure-anhydrid und essigsaures Natrium:



Bei Anwendung von Salz und Anhydrid von zwei verschiedenen Säuren sind also sowohl beide Anhydride, wie auch die Salze beider Säuren vorhanden. Daraus folgt, dass auf dem Wege, den sowohl *Michael*<sup>4)</sup>, als auch *Fittig*<sup>5)</sup> einschlagen, die Entscheidung, ob das Anhydrid oder das Salz die Kondensation mit dem Aldehyd eingeht, nicht zu treffen ist.

Um diese herbeizuführen, musste man das Natriumsalz ganz weglassen und durch einen anderen Enolisator ersetzen, der kein Säurederivat war, der auf das Säure-anhydrid nicht hydrolysierend einwirken und mit ihm auch sonst nicht reagieren konnte.

Diese Bedingungen werden von tertiären Basen erfüllt; darum wurde der erste Versuch mit Pyridin angestellt.

#### *Versuche mit Pyridin.*

Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen angestellt, die bei der Zimtsäuresynthese nach *Perkin* eingehalten werden. *Das Resultat mit Essigsäure-anhydrid, Benzaldehyd und Pyridin war positiv.* Ein anderer Versuch dagegen, der mit Natriumacetat, Benzaldehyd und Pyridin ohne Essigsäure-anhydrid gemacht wurde, gab keine Spur von Zimtsäure. Zwar war die Ausbeute mit Essigsäure-anhydrid auch nicht gross: bloss 2,5% auf Benzaldehyd berechnet, prinzipiell war jedoch die Frage gelöst und man durfte hoffen, durch Variierung von Versuchsbedingungen die Ausbeute verbessern zu können. Darum wurden systematische Versuche angestellt, um den Einfluss der Katalysatormenge, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer festzustellen.

<sup>1)</sup> Eine derartige Enolform des Säure-anhydrids wird auch in der vor kurzem erschienenen Arbeit von *Kennedy Joseph Previté Orton, Herbert Ben Watson und Hubert Ivor Hughes* über die Umsetzung von Brom mit Essigsäure-anhydrid (*Soc.* **1927**, 2458 bis 65; *C.* **1928**, I, 29—30) angenommen, indem die Forscher zu dem Resultat kommen, dass die Auswertung ihrer Versuche den Schluss zulässt, dass die Reaktion in geringem Masse unter Einwirkung von Brom auf die Enolform des Anhydrids verläuft.

<sup>2)</sup> *R.* **6**, 23—30 (1887).

<sup>3)</sup> *B.* **34**, 918 (1901).

<sup>4)</sup> *loc. cit.*

<sup>5)</sup> *A.* **227**, 57 (1885).

*Einfluss der Pyridinmenge.*

Bei allen in der folgenden Tabelle I angeführten Versuchen wurden 30,6 g Essigsäure-anhydrid und 31,8 g Benzaldehyd (1 Mol. auf 1 Mol.) angewandt. Temperatur 180°. Versuchsdauer 8 Stunden.

**Tabelle I.**

*Einfluss der Pyridinmenge.*

Menge des Katalysators		Ausbeute an Zimtsäure in % auf Benzaldehyd berechnet
in cm <sup>3</sup>	in Mol.	
8	0,33	1,12
16	0,67	2,46
24	1,0	2,24
48	2	1,68
72	3	1,57

Man sieht, dass die besten Resultate mit 0,67 Mol. Pyridin (auf 1 Mol. Essigsäure-anhydrid und 1 Mol. Benzaldehyd) zu erzielen sind. Nimmt man noch mehr Pyridin, so geht die Ausbeute wieder zurück.

*Einfluss der Reaktionsdauer.*

Um den Einfluss der Reaktionsdauer festzustellen, wurden drei Versuche mit 0,67 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Essigsäure-anhydrid bei 180° angestellt.

**Tabelle II.**

*Einfluss der Reaktionsdauer.*

Dauer des Versuchs in Stunden	Ausbeute an Zimtsäure in % auf Benzaldehyd berechnet	Verharzungspro- dukte in g
8	2,46	(nicht gewogen)
16	4,05	4,4
32	5,40	7,0

Kurve zu Tabelle II.

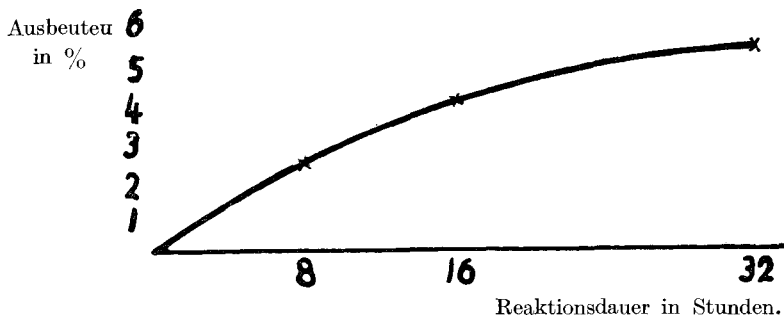


Fig. 1.

Man sieht, dass mit einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht mehr viel zu erreichen ist. Nur die Menge der Verharzungsprodukte nimmt ständig zu.

*Einfluss der Temperatur.*

Es erschien nicht ganz ausgeschlossen, dass durch eine Temperaturerhöhung die Ausbeute wesentlich zu verbessern ist.

**Tabelle III.**  
*Einfluss der Temperatur.*

Menge des Pyridins in Mol.	Temperatur in °C	Reaktionsdauer in Stunden	Ausbeute an Zimtsäure in % auf Benzaldehyd ber.
0,67	180	8	2,46
0,67	200	8	2,25
2,0	230	22	3,83

Wie man aus den zwei ersten in der Tab. III angeführten Versuchen sieht, die beide unter sonst ganz gleichen Bedingungen angestellt waren, ist das nicht der Fall. Auch bei einer weiteren bedeutenden Erhöhung der Temperatur und bei einer bedeutenden Verlängerung der Versuchsdauer ist nicht viel mehr zu erreichen, wie man aus dem in der Tab. III zuletzt angeführten Versuch sieht.

*Versuche mit anderen Basen.*

Mit Pyridin war also nicht weiter zu kommen. Nun ist aber Pyridin eine schwache tertiäre Base. Es war zu erwarten, dass stärkere tertiäre Basen bessere Ausbeuten an Zimtsäure geben werden, denn die geringe Ausbeute mit Pyridin war dadurch zu erklären, dass dieses als eine schwache Base das Essigsäure-anhydrid nur zu einem geringen Betrage enolisiert. Von einer stärkeren tertiären Base war zu erwarten, dass sie viel weitgehender das Säure-anhydrid enolisieren und infolgedessen auch eine viel grössere Ausbeute zeitigen wird.

*Einfluss der Stärke der Base.*

Schon *Knoevenagel*<sup>1)</sup> hat bei ähnlichen Kondensationen festgestellt, dass die Stärke der Base von ganz wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute ist. Da aber auch die Menge der Base von Einfluss ist, *Knoevenagel* aber die Amine nicht in vergleichbaren Mengen genommen hat, so haben die von ihm erhaltenen Zahlen keinen grossen Wert. Für die Erscheinung selbst gibt *Knoevenagel* auch keine Erklärung und führt nur an, dass seine Methode in der Essigsäurereihe nicht durchführbar ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 31, 2601 (1898).

<sup>2)</sup> B. 31, 2598 (1898).

Nun haben *Heinrich Goldschmidt* und *Richard M. Salcher*<sup>1)</sup> in ihrer Arbeit: „Studien über die Aminolyse“ die Stärke der tertiären Basen in nichtwässrigen Lösungsmitteln bestimmt. Zu diesem Zwecke lösen sie Salze der zu untersuchenden Basen in einer als Einheit gewählten anderen Base auf und bestimmen, in welchem Verhältnis sich die im Salze enthaltene Säure zwischen der Base des Salzes und der als Lösungsmittel gewählten verteilt. Auf diese Weise erhalten sie für jede Base eine Gleichgewichtskonstante, die sie als aminolytische Konstante  $\kappa$  bezeichnen.

In der folgenden Tabelle IV werden diese Gleichgewichtskonstanten in aufsteigender Ordnung für verschiedene Basen angeführt, während in der Nebenspalte die entsprechenden Ausbeuten an Zimtsäure, die mit diesen tertiären Basen erzielt sind, angegeben werden. In der mittleren Spalte sind ausserdem noch die Affinitätskonstanten dieser Basen in wässriger Lösung hinzugefügt. Von den Basen wurde je 0,33 Mol. auf 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Essigsäure-anhydrid angewandt. Versuchsdauer immer 8 Stunden, Versuchstemperatur immer 180°.

**Tabelle IV.**  
*Einfluss der Stärke der Base.*

Base	$\kappa$	$k$	Ausbeute an Zimtsäure in % auf Benzaldehyd ber.
Chinolin . . . . .	1,66	$0,8 \times 10^{-9}$	Spuren
Pyridin . . . . .	2,32	$2,3 \times 10^{-9}$	1,12
Diäthyl-benzylamin . .	21700	$3,56 \times 10^{-5}$	6,87
Benzyl-piperidin . . .	—	—	8,78
Triäthylamin . . . . .	434000	$6,4 \times 10^{-4}$	29,27

Wie man sieht, bekommt man bei der Ausbeute dieselbe aufsteigende Reihe. *Die Ausbeute an Zimtsäure ist also der Stärke der Base direkt proportional.* Da aber die Ausbeute an Zimtsäure wohl dem Enolgehalt des Säure-anhydrids proportional ist, so ist also auch die Enolisierungsfähigkeit der tertiären Base ihrer Stärke direkt proportional.

Für Benzyl-piperidin haben *H. Goldschmidt* und *R. M. Salcher* die entsprechenden Konstanten nicht bestimmt. An Zimtsäure wurde mit Benzyl-piperidin 8,78% erhalten. Die Ausbeute liegt also zwischen derjenigen mit Diäthyl-benzylamin und derjenigen mit Triäthylamin. Daraus muss man schliessen, dass Benzyl-piperidin eine stärkere Base, wie Diäthyl-benzylamin, aber eine schwächere Base wie Triäthylamin ist. *Man kann also auf diese Weise die relative Stärke der tertiären Basen bestimmen.*

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **29**, 89—118 (1899).

*Einfluss der Basenmenge.*

Schon bei Pyridin sahen wir, dass die Menge der Base von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute ist. Dasselbe gilt, und zwar in noch viel ausgesprochenerem Masse, von stärkeren Basen. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Zahlen für Triäthylamin angeführt. Auch hier ist die Versuchstemperatur immer 180° und die Versuchsdauer immer 8 Stunden. Die entsprechenden Mengen der Base sind auf je 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Essigsäure-anhydrid genommen.

**Tabelle V.**  
*Einfluss der Triäthylaminmenge.*

Menge der Base in Mol.	Ausbeute an Zimtsäure in % auf Benzaldehyd berechnet
0,1	8,56
0,33	29,27
0,67	20,72

Auch mit Triäthylamin bekommt man ein Maximum der Ausbeute an Zimtsäure. Bei weiterer Vergrößerung der Basenmenge fällt auch hier die Ausbeute. Aber während das Maximum der Ausbeute bei Anwendung von Pyridin mit ca. 0,67 Mol. der Base erreicht war, bekommt man mit Triäthylamin das Maximum der Ausbeute schon viel früher, und mit 0,67 Mol. Triäthylamin befindet man sich schon stark auf der absteigenden Linie. *Also, je stärker die Base, desto kleinere Mengen derselben sind zur Erreichung der maximalen Ausbeute nötig.*

*Der Mechanismus der Reaktion.*

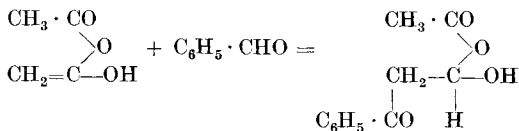
Welches ist nun der Reaktionsmechanismus der *Perkin'schen* Synthese?

Auf Grund der schon angeführten wie auch noch folgender Versuche scheint die Reaktion wie folgt zu verlaufen:

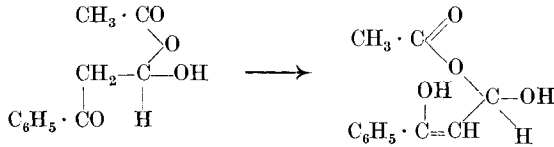
I. Phase: Enolisierung des Säure-anhydrids unter dem Einfluss von Natriumacetat:



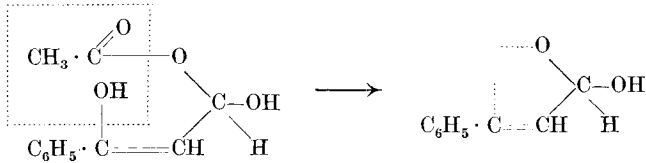
II. Phase: Anlagerung von Benzaldehyd an die Enolform des Säureanhydrids:



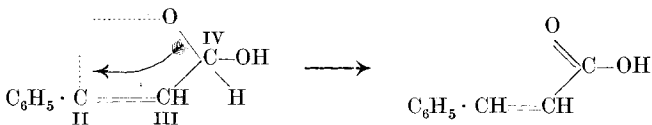
III. Phase: Enolisierung des Anlagerungsproduktes unter dem Einfluss von Natriumacetat:



IV. Phase: Zerfall des enolisierten Anlagerungsproduktes unter Abspaltung von Säure:



V. Phase: Umlagerung der entstandenen Rumpfmolekel unter Wanderung von Wasserstoff:

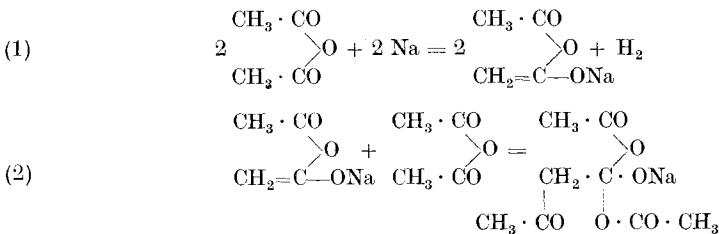


Zur Begründung dieses Reaktionsschemas kann man ausser den schon angeführten Versuchen noch folgende Versuche und Überlegungen anführen:

### I. Reaktionsphase:

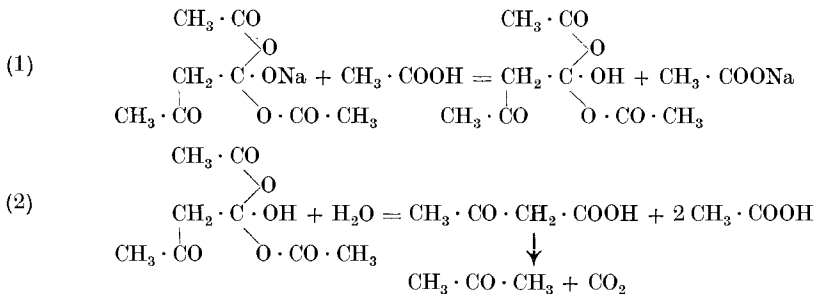
#### *Enolisierung des Säure-anhydrids.*

Dass Essigsäure-anhydrid auch in der Enolform reagieren kann, sieht man aus der Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäure-anhydrid<sup>1)</sup>. Diese Reaktion ist wie folgt zu deuten:



Zersetzt man das Kondensationsprodukt mit Essigsäure und Wasser, so kann man in der wässrigen Lösung Aceton konstatieren:

<sup>1)</sup> Aus einer noch unveröffentlichten Arbeit über Tautomerie bei Säureanhydriden.



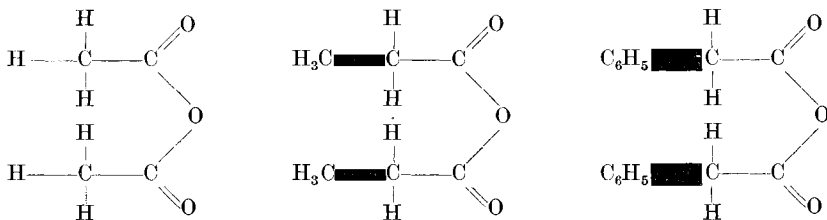
Nun sind sowohl Natriumacetat wie auch Pyridin als Enolisatoren schon bekannt<sup>1)</sup>.

Dass die *Perkin'sche* Synthese durch die Enolisierung des Säureanhydrids eingeleitet wird, folgt auch aus dem Verhalten verschiedener Säureanhydride bei der Reaktion.

*Die Enolisierbarkeit der Säureanhydride und die wechselnde Valenzbeanspruchung.*

Auf Grund der Lehre von der wechselnden Valenzbeanspruchung musste man erwarten, dass auch die Enolisierbarkeit der Säureanhydride sehr stark von der Konstitution des betreffenden Anhydrids abhängt.

Auf Grund der Lehre von der wechselnden Valenzbeanspruchung müssen Essigsäure-, Propionsäure- und Phenylessigsäureanhydrid wie folgt geschrieben werden:



Da die Methylgruppe mehr Affinität beansprucht wie das Wasserstoffatom<sup>2)</sup>, so haben die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Propionsäureanhydrid weniger Affinität zur Verfügung, wie die Wasserstoffatome der Methylgruppe des Essigsäureanhydrids, sind darum beweglicher wie die letzteren und werden infolgedessen auch leichter zum Sauerstoff hinüberspringen und die Enolform bilden, *d. h. Propionsäureanhydrid wird sich leichter enolisieren wie Essigsäureanhydrid.*

Dasselbe kann man von den Wasserstoffatomen der Methylengruppe im Phenylessigsäureanhydrid sagen. Infolge der grösseren Valenzbeanspruchung der Phenylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. in *Houben-Weyl*, III, A., Bd. II: *Meerwein*, Katalyse, Abschnitt über Enolisatoren.

<sup>2)</sup> *H. Meerwein*, A. **419**, 121 (1919).

<sup>3)</sup> *H. Meerwein*, loc. cit. (vgl. auch *F. Henrich*, Theorien der organischen Chemie).



sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Phenyllessigsäure-anhydrid noch bedeutend beweglicher als im Propionsäure-anhydrid, d. h. *Phenyllessigsäure-anhydrid* wird sich bedeutend leichter enolisieren als *Propionsäure-anhydrid*.

Nach der schon vorher gemachten Annahme hängt die Ausbeute an  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säure bei der *Perkin'schen* Synthese hauptsächlich von dem Grade der Enolisierung des Säure-anhydrids ab. Der Enolisierungsgrad dagegen hängt 1. von der Stärke und der Menge des Enolisators und 2. von der spezifischen Enolisierungsfähigkeit des betreffenden Säure-anhydrids ab. Benutzt man nun einen und denselben Enolisator in einer und derselben Menge unter sonst gleichen Bedingungen bei zwei verschiedenen Säure-anhydriden, so muss die spezifische Enolisierungsfähigkeit des betreffenden Säure-anhydrids in der Ausbeute zum Ausdruck kommen. Das ist auch tatsächlich der Fall.

**Tabelle VI.**

*Einfluss der wechselnden Valenzbeanspruchung der Radikale auf die Ausbeute an  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säure bei der Kondensation von Säure-anhydriden mit Aldehyden.*

Katalysator		Säure-anhydrid	Ausbeute an ungesättigter Säure in % auf Aldehyd berechnet	Quotient der Ausbeuten
Benennung	Menge in Mol.			
Triäthylamin .	0,1	Essigsäure-anhydrid	8,56	} $\frac{15,43}{8,56} = 1,80$
„ . . .	0,1	Propionsäure-anhydrid	15,43	
Pyridin . . .	1	Essigsäure-anhydrid	2,24	} $\frac{4,53}{2,24} = 1,98$
„ . . .	1	Propionsäure-anhydrid	4,53	

Propionsäure-anhydrid gibt also ca. zweimal so gute Ausbeuten wie Essigsäure-anhydrid.

Die mit Phenyllessigsäure-anhydrid erzielten Resultate kann man nicht ohne weiteres mit den Resultaten von Propionsäure- und Essigsäure-anhydrid vergleichen. Hier spielt die Flüchtigkeit der betreffenden Säure eine grosse Rolle. Um die Resultate mit Phenyllessigsäure-anhydrid verständlicher zu machen, werden sie erst diskutiert werden, nachdem der Einfluss der freien Säure auf die Ausbeute an ungesättigter Säure aufgeklärt sein wird (vgl. Reaktionsphase IV: Einfluss der freien Säure).

## II. Reaktionsphase:

*Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säure-anhydrids.*

Der Satz *H. Scheibler's*<sup>1)</sup>, dass das Wesen der Kondensationen von Carbonylverbindungen in der Anlagerung der Ketoform der einen Komponente an die Enolform der anderen Komponente besteht, hat wohl

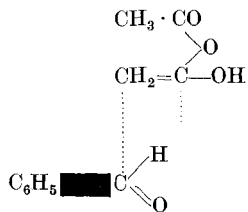
<sup>1)</sup> *H. Scheibler* und *H. Friese*, A. **445**, 141 (1925).

eine sehr weitgehende Gültigkeit<sup>1)</sup>. Aus den in dieser Arbeit angeführten Versuchen geht hervor, dass dieses Reaktionsschema auch für die *Perkin'sche* Synthese gilt. Genau so wie bei der *Claisen'schen* Zimtsäureester-Synthese<sup>2)</sup> kann auch bei der *Perkin'schen* Synthese nur ein Reaktionsverlauf möglich sein, denn auch hier kann nur die eine Reaktionskomponente eine Enolform bilden. *Zwischen dem Reaktionsmechanismus der Claisen'schen Zimtsäureester-Synthese und dem Reaktionsmechanismus der Perkin'schen Synthese besteht eine weitgehende Analogie.* Man kann in der Tat die *Perkin'sche* Synthese modifizieren, indem man als Enolisierungsmittel metallisches Natrium nimmt. Nur erfolgt in diesem Fall die Spaltung des Anlagerungsproduktes zum grössten Teile in einer anderen Richtung als bei der *Claisen'schen* Synthese, wenn man die Kondensation bei Wasserbadtemperatur vornimmt. Dann entstehen allerdings nur Spuren von Zimtsäure. Erhitzt man aber das bei 100° erzielte Kondensationsprodukt eine Viertelstunde auf 180°, so erhält man schon 2,24% Zimtsäure auf Benzaldehyd berechnet.

*Einfluss der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Aldehydgruppe.*

Die Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säure-anhydrids ist von der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe abhängig. Das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe ist wegen der starken Valenzbeanspruchung der Phenylgruppe und des Sauerstoffatoms verhältnismässig lose mit dem Wasserstoffatom verbunden. Durch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe werden verschiedene, wenn auch nicht alle Anlagerungsreaktionen der Aldehyde bedingt.

Ist es auch wahrscheinlich, dass die Anlagerung durch eine lockere „Vorverbindung“:

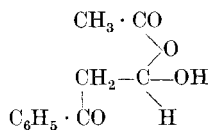


eingeleitet wird, so nimmt die Bindung mit dem Fortschreiten des Prozesses doch eine festere Gestalt an. Denn infolge der neuen Valenzbeanspruchung der Enolform des Anhydrids an das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe in der Vorverbindung bleibt für die Bindung Kohlen-

<sup>1)</sup> Kurt H. Meyer, A. **398**, 54 Anm. 4 (1913); H. Scheibler und J. Voss, B. **53**, 395 (1920); H. Scheibler und H. Ziegner, B. **55**, 792 (1922); H. Scheibler, Z. angew. Ch. **36**, 6 (1923); H. Scheibler und O. Schmidt, B. **58**, 1191 (1925); H. Scheibler und H. Friese, A. **445**, 141 (1925); H. Scheibler, B. **59**, 1022 (1926); H. Scheibler, B. **60**, 554 (1927); H. Scheibler und A. Z. Mahboub, B. **60**, 558, 564 (1927).

<sup>2)</sup> H. Scheibler und H. Friese, A. **445**, 141 (1925).

stoffatom — Wasserstoffatom in der Aldehydgruppe so wenig Affinität übrig, dass das Wasserstoffatom zu dem zweiten ungesättigten Kohlenstoffatom der Enolform abdissoziiert. Dadurch erfahren auch andere Bindungen eine Änderung und die lockere Molekelverbindung geht in die Verbindung:



über<sup>1)</sup>. Die Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säureanhydrids ist also ebenso zu denken, wie *Staudinger*<sup>2)</sup> die Anlagerung von Aldehyd an die Sauerstoffmolekel bei der Autoxydation der Aldehyde schon vor Jahren formuliert hat.

Auf Grund seiner Versuche über Diphenylketen und Oxalylchlorid kommt *H. Staudinger*<sup>3)</sup> zu dem Schluss, dass an der stark ungesättigten Carbonylgruppe des Dimethylamino-benzaldehyds das Wasserstoffatom sehr viel fester gebunden sein muss als an der gesättigteren Carbonylgruppe des Benzaldehyds. Seine Versuche über Autoxydation der Aldehyde, sowie über die Benzoinbildung bestätigen durchaus diese Ansichten.

Da aber durch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe die Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säureanhydrids bedingt ist, so war zu erwarten, dass mit Dimethylamino-benzaldehyd wesentlich schlechtere Ausbeuten an ungesättigter Säure wie mit Benzaldehyd zu erzielen sein werden.

*Hans Meyer* und *Robert Beer*<sup>4)</sup> haben die Wirkungsweise dieser zwei Aldehyde bei der *Perkin'schen* Synthese geprüft. Die von diesen Forschern erzielten Resultate lassen in der Tat an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig:

Tabelle VII.

Aldehyd	Ausbeute an ungesättigter Säure in %	
	Mit Natrium-acetat	Mit Kalium-acetat
Benzaldehyd . .	48	64
Dimethylamino-benzaldehyd .	0	5

Jetzt ist es auch verständlich, warum nur die Aldehyde, nicht aber die Ketone diese Kondensation eingehen. Die Ketone besitzen eben

<sup>1)</sup> Das schliesst natürlich die Möglichkeit nicht aus, dass im Vakuum bei höherer Temperatur ein Zerfall in die Reaktionskomponente erfolgen kann.

<sup>2)</sup> B. **46**, 3335 (1913).

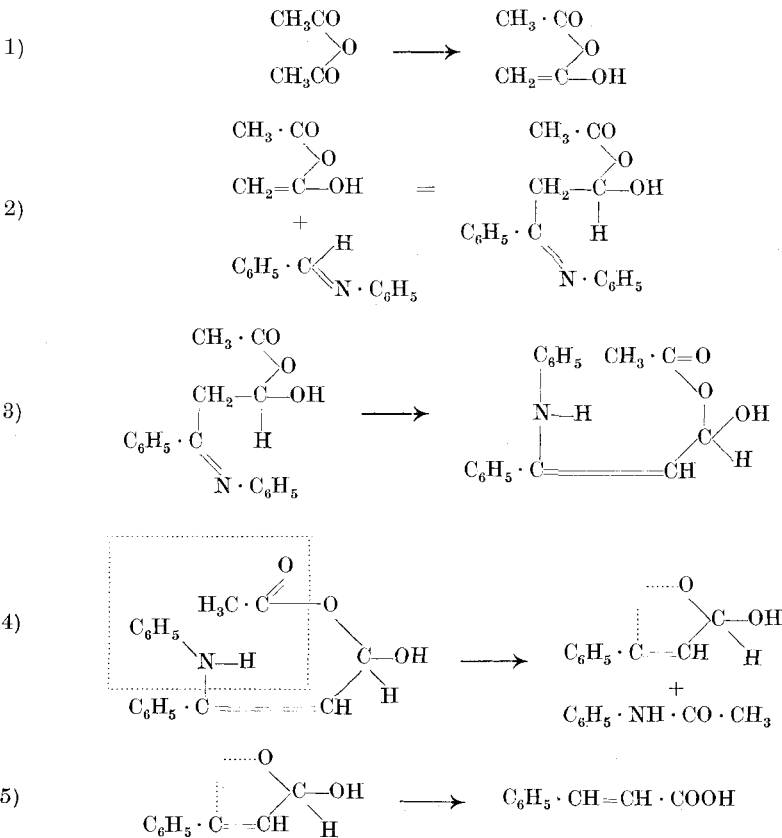
<sup>3)</sup> B. **46**, 3334 (1913).

<sup>4)</sup> M. **34**, 651—2 (1913).

kein leicht abdissoziierendes Wasserstoffatom wie die meisten Aldehyde in der Aldehydgruppe es haben.

*Ersatz der Aldehyde durch Anile.*

Schon seit den Versuchen von *v. Miller* und *Plöchl*<sup>1)</sup> wissen wir, dass die Aldehydanile in ihren Reaktionen den Aldehyden sehr ähnlich sind. Nach *G. Reddelien*<sup>2)</sup> geht die Analogie zwischen Aldehyden und Aldehydanilen noch viel weiter. Es war zu erwarten, dass diese Ähnlichkeit in der Reaktionsweise zum Teil darauf beruht, dass auch Aldehydanile ein bewegliches Wasserstoffatom besitzen, und dass darum auch Aldehydanile mit Säure-anhydriden  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren geben werden. Das ist nun tatsächlich der Fall. Die Reaktion ist in diesem Falle auf folgende Weise zu formulieren:



1) B. **29**, 1465, 1729 (1896).

2) B. **46**, 2714 (1913).

### III. Reaktionsphase:

#### *Enolisierung des Anlagerungsproduktes.*

Dass das Anlagerungsprodukt sich enolisiert — besonders bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Katalysatoren, die enolisierend wirken — ist wohl nicht verwunderlich. Denn alle ähnlichen Benzoylverbindungen existieren auch in der Enolform<sup>1)</sup> und die Benzoylessigsäure existiert in krystallisiertem Zustande in reiner Enolform, d. h. die sogenannte Benzoylessigsäure muss richtiger als  $\beta$ -Oxy-zimtsäure bezeichnet werden, da sie bei der Titration mit Brom 98% Enol gibt<sup>2)</sup>.

Aus der starken Zunahme der Verharzung bei langandauernden Versuchen mit schwachen Basen (vgl. Tab. II) ohne entsprechende Zunahme der Ausbeute an Zimtsäure muss man aber schliessen, dass die Enolisierung des Anlagerungsproduktes bedeutend schwerer vor sich geht, wie die Enolisierung des Säure-anhydrids (vgl. die Besprechung der IV. Reaktionsphase).

### IV. Reaktionsphase:

#### *Abspaltung von Säure von dem enolisierten Anlagerungsprodukt.*

Das Salz der Carbonsäure übt bei der *Perkin'schen* Synthese eine dreifache Funktion aus: 1. es enolisiert das Säure-anhydrid, was die erste Voraussetzung für die Bildung des Anlagerungsproduktes aus Säure-anhydrid und Aldehyd ist; 2. es enolisiert das im Prozess entstandene Anlagerungsprodukt, und 3. es spaltet schliesslich von dem enolisierten Anlagerungsprodukt eine Molekel Säure ab.

Diese Abspaltung der Säure wird natürlich um so leichter vor sich gehen, je stärker basisch der betreffende Katalysator ist<sup>3)</sup>. Besonders gut und durch andere Einflüsse unverfälscht sieht man die Wirkung der Basizität des Katalysators aus den Versuchen, die in Tabelle IV zusammengefasst sind.

#### *Einfluss der freien Säure.*

Nach der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der *Perkin'schen* Synthese musste von vornherein klar sein, dass eine Zugabe von freier Säure nur störend auf den Prozess wirken und die Ausbeute an ungesättigter Säure nur beeinträchtigen kann.

Dass die freie Säure bei der *Perkin'schen* Synthese hemmend auf die Reaktion einwirkt, war schon *A. Michael*<sup>4)</sup> bekannt.

<sup>1)</sup> *Kurt H. Meyer*, B. **45**, 2855—6 (1912).

<sup>2)</sup> *Kurt H. Meyer*, B. **45**, 2856—7 (1912).

<sup>3)</sup> Das zeigen auch die Arbeitsergebnisse von *H. Meyer* und *R. Beer* (M. **34**, 653 [1913], Tab. III). Dass auch die Löslichkeit des Salzes in der Reaktionsmasse eine überaus grosse Rolle spielt, sieht man daselbst aus den guten Resultaten mit Bleiacetat und verhältnismässig schlechten mit Lithiumacetat.

<sup>4)</sup> B. **10**, 1552 (1877).

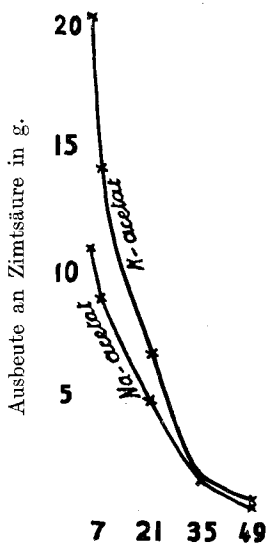
Dem standen aber die Ergebnisse von *H. Meyer* und *R. Beer*<sup>1)</sup> entgegen, die gefunden haben, dass der Ersatz des Anhydrids durch das Säurehydrat die Ausbeute manchmal sogar verbessert. Auch nach der Theorie von *J. U. Nef* muss Zugabe von freier Säure die Ausbeute an Zimtsäure nur begünstigen.

Eine sehr wichtige Rolle in der Theorie von *J. U. Nef* spielt die intermediäre Bildung von Benzyliden-diacetat. Er findet nämlich, dass die Bildung von Benzyliden-diacetat aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid durch Eisessig stark begünstigt wird<sup>2)</sup>. *Nef* will auch gefunden haben, dass Eisessig die Bildung von Zimtsäure aus Benzyliden-diacetat und Natriumacetat ganz bedeutend begünstigt<sup>3)</sup>.

Nach diesen Feststellungen *Nef's* ist es wohl erlaubt, den Schluss zu ziehen, dass eine Zugabe von Eisessig bei der *Perkin'schen* Synthese die Ausbeute an Zimtsäure ausserordentlich begünstigen muss.

Darum war es nötig, auch diese Frage einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen. Darum wurden systematische Versuche angestellt, die in Tabelle VIII zusammengefasst und durch eine Kurve (Fig. 2) veranschaulicht sind.

Kurven zur Tabelle VIII.



Zugabe von Eisessig in cm<sup>3</sup>.

Fig. 2.

Die Mengenverhältnisse für diese Versuche waren nach *Tiemann* und *Herzfeld*<sup>4)</sup> gewählt: auf 20 g Benzaldehyd, 30 g Essigsäureanhydrid

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

<sup>2)</sup> A. **298**, 277 (1897).

<sup>3)</sup> A. **298**, 309—310 (1897).

<sup>4)</sup> B. **10**, 68 (1877).

und 10 g Natriumacetat, wie sie auch in den bekannten Anleitungen von *Henle* und *Gattermann* gebraucht werden. Versuchstemperatur 180°, Versuchsdauer 8 Stunden.

**Tabelle VIII.**

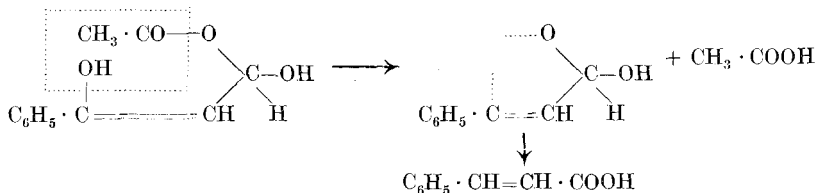
*Einfluss der Zugabe von freier Säure auf die Ausbeute an Zimtsäure bei der Perkin'schen Synthese.*

Menge des zugegebenen Eisessigs in cm <sup>3</sup>	Ausbeute an Zimtsäure in g	
	Bei Anwendung von Natriumacetat	Bei Anwendung von Kaliumacetat
	11	20,3
7	9	14,3
21	4,8	6,6
35	—	1,6
49	0,75	0,5

Wie man aus der Tabelle sieht, kann man die Ausbeute an Zimtsäure durch Zugabe von genügend grosser Essigsäuremenge auf Null herunterdrücken.

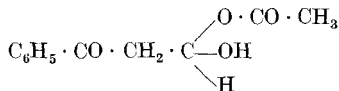
*Zwei Arten der Säureabspaltung: die Säurespaltung und die Aldehydspaltung.*

Die Säureabspaltung kann auf zwei verschiedene Weisen stattfinden. Bei stark enolisierend wirkenden Katalysatoren geht sie hauptsächlich folgendermassen vor sich:

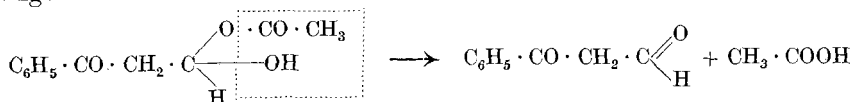


Diese Art der Säureabspaltung könnte man als „Säurespaltung“ bezeichnen.

Von dem Anlagerungsprodukt kann aber auch auf andere Weise eine Säuremolekel abgespalten werden. Diese zweite Art der Säureabspaltung wird hauptsächlich dann eintreten, wenn der Katalysator zu schwach basisch ist, um eine Enolisierung des Anlagerungsproduktes:



hervorzurufen. Dann erfolgt die folgende zweite Art der Säureabspaltung:



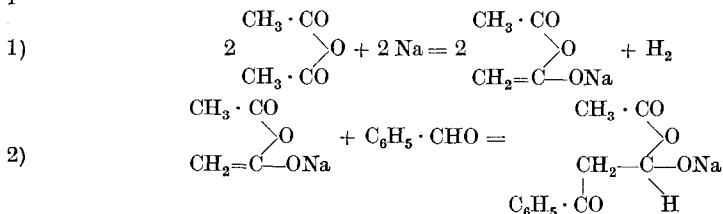
die man als „Aldehydspaltung“ bezeichnen könnte. Es bildet sich nämlich dann Benzoyl-acetaldehyd, der jetzt bekanntlich als Oxymethylen-acetophenon aufgefasst wird und eine wenig beständige Verbindung darstellt. Diese ist auch die Quelle für Verharzungsprodukte, die man bei der *Perkin*'schen Synthese erhält und die sich in besonders grosser Menge bilden, wenn die Kondensation von Säure-anhydrid und Aldehyd mittels einer schwachen Base, wie Pyridin, vorgenommen wird.

Mit Triäthylamin bekommt man eine viel geringere Verharzung wie mit Pyridin.

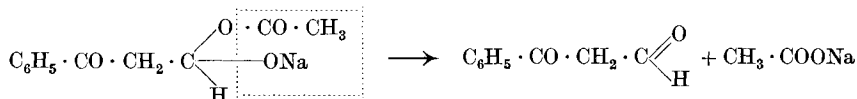
Bei steigender Zugabe von Eisessig wird nicht nur die Ausbeute an Zimtsäure auf Null herabgedrückt, sondern es verschwinden auch die Verharzungsprodukte. Bei Gegenwart von viel Essigsäure wird die Basizität des Katalysators so stark geschwächt, dass keine Enolisierung des Säure-anhydrids und infolgedessen auch keine Bildung des Anlagerungsproduktes aus Säure-anhydrid und Aldehyd stattfinden kann. Dann ist sowohl eine Säure- wie auch eine Aldehydspaltung unmöglich.

Bei langandauernden Versuchen mit Pyridin (vgl. Tab. II) wird die Basizität des Katalysators durch die im Prozess sich bildende Essigsäure so stark gemindert, dass dieselbe wohl noch genügt, um die Enolisierung des Essigsäure-anhydrids und infolgedessen auch die Bildung des Anlagerungsproduktes mit der Zeit, wenn auch langsam, fortschreiten zu lassen; die Basizität des Katalysators reicht aber nicht mehr aus, um die Enolisierung des Anlagerungsproduktes hervorzurufen. Darum kommt die Säurespaltung früher zum Stillstand als die Aldehydspaltung.

Nimmt man die Kondensation von Säure-anhydrid und Aldehyd mit metallischem Natrium vor, so bekommt man folgendes Anlagerungsprodukt:



Von diesem spaltet sich vorwiegend essigsäures Natrium ab:



Die Tendenz zur Abspaltung von Salz ist so gross, dass nur zu einem geringen Betrage die Säurespaltung stattfinden kann. Infolgedessen bekommt man mit metallischem Natrium nur eine geringe Ausbeute an Zimtsäure und grosse Mengen von Verharzungsprodukten.



*Resultate mit Phenylelessigsäure-anhydrid.*

Die Resultate, die mit Phenylelessigsäure-anhydrid erzielt wurden, kann man nicht ohne weiteres mit den Resultaten vergleichen, die mit Essigsäure-anhydrid und Propionsäure-anhydrid erhalten wurden, und zwar deshalb, weil der Siedepunkt der Phenylelessigsäure hoch über der Reaktionstemperatur von 180° liegt, während die Siedepunkte von Essigsäure und Propionsäure unterhalb der Reaktionstemperatur liegen. Das hat nun zur Folge, dass die sich während des Prozesses bildende Essigsäure und auch die Propionsäure zum grossen Teil aus der Reaktionsmasse verdampfen kann, während die ganze Phenylelessigsäure zurückbleibt und ihre schädliche Wirkung in voller Stärke auf den Prozess ausübt (vgl. den ersten Versuch in der Tab. IX).

Wendet man aber einen Kunstgriff an, indem man ausser Phenylelessigsäure-anhydrid auch Essigsäure-anhydrid hinzusetzt, so wird die im Prozess gebildete Phenylelessigsäure in Phenylelessigsäure-anhydrid zurückverwandelt, wobei eine äquivalente Menge von freier Essigsäure entsteht, die aus der Reaktionsmasse verdampft. Die unter diesen Umständen (also bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid) erzielten Resultate sind gut mit denen zu vergleichen, die mit Essigsäure-anhydrid und Propionsäure-anhydrid erhalten wurden.

Alle in der folgenden Tabelle IX angeführten Versuche sind bei 180° ausgeführt.

**Tabelle IX.**

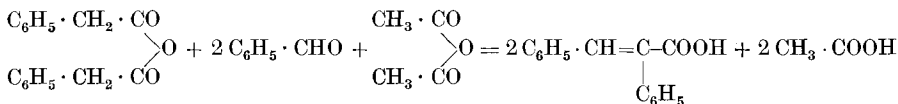
*Versuche mit Phenylelessigsäure-anhydrid.*

Anhydrid in Mol.	Base		Benz- aldehyd in Mol.	Essig- säure- anhydrid in Mol.	Dauer in Stunden	Ausbeute an ungesättigter Säure in % auf Aldehyd berechnet
	Benennung	Menge in Mol.				
1	Pyridin	1	1	—	6	5,15
1	„	1	1	4	8	51,55
1	„	2	2	4	5	94,50
1	Triäthyl- amin	0,1	1	4	8	44,67

Aus der angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass man bei Anwendung von Phenylelessigsäure-anhydrid, Benzaldehyd und Pyridin in Mengen von je 1 Mol. und bei Gegenwart von 4 Mol. Essigsäure-anhydrid eine Ausbeute von 51,55% an  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäure erhält, während die entsprechenden Ausbeuten für Propionsäure-anhydrid und Essigsäure-anhydrid 4,53% und 2,24% waren (vgl. Tab. VI).

Nun wird die im Prozess gebildete Phenylelessigsäure bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid wieder vollständig in Phenylelessigsäure-anhydrid zurückverwandelt; infolgedessen kann man aus einer Molekel Phenyl-

essigsäure-anhydrid zwei Molekeln  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäure erhalten, wenn man die Menge des Aldehyds und die Menge der Base verdoppelt. Bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid wird also die Reaktion mit Phenylessigsäure-anhydrid wie folgt zu formulieren sein:



Der entsprechende Versuch gibt schon in 5 Stunden 94,5% Ausbeute auf Aldehyd berechnet. Man kann also mit der schwachen Base Pyridin praktisch das ganze Phenylessigsäure-anhydrid in  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäure verwandeln. Daraus sieht man die grosse Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe im Phenylessigsäure-anhydrid und seine leichte Enolisierbarkeit im Vergleich zu Propionsäure-anhydrid und Essigsäure-anhydrid.

Jetzt sind auch die Arbeitsergebnisse von *M. Bakunin* und *G. Fisceman*<sup>1)</sup> verständlich, die mit Phenylessigsäure-anhydrid und verschiedenen Aldehyden ohne ein Carbonsäuresalz oder sonst einen Katalysator die entsprechenden  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren erhalten haben. Die Enolisierbarkeit des Phenylessigsäure-anhydrids erfolgt eben so leicht, dass schon *die basische Reaktion des Glases dazu genügt*.

Ferner sind nun auch die verhältnismässig schlechten Ausbeuten mit Triäthylamin (vgl. den letzten Versuch in der Tab. IX) im Vergleich zu den Ausbeuten mit Pyridin verständlich. 0,1 Mol. Triäthylamin auf 1 Mol. des leicht enolisierbaren Phenylessigsäure-anhydrids ist eben viel zu viel. Um die maximale Ausbeute mit Triäthylamin zu erzielen, müsste man viel weniger von der Base nehmen. Bei 0,1 Mol. Triäthylamin befinden wir uns schon weit auf der absteigenden Linie.

Die Arbeitsergebnisse von *H. Meyer* und *R. Beer*.

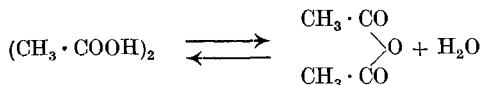
Wie sind nun, in Anbetracht der schädlichen Wirkung einer Zugabe von freier Säure, die sonderbaren Resultate von *Hans Meyer* und *Robert Beer*<sup>2)</sup> zu erklären, die bekanntlich finden, dass der Ersatz des Säure-anhydrids durch das Säurehydrat die Ausbeute manchmal sogar verbessert?

Die Forscher haben bei 26-stündigem Erhitzen von Benzaldehyd mit 2 Molen Kaliumacetat und 3 Molen Eisessig auf solche Weise, dass dabei das bei der Reaktion gebildete Wasser mit einem Teil der Essigsäure langsam abdestillierte, 30—40% Zimtsäure erhalten. Leider geben die Forscher die Reaktionstemperatur nicht an; gerade diese ist aber hier von ausschlaggebender Bedeutung.

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

<sup>2)</sup> loc. cit.

Während bei niedrigen Temperaturen Essigsäure-anhydrid mit Wasser unter Bildung von Essigsäure reagiert, geht der Prozess bei höherer Temperatur in entgegengesetzter Richtung vor sich<sup>1)</sup>:

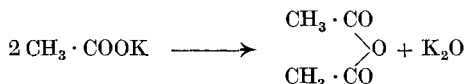


Hat nun das gebildete Wasser die Möglichkeit abzudestillieren, so wird die Reaktion von links nach rechts stark begünstigt. Kaliumacetat dürfte dabei ein guter Katalysator sein.

Mit einem Wort, auch in dem Falle, wenn man von Eisessig ausgeht, dürfte die Kondensation zwischen dem Anhydrid und dem Aldehyd erfolgen, indem das Säure-anhydrid sich erst im Reaktionsprozess aus der Säure bildet.

Nun haben dieselben Forscher weiter mit o-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) und Kaliumacetat (2 Mol.) ohne Anhydrid in 36 Stunden bei 240° 40% Chlorzimtsäure erhalten.

Bei 240° erscheint aber eine Dissoziation von Kaliumacetat in Essigsäure-anhydrid und Kaliumoxyd durchaus denkbar:



Eine ähnliche Annahme hat schon vor vielen Jahren *E. Bamberger*<sup>2)</sup> für Calciumacetat gemacht, um die Acetonbildung aus *Calciumacetat* zu erklären.

Also auch in diesem Falle dürfte das Säure-anhydrid die Kondensation mit dem Aldehyd eingehen.

Damit ist natürlich nicht gesagt, dass eine Kondensation von Carbonsäure mit Aldehyd überhaupt unmöglich ist. Solche Kondensationen dürften nur von der Enolisierbarkeit<sup>3)</sup> der betreffenden Carbonsäure abhängen. Sind aber gleichzeitig sowohl Säure wie auch Anhydrid vorhanden, so wird immer das Anhydrid in Reaktion treten, weil dasselbe unvergleichlich leichter enolisiert wird, wie die Säure oder die Salze der Säure.

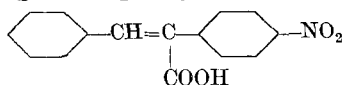
Dagegen erscheint eine Darstellung von ungesättigten Carbonsäuren durch Kondensation von Monocarbonsäuren mit Aldehyden kaum mit guten Ausbeuten denkbar, weil — parallel mit der Enolisierbarkeit der Carbonsäuren — die Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich geht.

<sup>1)</sup> *J. Campardou* und *M. Séon*, C. r. **186**, 591—3; C. **1928**, I, 1952—1953.

<sup>2)</sup> B. **43**, 3517 (1910).

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu *E. Preiswerk*, Helv. **2**, 649 (1919); *H. Staudinger* und *P. Meyer*, Helv. **5**, 656 (1922); *H. Scheibler*, *Houben-Weyl*, III. A., Bd. II, 1104.

So haben z. B. *R. v. Walther* und *A. Wetzlich*<sup>1)</sup> Benzaldehyd mit p-Nitro-phenyl-essigsäure in geschlossenem Rohr bei 205° zu p-Nitro-stilben- $\mu$ -carbonsäure (p-Nitro-phenyl-zimtsäure)



kondensiert. Der Prozess verläuft glatter, wenn man zu dem Reaktionsgemisch den bekannten Enolisator Piperidin hinzufügt; schon bei 150—160° setzt dann eine lebhafte Reaktion ein, aber gleichzeitig wird Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht p-Nitro-stilben<sup>2)</sup>.

Geht man aber von einer Dicarbonsäure aus, so erhält man unter Abspaltung von Kohlendioxyd glatt ungesättigte Carbonsäuren. Darauf beruhen ja zwei wichtige Synthesen von ungesättigten Carbonsäuren — die *Doebner'sche*<sup>3)</sup> und die *Knoevenagel'sche*<sup>4)</sup>.

### V. Reaktionsphase:

#### *Umlagerung der entstandenen Rumpfmolekel unter Wanderung von Wasserstoff.*

Die Ansicht, dass bei chemischen Reaktionen ganz allgemein mit Umlagerungen zu rechnen ist, bricht sich immer mehr Bahn<sup>5)</sup>. Darum erscheint auch diese Umlagerung durchaus denkbar, zumal in der Rumpfmolekel ein ausgesprochenes Sättigungsgefälle vorhanden ist.

#### *Weitere Katalysatoren für die Kondensation von Säure-anhydriden mit Aldehyden.*

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnis über das Wesen der *Perkin'schen* Synthese erschien es durchaus denkbar, eine praktisch bequemere Methode, wie die *Perkin'sche*, für die Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren zu finden.

Aus den in dieser Arbeit angeführten Versuchen geht klar die Bedeutung der Basizität des Katalysators hervor. Es war darum zu hoffen, dass auch Alkalisalze anderer schwacher Säuren dieselbe Wirkung wie die Carbonsäuresalze ausüben werden. Das ist nun tatsächlich der Fall. Geprüft wurden folgende Salze: Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Kaliumsulfid, Kaliumcyanid, Kaliumjodid.

Die Mengenverhältnisse für diese Versuche waren auch nach *Tiemann* und *Herzfeld*<sup>6)</sup> gewählt: auf 20 g Benzaldehyd, 30 g Essigsäure-

<sup>1)</sup> J. pr. [2], **61**, 181 (1900).

<sup>2)</sup> *P. Pfeiffer* und *S. Sergiewskaja*, B. **44**, 1107 (1911); vgl. auch *G. Bredig* und *K. Fajans*, Z. physikal. Ch. **73**, 25 (1910).

<sup>3)</sup> B. **33**, 2140 (1900); **35**, 1143 (1902).

<sup>4)</sup> B. **31**, 2598 (1898).

<sup>5)</sup> *W. Hückel*, Z. angew. Ch. **39**, 842 (1926).

<sup>6)</sup> B. **10**, 68 (1877).

anhydrid und 10 g Natriumacetat. Die anderen Katalysatoren wurden in einer dem Natriumacetat äquivalenten Menge genommen. Alle in der Tabelle X angeführten Versuche wurden bei 180° angestellt. Versuchsdauer 8 Stunden.

Wie aus der Tabelle X ersichtlich, erzielt man mit calcinierter Soda ebenso gute Resultate wie mit Natriumacetat, während die mit Pottasche erhaltene Ausbeute sich dem Resultat mit Kaliumacetat nähert, ohne dasselbe jedoch zu erreichen. In diesem Zusammenhange ist das Resultat mit Trikaliumphosphat einigermaßen überraschend, da es nur die Hälfte der Ausbeute mit Natriumphosphat ergibt.

**Tabelle X.**  
Weitere Katalysatoren für Zimtsäure-Synthese.

Katalysator		Ausbeute an Zimtsäure	
Benennung	Menge in g	in g	in % auf Benzaldehyd ber.
Kaliumacetat	11,95	20,3	72,5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . .	8,41	16,5	58,9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . .	6,46	11,25	40,2
Natriumacetat	10,0	11,0	39,3
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . .	20,1	10,2	36,4
K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . .	10,44	8,95	32,0
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . .	26,0	5,7	20,4
K <sub>2</sub> S . . . . .	6,72	2,35	8,4
KCN . . . . .	8,0	keine Spur	—
KJ . . . . .	20,24	keine Spur	—

**Tabelle XI.**  
*Einfluss der Versuchsdauer.*

Versuchsdauer in Stunden	Ausbeute an Zimtsäure auf Aldehyd berechnet					
	mit Natriumacet.		mit calc. Soda		mit Pottasche	
	in g	in %	in g	in %	in g	in %
0,25	—	—	0,9	3,2	9,6	34,3
1	0,6	2,1	4,0	14,3	11,1	39,6
4	5,7	20,4	7,7	27,5	14,45	51,6
8	11,0	39,3	11,25	40,2	16,5	58,9

Recht interessant ist der Verlauf der Kurven, die die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer angeben. Danach erhält man mit Pottasche in 15 Minuten fast dieselbe Ausbeute wie mit Natriumacetat in 8 Stunden.

Für die praktische Darstellung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren ist also das Natriumacetat sehr gut durch calcinierte Soda zu ersetzen.

Will man aber in kürzester Zeit grössere Mengen von Zimtsäure herstellen, so wird man Pottasche benutzen.

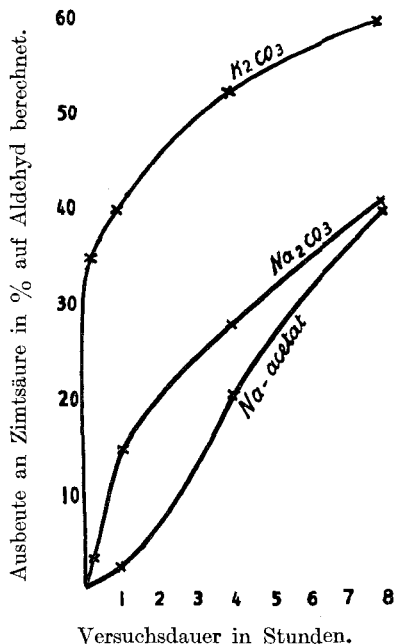


Fig. 3.

### Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden nach der bei der *Perkin'schen* Synthese üblichen Methode ausgeführt. Der Reaktionskolben, mit einem Rückflusskühler versehen, wurde im Ölbad erhitzt und die Temperatur daselbst gemessen. Der Rückflusskühler war mit einem Calciumchloridrohr versehen.

Die Ausgangsmaterialien wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Essigsäure-anhydrid. Das Handelsprodukt wurde durch mehrfache sorgfältige Fraktionierung gereinigt. Ebenso durch mehrfache fraktionierte Destillation wurde das Propionsäure-anhydrid gereinigt, während das Phenylessigsäure-anhydrid nach *Autenrieth*<sup>1)</sup> hergestellt und gereinigt wurde.

Das Diäthyl-benzylamin wurde nach *V. Meyer*<sup>2)</sup> aus Diäthylamin und Benzylchlorid hergestellt. Beim Fraktionieren desselben bekommt man leicht ein reines Produkt mit dem richtigen Siedepunkt.

Sowohl für Versuche mit Chinolin, wie auch mit Triäthylamin wurden *Merck'sche* Präparate benutzt.

<sup>1)</sup> *W. Autenrieth und Georg Thoma*, B. **57**, 423 (1924).

<sup>2)</sup> B. **10**, 310 (1877).

Benzyl-piperidin wurde nach *M. Auerbach* und *R. Wolfenstein*<sup>1)</sup> hergestellt und gereinigt.

Was die Verarbeitung der Versuche betrifft, so wurde wie bei der gewöhnlichen *Perkin*'schen Synthese verfahren. Das Reaktionsprodukt wurde in eine 3—4fache Menge Wasser gegeben und daraus der Benzaldehyd durch eine Destillation mit Wasserdampf vollständig vertrieben, wobei die Dauer der Destillation mit Wasserdampf bei allen Versuchen gleich lang war (2 Stunden). Darauf wurde der noch heisse Destillationskolbeninhalt mit calcinierter Soda neutralisiert. Dabei schieden sich, besonders bei Anwendung von Pyridin, grössere Mengen von Verharzungsprodukten ab, die durch ein Faltenfilter heiss abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde mit etwas Tierkohle gekocht, wieder abfiltriert und in der Siedehitze mit konz. Salzsäure gefällt. Die erhaltene Säure wurde im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beim Arbeiten mit Diäthyl-benzylamin fiel nach dem Neutralisieren mit Soda die Base als Öl heraus, das ausgeäthert wurde. Erst nach vollständigem Verjagen des Äthers und Reinigung mit Tierkohle wurde die Zimtsäure in der Siedehitze gefällt.

*Reaktion zwischen metallischem Natrium und Essigsäure-anhydrid*<sup>2)</sup>.

In einem Zweiliterkolben wurden zu 6 g metallischen Natriums 160 g Essigsäure-anhydrid gegeben. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wirkt metallisches Natrium auf reines Essigsäure-anhydrid kaum ein. Man bemerkt eine sehr geringe Gasentwicklung, die man auch auf eine geringe Verunreinigung durch Essigsäure zurückführen kann. Erhitzt man aber das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade, so setzt bald eine stürmische Reaktion ein. Es entweichen grosse Mengen von Gasen. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich, so dass ein Teil der Flüssigkeit in den Kühler hinaufdestilliert. Das metallische Natrium verwandelt sich dabei in einen Reaktionsbrei.

Das abgekühlte Kondensationsprodukt wurde darauf mit Essigsäure angesäuert, in einer grösseren Menge Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers gekocht. Die wässrige Lösung wurde darauf mit Soda neutralisiert und die ausgeschiedenen Verharzungsprodukte abfiltriert. Im Filtrat sind grössere Mengen von Aceton zu konstatieren.

*Kondensationen mit metallischem Natrium.*

Erster Versuch. 2,8 g metallisches Natrium wurden in Drahtform zu 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid in einem Zweiliterkolben, der mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehen war, gegeben. Auch bei Zugiessen von Benzaldehyd setzte keine nennenswerte Reaktion ein, wenn auch die anfangs sehr geringe Gasentwicklung etwas lebhafter

<sup>1)</sup> B. **32**, 2507 (1899).

<sup>2)</sup> Aus einer noch unveröffentlichten Arbeit über Tautomerie bei Säureanhydriden.

wurde. Erst auf dem Wasserbade, bevor dasselbe zum Sieden kam, setzte eine stürmische Reaktion ein. Nach Ablauf der stürmischen Periode wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, um die letzten Reste des metallischen Natriums vollständig in Reaktion zu bringen. Dabei wird der anfangs hellgelbe Reaktionsbrei dicker und dunkler. Darauf wurde durch den Kühler eine grössere Menge von Wasser hinzugegeben. Der gelbe Reaktionsbrei löst sich dabei unter Wärmeentwicklung auf. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere wässrige Schicht ist intensiv gelb gefärbt, während auf dem Boden sich ein rotgelbes Öl ansammelt.

Die weitere Verarbeitung wurde nach der bei der *Perkin'schen* Synthese üblichen Methode ausgeführt. Es fällt dabei die grosse Menge Öl auf, die bei der Wasserdampfdestillation im Destillierkolben zurückbleibt. Beim Abkühlen erstarrt das Öl zu einer rotgelben, zähflüssigen, harzartigen Masse.

Man konnte nur Spuren von Zimtsäure konstatieren.

Zweiter Versuch. Ansatz: 4,3 g metallisches Natrium, 35 g Benzaldehyd und 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid. Nach dem Ablauf der stürmischen Reaktion auf dem Wasserbade wurde der Reaktionskolben abgetrocknet, ins Ölbad gesteckt, auf 180° erhitzt und 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Darauf wurde der Reaktionskolben abgekühlt und nach der bei der *Perkin'schen* Synthese üblichen Methode verarbeitet. Erhalten wurden 1,1 g Zimtsäure und 7,6 g dunkelrotbraune Verharzungsprodukte.

#### *Versuche mit anorganischen Salzen als Katalysatoren.*

Die als Katalysatoren angewandten Salze wurden im Exsiccator zuerst über konz. Schwefelsäure, dann über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was bei Trinatriumphosphat mehrere Monate in Anspruch nahm.

Beim Arbeiten mit calcinerter Pottasche setzt schon von ca. 135° an eine stürmische Gasentwicklung ein, die bis ca. 180° andauert. Bei Erreichung dieser Temperatur hört die Gasentwicklung in einigen Minuten ganz auf.

#### *Kondensation von Benzalanilin mit Essigsäure-anhydrid mittels Pottasche.*

Angewandt wurden 34,15 g Benzalanilin, 30 g Essigsäure-anhydrid und 8,41 g Pottasche.

Die Reaktion setzte scheinbar bereits vor dem Erhitzen ein. Schon unterhalb 100°, besonders von 90° an, wurde die Reaktion intensiver. Sehr stark war die Gasentwicklung bei 110—120°, bei 140° war dieselbe schon beendet. Bei 180° war nur ein ruhiges Sieden zu beobachten. Nach viertelstündigem Erhitzen auf 180° wurde der Reaktionskolben aus dem Ölbad gezogen. Der noch heisse Kolbeninhalt stellte ein gelbes



Öl dar. Aber bald setzte eine Krystallisation ein und der noch heisse Kolbeninhalt erstarrte zu einer festen Masse. In der Krystallmasse konnte man deutlich zwei Schichten beobachten: eine untere weisse und eine obere braungelbe.

Die Reaktionsmasse wurde mit heissem Wasser behandelt und einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Nach der Destillation mit Wasserdampf blieb im Destillierkolben ein Öl zurück, das auch beim Neutralisieren des Kolbeninhaltes mit Soda nicht verschwand. Beim Abkühlen des Destillierkolbeninhaltes schieden sich massenhaft weisse Krystalle aus. Auch das Öl erstarrte zu gelben Klumpen.

Die weissen Krystalle samt den gelben Klumpen wurden abfiltriert. Aus dem gelben Filtrat konnte man nach dem Ansäuern mit Salzsäure 1,2 g Zimtsäure isolieren.

Die weissen Krystalle stellten sich als Acetanilid heraus. Sie wurden durch Behandeln mit heissem Wasser von den gelben Klumpen getrennt. Diese stellen ein hochmolekulares Kondensationsprodukt dar, das noch nicht vollständig identifiziert ist.

#### Zusammenfassung.

1. Die allgemein angenommene Theorie der *Perkin'schen* Reaktion von *R. Fittig* ist falsch, da die Kondensation in der Regel nicht zwischen dem Salz und dem Aldehyd, sondern zwischen dem Säure-anhydrid und dem Aldehyd stattfindet.

2. Das Salz spielt nur die Rolle eines Katalysators, den man ganz weglassen und durch andere Katalysatoren, die keine Carbonsäure-derivate sind, ersetzen kann. Zu diesem Zwecke eignen sich besonders die tertiären Basen.

3. Die katalytische Wirkung des Salzes ist eine mehrfache: a) es enolisiert das Säure-anhydrid, wodurch eine Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säure-anhydrids ermöglicht wird; b) es enolisiert das im Prozess entstandene Anlagerungsprodukt; c) es spaltet schliesslich von dem enolisierten Anlagerungsprodukte eine Molekel Säure ab.

4. Die Wirkung des Katalysators ist von der Basizität desselben abhängig. Infolgedessen wirkt eine Zugabe von freier Säure schädlich auf die Ausbeute.

5. Die Ausbeute an Zimtsäure sinkt proportional der zugesetzten Säuremenge. Bei genügender Zugabe von Säure kann man die Ausbeute auf Null herunterdrücken.

6. *Die Wirkung der tertiären Basen ist der Stärke derselben direkt proportional. Infolgedessen ist es möglich, auf Grund der Ausbeute an Zimtsäure die relative Stärke der Base zu bestimmen.*

7. Die Ausbeute an Zimtsäure ist auch von der Menge der Base abhängig. Je stärker die Base, eine um so kleinere Menge derselben

ist zur Erreichung der maximalen Ausbeute nötig. Bei weiterer Vergrößerung dieser Menge sinkt die Ausbeute.

8. Auf Grund der angeführten Versuche wird ein Reaktionsschema der *Perkin'schen* Synthese aufgestellt. Danach zerfällt die Reaktion in fünf Phasen: a) Enolisierung des Säure-anhydrids; b) Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säure-anhydrids; c) Enolisierung des Anlagerungsproduktes; d) Abspaltung einer Säuremolekel von dem enolisierten Anlagerungsprodukt; e) Umlagerung der durch die Säureabspaltung entstandenen Rumpfmolekel.

9. Die Enolisierung des Säure-anhydrids hängt von der wechselnden Valenzbeanspruchung der Radikale ab, die mit der aktiven Methylengruppe des Säure-anhydrids verbunden sind. Diese Wirkungsweise gelingt es sogar zahlenmässig zu vergleichen.

10. Die Ausbeute hängt auch von der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe ab. Infolgedessen kann man die Aldehyde durch Aldehydanile ersetzen.

11. Die Abspaltung der Säuremolekel von dem Anlagerungsprodukte kann in zwei verschiedenen Richtungen erfolgen: es kann eine Säurespaltung und eine Aldehydspaltung stattfinden. Durch die Aldehydspaltung wird die Entstehung der Verharzungsprodukte erklärt.

12. Auch verschiedene Alkalisalze schwacher anorganischer Säuren ermöglichen die Bildung von Zimtsäuren aus Säure-anhydriden und Aldehyden. Dadurch wird eine neue praktische Darstellungsmethode für diese Säuren gegeben, die bequemer und schneller zum Ziele führt als die *Perkin'sche*.

Riga, Synthet. Laboratorium der Lettländischen Univ.,  
und Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

### Sur quelques propriétés des métaux alcalins <sup>1)</sup>

par L. Hackspill.

(31. VIII. 28.)

*Mesdames, Messieurs, mes chers Collègues,*

J'ai été très touché de l'honneur que m'ont fait notre aimable président et mon ami le Professeur Fichter, en me demandant de résumer devant vous mes travaux sur les métaux alcalins.

Il est souvent dangereux, au moins pour les auditeurs, de s'étendre trop longuement sur ses propres travaux; aussi pour ne pas mettre mes parrains dans une situation pénible, ai-je pensé qu'il serait préférable

---

<sup>1)</sup> Conférence faite à l'assemblée d'été de la Société suisse de Chimie, le 31 août 1928, à Lausanne; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.

de traiter la question d'un point de vue plus général en attirant votre attention sur les progrès réalisés durant ces dernières années dans un domaine qui m'est cher, et sur les points qu'il serait à mon avis utile d'étudier plus complètement. M'adressant à un public aussi averti, je n'insisterai pas sur les propriétés fondamentales que l'on trouve dans tous les traités de chimie. Par contre j'espère pouvoir vous montrer, avec l'aide de M. *Rollet*, quelques expériences que je considère comme peu connues. S'il en est parmi vous qui ont déjà eu l'occasion de les voir, je les prie de bien vouloir m'excuser.

#### *Etat naturel. Séparation.*

Les cinq<sup>1)</sup> métaux alcalins sont inégalement répandus dans la nature. Si l'écorce terrestre contient une notable proportion de sodium et de potassium (environ 3% autant que ces évaluations peuvent être précises), le lithium est déjà assez rare, le rubidium bien qu'on en trouve à l'état de traces dans un nombre considérable de roches, l'est encore davantage. Quant au caesium il compte parmi les éléments les moins répandus dans la nature. Si les spectres du rubidium et du caesium n'étaient pas aussi caractéristiques, il est fort possible qu'on ne les aurait découverts que récemment par leurs spectres de rayon X ou par des mesures extrêmement précises de poids atomiques (*Richards* ou *Hoenigschmid*)<sup>2)</sup>.

Toujours est-il qu'on sépare assez facilement les cinq métaux alcalins par différence de solubilité de leurs sels. Les plus employés sont les chlorostannates, chloroantimonates, chloroplatinates et surtout les aluns. (Alun de rubidium 2,27 gr. à 17°; de caesium 0,38 gr.; de potassium 13,5 gr.) On ne s'amuse plus aujourd'hui, comme le fit autrefois *Bunsen* en 1860 à évaporer 50 tonnes d'eau de Dürkheim à 0,00017 gr. de chlorure de caesium et à 0,00021 gr. de chlorure de rubidium au litre pour obtenir quelques grammes de sel. Le combustible est trop cher. Pas plus qu'on ne traite la cendre de tabac pour en extraire le rubidium. On préfère s'adresser aux lépidolites de Saxe ou de Bohême ou mieux encore aux eaux mères provenant du traitement de la carnallite de Stassfurt. Ces eaux contiennent de la carnallite de caesium et de rubidium,  $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ , dont il est facile de séparer les deux métaux rares. Ce traitement ne se fait du reste qu'à de longs intervalles de temps, de sorte que malgré le petit nombre de leurs applications il arrive fréquemment que l'on manque de rubidium et de caesium et que les marchands de produits chimiques sont incapables d'en fournir.

Un lépidolite découvert aux Etats Unis contient, paraît-il, 0,5% de caesium, mais les prix sont inaccessibles aux Européens depuis que les composés de ce métal sont utilisés contre le choc anaphylactique.

<sup>1)</sup> Cinq en comprenant le Li dans ce groupe bien qu'à l'état métallique il diffère beaucoup des autres alcalins.

<sup>2)</sup> Poids atomique: du Li = 6,7 (isotopes 6 et 7), Na = 23, K = 39,10 (isotopes 39 et 41), Rb = 85,45 (isotopes 85 et 87), Cs = 132,81 (au moins deux isotopes).

*Préparation.*

Lorsqu'on possède un sel alcalin pur, rien n'est plus simple que d'en extraire le métal au laboratoire, on n'a que l'embarras du choix de la méthode.

Cependant la chose se complique dès que l'on veut opérer en grand. Jusqu'ici on peut dire que seul le sodium est préparé industriellement, il est vrai que seul parmi ses congénères il donne lieu à des applications de grande envergure comme la fabrication de l'amidon, de l'indigo, du cyanure, etc.

Pour celui-là on est parvenu à des résultats vraiment remarquables. Le sodium est aujourd'hui un métal très bon marché. Je ne saurais vous donner un prix exact, car il n'y a pas de cours du sodium comme cela existe pour les autres métaux usuels, mais je ne crois pas exagérer en disant qu'à la condition de faire une commande importante on doit pouvoir se procurer du sodium en Suisse à un prix inférieur à 200 fr. les 100 kg.

On sait comment *Davy* réalisa en 1807 l'électrolyse de la soude et de la potasse solides, et de quelle manière *Gay-Lussac* et *Thénard* obtinrent les métaux alcalins en notable quantité par réduction des hydroxydes par le fer. Mais il ne s'agissait là que de procédés de laboratoire, et l'histoire de la métallurgie du sodium est intimement liée à celle de l'aluminium.

C'est uniquement pour obtenir l'aluminium d'une manière économique que *H. Sainte-Claire Deville*<sup>1)</sup> a mis au point vers 1855 le procédé de réduction du carbonate par le charbon qui a été utilisé pendant 20 ou 25 ans jusqu'au moment où *Castner* a réalisé en grand l'électrolyse de la soude fondue.

Théoriquement rien de plus simple que cette électrolyse. La soude fond à 310°, elle est conductrice, et une tension de 5 à 6 volts suffit pour la décomposer, elle n'attaque pas le fer à cette température. Cette opération se présente donc comme devant être des plus simples, et cependant dans la pratique il y a eu bien des difficultés à vaincre.

Tout d'abord le sodium, beaucoup plus léger que la soude, vient flotter à la surface du bain et se combine à l'oxygène de l'air si l'on y prend pas garde. Ensuite l'électrolyse se fait suivant la formule :



il y a donc à l'anode formation d'hydrogène et d'eau, qui, malgré la température élevée, ne s'en va que partiellement et diffuse vers la cathode ou elle se recombine au sodium.

Enfin les électrodes se polarisent rapidement et il faut recourir soit au renversement instantané du courant, soit à différents tours de main pour remédier à cet inconvénient.

<sup>1)</sup> *Sainte Claire Deville*, De l'aluminium. *Mallet-Bachelier*, Paris 1859.

Finalement même avec un appareil bien construit, en maintenant la température constante aux environs de 320° (après avoir déshydraté la soude vers 600°) et ne laissant pas séjourner le métal à la surface du bain, il est très difficile d'obtenir un rendement de 50 pour 100 par rapport au courant consommé. Il faut ajouter à cet inconvénient celui résultant du remplacement fréquent de l'électrolyte qui se transforme en carbonate et dont la concentration en impuretés augmente.

Mais la main d'œuvre est de beaucoup l'élément le plus important du prix de revient. Obligés de travailler avec des lunettes et de respirer à travers un filtre d'ouate qui arrête tant bien que mal les fumées de soude, les ouvriers sont en outre exposés à des brûlures qui peuvent être fort graves. Aussi réclament-ils la légitime compensation d'un travail extrêmement pénible.

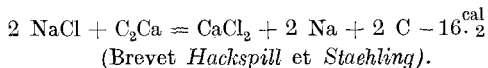
L'électrolyse du chlorure de sodium fondu est certainement à l'heure actuelle beaucoup moins pénible, bien qu'elle nécessite une température de 800°, et le prix de revient du métal qu'elle fournit est moins élevé. Aux Etats-Unis la *Virginia Laboratory Co.*, en Suisse la *Ciba* ont mis au point ce procédé, après avoir surmonté de très grosses difficultés.

Il est en particulier difficile d'éviter l'usure rapide des électrodes de graphite fort coûteuses, et le chlore très chaud qui se dégage n'est pas un sous-produit agréable à canaliser ni facile à utiliser.

Les procédés électrolytiques semblaient l'avoir définitivement emporté, la lutte semblait circonscrite entre l'électrolyse de l'hydroxyde et celle du chlorure, lorsque surgirent aux environs de 1910 plusieurs brevets basés sur l'utilisation des propriétés réductrices du carbure de calcium.

Les oxydes, les fluorures, les sulfures alcalins sont ainsi décomposés avec mise en liberté de métal. (Brevets de la *Griesheim-Elektron.*)

Dans cet ordre d'idées, la seule réaction que l'on puisse songer à appliquer au sodium est la suivante:



Cette réaction se produit dans le vide avant 800° avec un rendement satisfaisant, qui peut dépasser 80% par rapport au carbure, matière première la plus coûteuse du mélange. Il s'agit d'une réaction réversible qui ne se produit dans le sens favorable que grâce au vide qui facilite le départ du métal alcalin très volatil. En opérant en vase clos sous pression de vapeur de sodium, le chlorure de calcium est réduit et l'on obtiendrait du chlorure de sodium et du calcium partiellement combiné au carbone.

Quels sont les défauts du procédé au carbure? Il faut bien avouer qu'il en a, sans quoi il serait universellement utilisé, ce qui n'est pas le cas.

Le principal est la difficulté de maintenir dans un appareil de grandes dimensions, un vide très poussé. On dépasse difficilement le dixième de millimètre et cela est juste suffisant. Le sodium supporterait encore une légère rentrée d'air, mais la moindre trace est funeste au carbure, qui se combine aussi bien à l'oxygène qu'à l'azote, en se recouvrant d'une couche inerte qui empêche sa réaction ultérieure. Il est très difficile d'obtenir l'étanchéité parfaite d'appareils industriels. Cela est vrai également lorsqu'on travaille sous pression, mais dans ce dernier cas une légère fuite a une importance bien moindre.

Néanmoins le procédé au carbure est loin d'être abandonné et il est possible qu'on en entende parler d'ici quelque temps. Il convient de plus parfaitement au potassium que l'on n'a jamais pu obtenir en quantité notable par électrolyse.

Nous avons dit que le lithium, le rubidium et le caesium n'ont jamais été préparés autrement qu'au laboratoire.

Cela tient essentiellement à la rareté de ces éléments et au petit nombre d'applications auxquelles ils ont donné naissance, car ce ne sont pas les réactions génératrices qui font défaut.

Le lithium très fusible (180°), mais peu volatil, ne peut être ni préparé ni même fondu dans un appareil en verre, car il suffit qu'une goutte de ce métal vienne au contact d'une paroi de verre pour en provoquer la rupture immédiate. Le procédé de préparation le plus simple et le moins coûteux est, encore aujourd'hui, celui mis au point par *Guntz* en 1893<sup>1)</sup>: Electrolyse d'un mélange à poids égaux des chlorures de lithium et de potassium qui fond au dessous de 500°. On opère dans une capsule de porcelaine chauffée par un simple bec *Bunsen*. L'anode est en charbon, la cathode en fer, aucun diaphragme n'est nécessaire, un tube de verre protège le métal obtenu contre l'oxydation. Un courant de 10 ampères sous 20 volts convient parfaitement. Le seul inconvénient est la présence dans le métal obtenu, de 1 à 3 pour 100 de potassium dont il est du reste assez facile de se débarrasser par distillation dans l'hydrogène. Si l'on veut avoir immédiatement le lithium pur, on peut, comme l'ont fait *Ruff* et *Johannsen*<sup>2)</sup>, prendre comme électrolyte le bromure de lithium additionné de 15 pour 100 du chlorure.

Pour le lithium aucun procédé chimique ne peut rivaliser avec l'électrolyse.

La réduction du chlorure par le calcium fournit difficilement et d'une manière discontinue de petites quantités d'alliage lithium-calcium.

Quant à la réduction de l'oxyde de lithium par le fer, elle était considérée comme impossible jusqu'à l'année dernière, où l'un de mes collaborateurs, M. *Pinck*, est parvenu à la réaliser aux environs de 1400° sous une pression inférieure au dixième de mm., mais on ne peut songer, pour l'instant du moins, à appliquer cette réaction à une préparation.

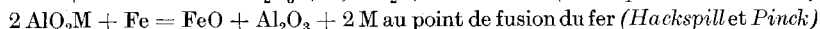
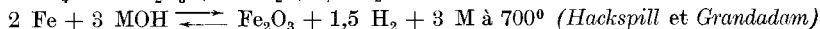
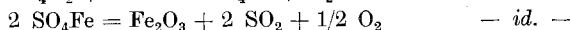
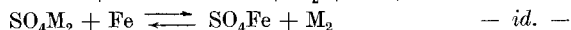
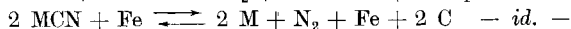
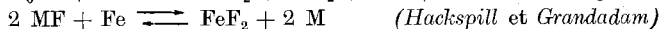
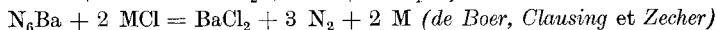
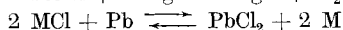
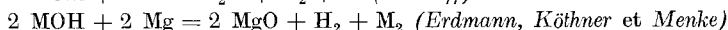
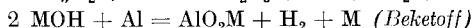
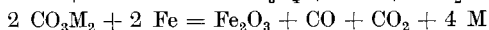
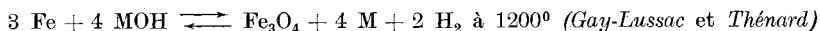
<sup>1)</sup> *A. Guntz*, C. r. **117**, 732 (1893).

<sup>2)</sup> *Ruff* et *Johannsen*, Z. El. Ch. **12**, 186 (1906).

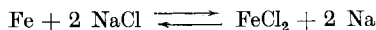
Le problème se pose tout différemment pour le rubidium et le caesium, dont la grande volatilité facilite l'élimination du champ de réaction et rend ainsi applicable à leur préparation un grand nombre de réactions réversibles.

Certes on a réalisé de bien des manières la préparation électrolytique de rubidium et de caesium. Dès 1882 *Setterberg*<sup>1)</sup>, travaillant à Bonn dans le laboratoire de *Marquart*, avait pu obtenir plusieurs grammes de caesium en prenant comme bain électrolytique un mélange fondu de quatre parties de cyanure de caesium et une partie de cyanure de baryum. Plus récemment *de Hevesy*<sup>2)</sup> a réalisé l'électrolyse des hydrates, mais il faut pour cela un bain assez abondant et les rendements sont mauvais. Il est bien préférable de faire son choix parmi les réactions chimiques dont certaines fournissent à température peu élevée et dans le vide un excellent rendement.

Voici quelques-unes de ces réactions applicables à tous les métaux alcalins sauf au lithium.



pour ne citer que les principales. Il serait facile d'en découvrir d'autres, en particulier en substituant au fer différents métaux. On peut dans presque tous les cas prévoir la réaction qui va se produire en appliquant la loi de volatilité, c'est-à-dire la vieille loi de *Berthollet*. Dans le vide ou dans un gaz inerte dilué le métal alcalin se comporte comme un véritable gaz à partir du rouge. Ce fait domine toute la chimie des métaux alcalins (du moins par voie sèche), les chaleurs de réactions n'interviennent qu'en second lieu. Ainsi le caesium dont les composés sont en général plus exothermiques que ceux du sodium, est déplacé à température moins élevée en raison de sa tension de vapeur plus grande. Lorsque à côté du métal d'autres produits de la réaction sont volatils, il peut y avoir réaction secondaire ou même réaction inverse. Par exemple: si l'on chauffe dans le vide du chlorure de potassium ou de sodium avec du fer

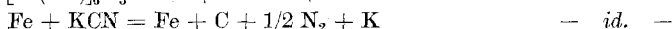
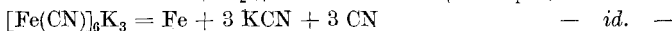
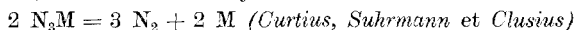


<sup>1)</sup> *Setterberg*, A. **211**, 100 (1882).

<sup>2)</sup> *G. de Hevesy*, Z. anorg. Ch. **67**, 242 (1910).

on retrouve dans la partie froide de l'appareil du sodium, du chlorure de sodium, du chlorure ferreux et du fer. Il y a donc eu volatilisation apparente du fer. On comprend aisément ce qui s'est passé, le chlorure ferreux a été volatilisé en même temps que le sodium, de sorte que dans la phase gazeuse la réaction s'est produite dans le sens de la flèche inférieure. Si l'on remplace le chlorure par le fluorure de sodium, le fluorure ferreux très peu volatil reste dans la partie chauffée et l'on retrouve le sodium seul sur la paroi froide.

C'est également la volatilité des métaux alcalins qui joue le rôle essentiel dans la décomposition ignée de certains de leurs sels: azo-thydrates cyanates, ferro- et ferricyanures.



Par conséquent on voit que je n'exagérerais nullement en parlant de « l'embarras du choix » à propos de la préparation du rubidium et du caesium.

La seule condition qui s'impose est d'opérer dans le vide et à une température assez élevée pour que ces métaux aient une pression de vapeur suffisante.

Lorsqu'on manipule une matière première aussi coûteuse, il ne faut pas trop s'inquiéter du prix des réactifs qui servent à son traitement. Que l'on utilise le calcium qui coûte dans les 10 fr. le kg., le fer ou le carbure de calcium qui ne coûtent presque rien, peu importe, si le métal isolé vaut 50 fr. le gramme.

Il faut avant tout chercher le rendement, la pureté et la facilité de l'opération. Rien de plus onéreux qu'une expérience manquée. De nombreux essais nous ont montré qu'il convenait d'éliminer tout procédé partant de l'hydroxyde, dont la préparation est assez délicate et la dessiccation complète difficile à réaliser sans pertes par évaporation. Quant à l'azo-thydrate, seul celui de sodium est un sel courant, il faut préparer soi-même les autres en passant par l'acide azo-thydrrique. La chose n'est évidemment pas très difficile, mais cela nécessite cependant un certain temps. De plus il ne faut pas oublier que les azo-thydrates de rubidium et de caesium sont de véritables explosifs, qui exigent d'être traités avec ménagement, si l'on veut éviter les accidents. Dans tous les cas cette méthode ne présente un intérêt que lorsqu'il s'agit de très petites quantités de substance. Il en est de même pour l'action de l'azo-thydrate de baryum sur les chlorures, brevetée par la Société *Philip's*<sup>1)</sup>. Elle a l'avantage de commencer à 400°, mais l'inconvénient de fournir un métal alcalin souillé de baryum. La décomposition des ferro- et ferricyanures ne donne pas un bon rendement, et du cyanure distille en même temps que le métal; les cyanates seraient préférables, mais leur préparation est

<sup>1)</sup> De Boer, Clausing et Zecher, Z. anorg. Ch. 160, 128 (1927).



délicate. Il faut passer par le cyanure, qui lui-même s'obtient en précipitant par l'acide cyanhydrique une solution d'hydrate dans l'alcool absolu.

L'action du fer sur les sulfates, carbonates et azotates alcalins ne donne pas un bon rendement en métal. Par contre on pourrait utiliser la réduction des cyanures ou fluorures. Pour les raisons déjà indiquées, mes préférences iraient au fluorure facile à préparer et qui ne donne lieu à aucun dégagement gazeux. Mais il est encore beaucoup plus commode de s'adresser aux chlorures que l'on réduira par le calcium.

C'est le plus souvent à l'état de chlorure ou de carbonate que l'on vend le caesium et le rubidium, et quand même on ne posséderait que de l'alun la préparation du chlorure ne serait pas bien pénible. Quant à la réduction par le calcium, elle se fait avec la plus grande facilité, comme je l'ai indiqué il y a déjà 23 ans<sup>1)</sup>, et elle se prête même à la préparation de très petites quantités de métal. Il est commode d'utiliser le dispositif que j'ai décrit en 1911, et qui convient du reste à la mise en œuvre de toutes les réactions énumérées plus haut<sup>2)</sup>. En principe un tube de fer servant de creuset est introduit dans un tube de verre d'un diamètre très peu supérieur (comme celui qui se trouve devant vous). Dès le rouge sombre le verre se ramollit et sous l'action de la pression atmosphérique, vient s'appliquer exactement sur le tube de fer. Si l'on a soin de ne pas chauffer tout à fait jusqu'à l'extrémité ouverte de ce dernier, on peut dépasser 800° avec du verre ordinaire, 1100° avec du pyrex, sans qu'il se produise la moindre fuite. Il est commode de chauffer électriquement. Vous verrez dans un instant le métal se dégager, il se condensera dans la partie froide de l'appareil et viendra couler dans l'ajutage vertical que l'on pourra sceller à l'étranglement.

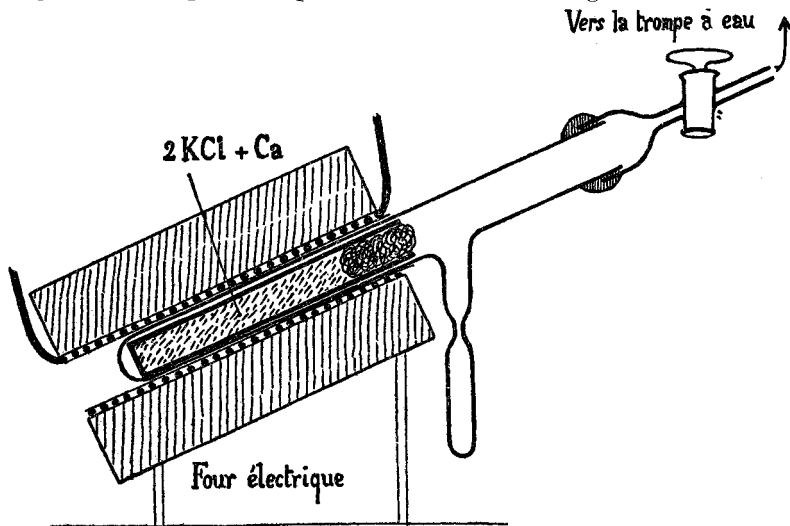


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Hackspill, C. r. **141**, 106 (1905).

<sup>2)</sup> Hackspill, Bl. [4] **9**, 446 (1911).

Si l'on n'élève pas trop la température, le métal obtenu est pur. Si non, il peut contenir une très petite quantité de calcium qu'il est très facile d'éliminer par une seconde distillation à 400° dans un simple appareil en verre. Vous pouvez constater que le vide a été fait à la trompe à eau, cela peut suffir, à la condition de séparer l'appareil de la trompe à partir de 400° environ, après que le dégagement gazeux provenant de l'action de l'hydroxyde de calcium sur le calcium est terminé. Le calcium absorbe en effet tous les gaz sauf l'argon, et termine ainsi le vide, mais si l'on peut, il est préférable d'utiliser une bonne pompe à huile donnant le centième de millimètre. Nous avons dit que les métaux préparés ainsi étaient parfaitement purs. On n'obtient pas mieux par d'autres réactions, même par la décomposition des azohydrates.

S'il s'agissait de produire en une seule opération 100 ou 200 gr., il conviendrait de recourir à l'emploi d'un appareil entièrement métallique dans le genre de celui décrit par mon collaborateur M. *Pinck*<sup>1)</sup> pour la préparation du potassium ou de l'alliage potassium-sodium. Pour préparer le sodium pur, il suffira en général de distiller le métal industriel en éliminant les têtes et les queues.

C'est ainsi que j'ai opéré pour la détermination des constantes physiques entre 1910 et 1912. Ma préoccupation principale était d'éviter toute trace de gaz ou de vapeur dans les tubes de forme diverses ou j'enfermais les échantillons de métaux destinés aux mesures.

#### *Absorption de la vapeur de mercure par les métaux alcalins.*

Je dois avouer aujourd'hui que je n'avais aucunement songé à une cause d'erreur dont l'importance m'a été révélée par les travaux de *Hughes* et *Poindexter*<sup>2)</sup>. Ces deux physiciens anglais ont montré que le potassium absorbe à la température ordinaire la vapeur de mercure et cela d'une manière assez complète et assez rapide pour que l'on puisse se servir avantageusement de ce procédé pour se débarrasser des vapeurs émises par les différents appareils utilisés pour faire le vide ou pour le mesurer.

On sait que l'on a préconisé dans ce but les feuilles d'or, le sélénium ou la basse température obtenue par l'air liquide. Le potassium est, paraît-il, plus efficace et son emploi au moins aussi facile.

Dans une expérience décrite par MM. *Hughes* et *Poindexter*, 2,5 gr. de potassium ont absorbé 3,7 gr. de mercure (soit plus de 150%) au bout de 11 semaines, à la température ordinaire et dans une atmosphère d'hélium sous très basse pression. Au delà du tube contenant le potassium, distillé dans le vide et dont la surface était parfaitement propre, aucune trace de vapeur n'était décelable au spectroscopie même avec une décharge très lumineuse. Après 11 semaines, la surface du métal

<sup>1)</sup> *Pinck*, Thèse. Strasbourg 1928.

<sup>2)</sup> *Hughes* et *Poindexter*, Phil. Mag. [6] 50, 423 (1925).

alcalin était sans doute complètement et profondément amalgamée et l'on percevait parfaitement la raie 5461 dans l'atmosphère qui jusque là ne l'émettait pas.

Cette expérience est extrêmement intéressante et l'on peut même dire, un peu inquiétante, car au premier abord elle jette un doute sur l'exactitude des constantes physiques des métaux alcalins, qui ont été mesurées le plus souvent sur des métaux distillés dans le vide d'une trompe à mercure. Fort heureusement il se trouve que je me suis mis, sans m'en douter, à l'abri de cette cause d'erreur dans plusieurs de mes expériences. En particulier pour la mesure des pressions de vapeur saturante j'ai toujours opéré dans le vide de *Dewar*, obtenu en refroidissant du charbon de noix de coco dans l'air liquide.

Du reste, même pour les distillations faites en présence de vapeur de mercure dont la pression saturante est de l'ordre de  $2 \times 10^{-4}$  mm. à 20°, il ne faut pas se laisser impressionner par les 150 pour 100 trouvés par nos confrères d'outre-Manche au bout de 11 semaines, c'est à dire 1848 heures. N'oublions pas cette condition de temps. La distillation d'un échantillon de métal alcalin ne dure guère plus d'une heure. Si le poids de mercure fixé était proportionnel au temps, cela ne ferait pas une teneur considérable en impureté, admettons même qu'au début l'absorption marche plus vite nous ne dépasserions probablement pas 1 à 2 pour 1000. Il serait cependant fort intéressant de vérifier expérimentalement ces nombres pour les différents métaux.

Du reste une première confirmation grossière résulte de ce que les constantes mesurées par plusieurs expérimentateurs par des méthodes très différentes ont fourni des nombres assez concordants.

#### *Pression de vapeur saturante.*

En raison de leur influence sur beaucoup d'autres propriétés les pressions de vapeur ont en particulier donné lieu à de nombreuses mesures. Citons en particulier *Kröner*<sup>1)</sup>, *Minkowski*, *Füchtbauer* et *Schell*, *Zisch*, *Wartenberg* et *Gebhardt*, *Edmondson* et *Egerton*<sup>2)</sup>. En lisant ces mémoires je n'ai pas eu l'impression qu'il faille renoncer aux nombres que j'ai trouvés, car ils ont au moins l'avantage d'être le résultat de mesures directes<sup>3)</sup>.

En principe un tube en U (fig. 2) est constitué par deux branches verticales A et B de 25 cm. de haut sur 0,8 cm. de diamètre, réunies par un tube C capillaire de 0,2 cm. de diamètre intérieur et 8 à 10 cm. de long. L'appareil étant rempli de métal jusqu'à mi-hauteur, la branche A est maintenue au voisinage du point de fusion du métal<sup>4)</sup>, tandis que B est portée à des températures plus élevées. L'appareil étant

<sup>1)</sup> *Kröner*, Ann. Physik [4] **40**, 438 (1913).

<sup>2)</sup> *Edmondson* et *Egerton*, Proc. Roy. Soc. London, A **113**, 520 (1927).

<sup>3)</sup> *Hackspill*, Ann. chimie et physique [8] **28**, 613 (1913).

<sup>4)</sup> P. de F. du Cs 28,25°, du Rb 39°, du K 63,5°, du Na 97,6°, du Li 180°.

fermé et ne contenant que le métal et sa vapeur, la différence entre la hauteur des niveaux dans les deux branches est due non seulement à la différence de densité, comme dans l'expérience de *Dulong et Petit*, mais aussi à la tension de vapeur en B, la pression de vapeur au point de fusion étant négligeable par rapport à ce que l'on peut mesurer par cette méthode.

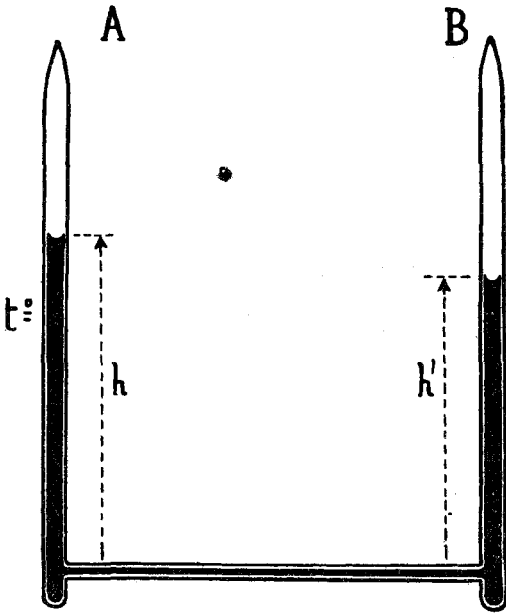


Fig. 2.

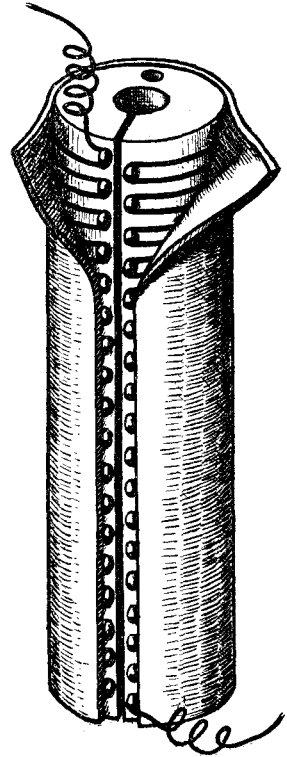


Fig. 3.

Pour le chauffage j'ai obtenu de très bons résultats avec deux cylindres d'aluminium de 30 cm. de haut sur 5 de diamètre, percés suivant leur axe d'un trou de 1 cm. et d'un autre plus petit parallèle au premier, destiné à recevoir un thermomètre (fig. 3). Une fente de 0,2 cm. taillée suivant une génératrice du cylindre pénètre jusqu'à la cavité centrale et permet d'observer et de mesurer la hauteur du ménisque, lorsqu'il est éclairé par une source de lumière puissante. Le fil destiné au chauffage électrique ne doit évidemment pas passer devant cette fente, ce qui gênerait énormément les observations, et l'enveloppe calorifuge ne doit pas non plus déborder sur elle.

Si je me permets de vous décrire ce dispositif avec quelques détails, c'est qu'il peut rendre de grands services dans bien des cas où l'on

veut obtenir une température uniforme et constante. J'ai pu en particulier l'utiliser pour la mesure de la température critique de l'oxychlorure de carbone.

Le courant d'une batterie d'accumulateurs est assez régulier pour permettre d'assurer la constance de la température pendant le temps nécessaire aux mesures, il serait facile d'augmenter la précision par l'emploi de régulateurs automatiques tels que ceux de *la Cambridge*, d'*Heraeus* ou de *Poulenc*.

La principale objection que l'on puisse faire à mon dispositif est le dégagement possible de gaz au moment de l'attaque du verre qui est inévitable puisqu'elle commence déjà, très lentement, il est vrai, à 300°. Mais tant pour ces mesures que pour bien d'autres je n'ai jamais rien constaté de semblable. Le tube en U décrit plus haut fortement coloré en brun par un long usage donne encore le choc du « marteau d'eau » lorsqu'on l'incline de manière à rassembler le métal dans une seule branche.

Si l'on trace les courbes des tensions à l'aide des valeurs que j'ai obtenues et en les prolongeant en dessous de 250° et au dessus de 400° à l'aide des chiffres d'autres expérimentateurs on voit (fig. 4) que les courbes du caesium, du rubidium, du potassium et du sodium, divergentes à l'origine, sont ensuite presque parallèles, les trois premières étant très rapprochées les unes des autres. La courbe du sodium est déjà un peu à l'écart, tandis que celle du lithium, beaucoup plus éloignée, classe nettement ce métal parmi les alcalino-terreux, comme bien d'autres propriétés du reste.

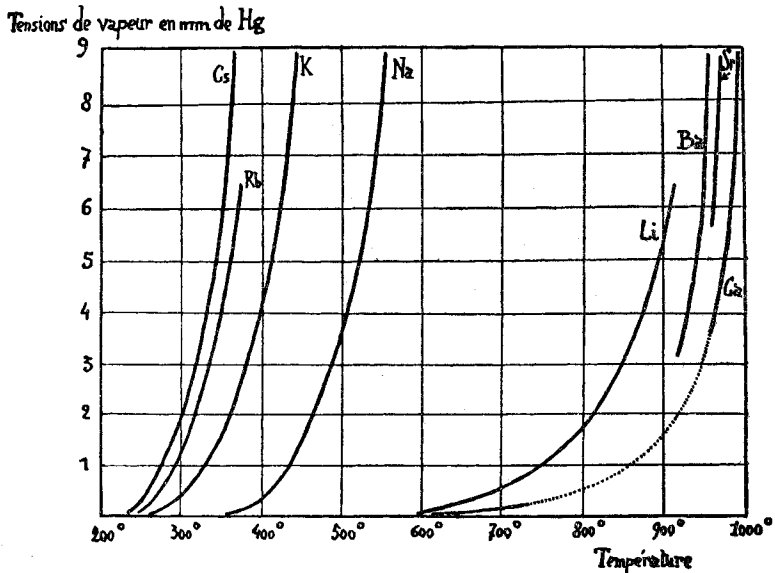


Fig. 4.

Les points d'ébullition sous 760 mm.:

Cs 670°; Rb 696°; K 759°; Na 877,5°; Li 1400°

s'accordent à peu près avec les tensions de vapeur. Il est vrai que l'extrapolation est telle que cela n'a rien de surprenant.

On s'accorde en général pour admettre que les métaux alcalins sont monoatomiques, au moins à partir du rouge. Les mesures de densité de vapeur confirment en gros cette hypothèse, mais leur précision n'est pas grande. Dans un appareil en verre il est facile de trouver, comme c'est arrivé à *Jewett*<sup>1)</sup>, des nombres 5 ou 6 fois trop grands. Lorsqu'on cherche à saturer un ballon par la vapeur de sodium, au bout de peu de temps le verre est attaqué, il se forme un silicate de plus en plus soluble et tout se passe comme s'il y avait adsorption de la vapeur par le verre. Lorsqu'on fait le dosage alcalimétrique on a d'abord un premier virage, puis la solution redevient alcaline par suite de l'entrée en solution d'une nouvelle quantité de silicate, et si l'on attend assez longtemps, on peut arriver à un titre très supérieur à celui obtenu tout d'abord.

Il y a là une réaction curieuse qu'il y aurait lieu d'étudier plus à fond.

On a bien songé à remplacer le verre par un autre corps, mais lequel? C'est encore le fer, qui conviendrait le mieux, bien qu'à haute température il se produise des phénomènes d'adsorption et qu'en outre les expériences soient beaucoup plus difficiles à réaliser qu'avec le verre.

#### *Gaz à une dimension.*

Qu'elle soit mono- ou diatomique, la vapeur émise par le sodium donne lieu à un curieux phénomène observé pour la première fois par *Dunoyer*<sup>2)</sup>. Dans le vide de *Dewar* elle ne se comporte pas comme ce que l'on est convenu d'appeler un jet de vapeur, c'est-à-dire qu'elle ne contourne pas les obstacles en formant des remous et en se diffusant dans tous les sens. Les molécules sont projetées en ligne droite avec une vitesse très grande, et donnent sur une paroi froide un dépôt qui se forme à une distance qui peut atteindre 15 ou 20 cm. de la surface du métal chauffé. Un obstacle de faible surface, par exemple une baguette de verre introduite sur le trajet de la vapeur, donnera une sorte d'ombre sur l'écran du fond, c'est-à-dire une trace non recouverte du dépôt métallique.

Ce rayonnement matériel d'origine purement thermique et qui ne porte aucune charge d'électricité, s'observe particulièrement bien avec le sodium, peut-être à cause du rapport qui existe entre sa tension de vapeur et la vitesse de ses molécules<sup>3)</sup>, mais peut-être aussi pour

<sup>1)</sup> *Jewett*, *Phil. Mag.* [6] **4**, 546 (1902).

<sup>2)</sup> *L. Dunoyer*, *Le Radium* **8**, 142 (avril 1911).

<sup>3)</sup> On sait que cette vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue et inversement proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire, ce qui donne à 400° C. 565 m. par seconde pour Na<sub>2</sub>, et 795 m. si le sodium est monoatomique, la vitesse de H<sub>2</sub> à 0° étant de 1850 m.

une toute autre raison. Toujours est-il que *L. Dunoyer* a réalisé ainsi un jet de molécules parallèles ou, si l'on veut, le gaz à « une dimension » imaginé par *H. Poincaré*.

Je ne puis m'étendre longuement sur les travaux inspirés par cette belle expérience, dont on oublie trop souvent de citer l'auteur<sup>1)</sup>, ce serait sortir, non seulement du cadre de cette causerie, mais encore du domaine de la chimie.

J'ai tenu cependant à attirer votre attention sur elle, car j'éprouve, je dois l'avouer, une certaine satisfaction à penser que ce sont mes chers métaux alcalins qui ont fourni la preuve la plus directe de la conception fondamentale de l'agitation moléculaire, et permis d'atteindre en quelque sorte l'atome isolé, c'est-à-dire non perturbé par des chocs.

### *Fluorescence de la vapeur des métaux alcalins.*

C'est également à *L. Dunoyer* que l'on doit d'avoir fait l'étude complète du spectre de fluorescence des métaux alcalins.

*Wiedemann* et *Schmidt*<sup>2)</sup> avaient déjà constaté en 1896 qu'en concentrant un puissant faisceau de rayons solaires sur de la vapeur de sodium, obtenue en chauffant un morceau de ce métal dans un petit ballon de verre, on obtient une belle fluorescence verte qui, examinée au spectroscope, donne un spectre où la raie D élargie occupe une place importante et dont la partie la plus brillante est constituée par une région verte sillonnée d'une multitude de raies. En opérant dans un appareil en acier, *Wood*<sup>3)</sup> a, lui aussi, obtenu la bande verte cannelée du sodium et de plus une bande rouge qui coïncidaient exactement avec le spectre d'absorption de la vapeur de sodium, à l'exception toutefois de la raie d'absorption D qui, selon l'expression du savant américain, « n'est en aucune manière reliée à la production de la fluorescence, bien que l'absorption en ce point du spectre soit beaucoup plus intense qu'en tout autre ».

En 1904 *Puccianti*<sup>4)</sup> obtint le même spectre que *Wiedemann* et montra en outre que de la lumière privée de la radiation D fournit un spectre de fluorescence également privé de cette radiation. La question en était là et les mêmes auteurs avaient fait en outre certaines expériences sur le potassium, lorsque, en 1911, *Dunoyer*<sup>5)</sup> reprit cette étude et l'étendit aux métaux alcalins rares.

Lorsque le sodium est parfaitement purifié par distillation fractionnée dans le vide, la fluorescence excitée par un faisceau de lumière

<sup>1)</sup> Voir à ce propos la note de *Dunoyer*, C. r. **171**, 903 (1920).

<sup>2)</sup> *Wiedemann* et *Schmidt*, Wied. Ann. Physik **57**, 447 (1896).

<sup>3)</sup> *Wood*, Proc. Roy. Soc. London **69**, 157 (1902); Phil. Mag. [6] **5** (janvier 1902). — *Wood* et *Moore*, Phil. Mag. [6] **6**, 362 (1903).

<sup>4)</sup> *Puccianti*, Atti accad. Lincei **13**, II, 453 (1904).

<sup>5)</sup> *Dunoyer*, Le Radium **9**, 218 (1912).

blanche est jaune orangée, et l'on ne retrouve le spectre vert cannelé décrit par *Wiedemann* et par *Wood* que lorsque l'on utilise du métal impur. La lumière jaune possède la longueur d'onde de la raie D. Cette raie constitue, dans le domaine visible, tout le spectre de fluorescence ou de résonance de la vapeur de sodium.

Les spectres de fluorescence de la vapeur de potassium et de rubidium sont particulièrement lumineux et les raies dominantes qu'elles émettent se trouvent dans le rouge. De là un phénomène extrêmement beau que je tiens à vous montrer. Les ballons de pyrex (d'environ  $\frac{3}{4}$  de litre que voici) contiennent très peu de métal que je vais vaporiser en le chauffant avec un fort bec *Meker* qui va me permettre d'atteindre rapidement 300 à 350°. Il y aura alors assez de vapeur pour qu'un faisceau de lumière blanche, fourni par la lampe à arc de cette lanterne, illumine le ballon en rouge.

On ne peut malheureusement pas prolonger l'expérience bien longtemps, car le verre est vite attaqué et prend une coloration brune de plus en plus accentuée qui diminue beaucoup l'intensité du phénomène. La fluorescence de la vapeur de caesium est beaucoup moins brillante, son aspect général est verdâtre.

#### *Résistance électrique.*

Parmi les propriétés électriques la résistance a donné lieu à un grand nombre de mesures qui sont loin de concorder. Les nombres que j'ai obtenus sont inférieurs à ceux de mes prédécesseurs, parceque les tubes que je remplissais, d'abord de mercure, ensuite de métal soigneusement distillé, au lieu d'être presque capillaires, avaient un diamètre intérieur de 10 à 12 mm., ce qui donnait aux vides produits par le retrait du métal au moment de la solidification, une importance relative beaucoup moindre. Malgré la petitesse des quantités mesurées, qui étaient de l'ordre du millième d'ohm, et nécessitaient l'emploi du pont double de *Thomson*, je reste convaincu que ma méthode est plus précise que celles employées précédemment.

Voici seulement les résistances spécifiques à 0°

Cs 18,2; Rb 11,6; K 6,3; Na 4,3.

Ce sont des nombres très faibles par rapport au mercure, 94,07, et qui sont de l'ordre de ceux que l'on obtient avec l'aluminium. Aussi a-t-on proposé l'emploi de tubes d'acier remplis de sodium comme câbles électriques. Mais jusqu'ici je ne sache pas que cette idée ait eu la moindre application.

#### *Pouvoir thermo-électrique.*

Le pouvoir thermo-électrique des métaux alcalins à l'état solide comme à l'état liquide ne présente aucune particularité en ce qui concerne le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium. Seul le caesium se distingue, non seulement des métaux de son groupe, mais de tous les



autres métaux étudiés à ce point de vue spécial, par le fait qu'il présente au moment de sa fusion un changement de sens du phénomène et même une discontinuité très nette. Les courbes de la figure 5 donnent la force thermo-électrique d'un couple Pt-Rb et d'un couple Pt-Cs.

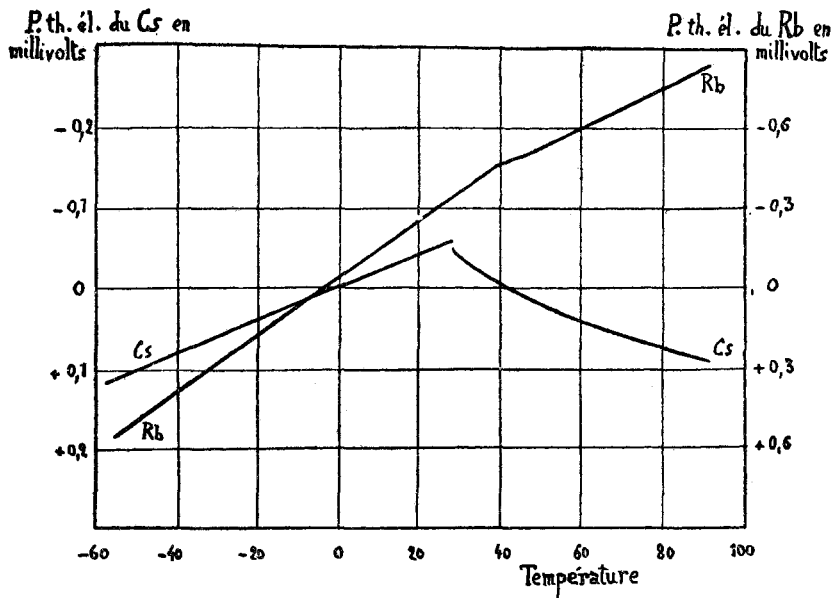


Fig. 5.

Elles sont la reproduction exacte de celles que nous avons enregistrées, M. W. Broniewski et moi, à l'aide d'un galvanomètre du genre *Saladin-Le Chatelier*, modifié par mon collaborateur. Vous pouvez constater que le point de fusion du rubidium ( $38^{\circ}$ ) est marqué par un point anguleux de la courbe. Le potassium et le sodium fournissent des résultats tout à fait analogues, qui n'ont pas été reportés sur la figure pour ne pas l'embrouiller; par contre le point de fusion du caesium ( $28^{\circ}$ ) se manifeste par une rupture de la courbe suivie d'un changement de signe de la dérivée. Il semble qu'à la température de fusion le métal solide ait un potentiel supérieur de 20 microvolts à celui du métal liquide. Je ne crois pas que l'on connaisse d'autre exemple de ce phénomène. Il est vrai qu'avec la plupart des métaux les expériences sont difficiles à réaliser.

#### *Effet photo-électrique.*

Si le pouvoir thermo-électrique n'a aucune application, il n'en est pas de même de l'effet photo-électrique des métaux alcalins. On sait comment *Hertz* découvrit en 1887 qu'une plaque de métal, zinc ou cuivre, chargée négativement, perd rapidement sa charge sous l'in-

fluence d'un faisceau de lumière ultra-violette. Il y a émission d'électrons par la plaque sous l'action de la lumière, cette émission est d'autant plus abondante que l'intensité lumineuse est plus grande, et il y a même proportionnalité entre les deux phénomènes si l'on sait s'y prendre. Avec la plupart des métaux la longueur d'onde  $\lambda_0$  pour laquelle l'effet photo-électrique commence à se manifester, se trouve dans l'ultra-violet ou à la limite du visible, et il s'accroît lorsque  $\lambda$  diminue. Au contraire avec les métaux alcalins  $\lambda_0$  se trouve dans le rouge ou même dans l'infra-rouge, de sorte que l'effet s'étend à tout le spectre visible, avec cet autre avantage de présenter un maximum qui se trouve vers 540 pour le caesium, 470 pour le rubidium, 440 pour le potassium, 420 pour le sodium, 405 pour le lithium comme vous pouvez le constater sur la figure 6. *Pohl et Pringsheim* ont publié de nombreuses courbes relatives aux métaux alcalins, à leurs hydrures, à leurs alliages et amalgames.

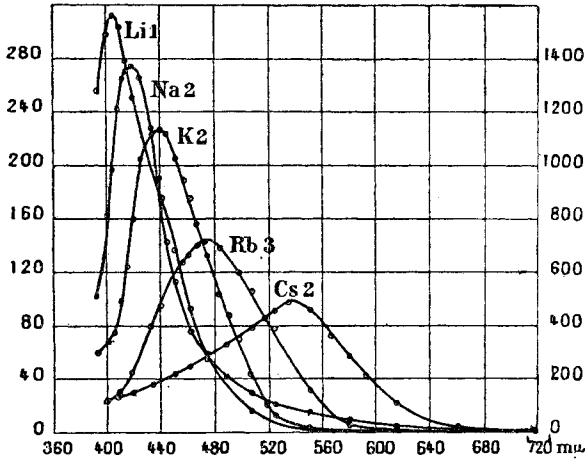


Fig. 6.

L'une des caractéristiques de l'effet photo-électrique est d'être instantané, de ne présenter qu'une inertie tout à fait négligeable et de cesser par conséquent, en même temps que l'éclaircissement. Ce sont là des avantages extrêmement marqués sur les cellules au sélénium qui ne laissent passer le courant qu'avec un léger retard difficilement compatible avec leur emploi pour la téléphotographie ou la télévision.

L'altérabilité des métaux alcalins n'est pas un inconvénient, car il est facile d'opérer en vase clos, à la condition que ce vase soit transparent. La pile ou cellule photo-électrique est une petite ampoule en verre ou en quartz sur les parois de laquelle est formé un dépôt de métal alcalin mis en communication avec l'extérieur par un fil de platine ou de tungstène, traversant la paroi et servant de cathode. Un anneau métallique placé au dessus et à 2 ou 3 cm. du métal sert d'anode. Les

deux électrodes sont munies d'anneaux de garde mis au sol pour éviter que les charges électriques ne cheminent sur la surface du verre. Sans cette précaution il y a passage d'un courant qui n'est pas négligeable, même dans l'obscurité. L'appareil fonctionne soit dans un vide très poussé, soit dans une atmosphère d'argon sous une pression de l'ordre du millimètre. Comme l'intensité du courant que l'on mesure est le plus souvent très faible, on se sert d'un électromètre à quadrant ou à corde; mais dans le cas de fortes intensités lumineuses on peut fort bien utiliser un galvanomètre comme je vais le faire ici. La préparation de cette expérience est très simple, elle est représentée schématiquement sur la figure 7. Vous pouvez constater qu'une boîte métallique mise au sol protège la cellule et ne laisse pénétrer la lumière que par l'ouverture O.

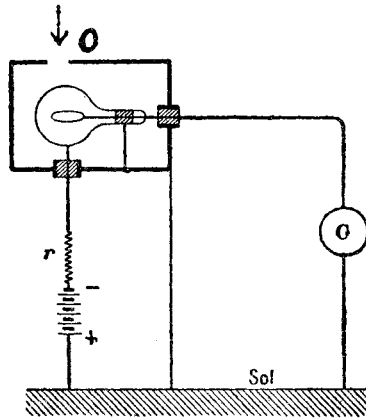


Fig. 7.

La mesure du courant peut se faire soit par la méthode balistique soit en utilisant la vitesse de déplacement du spot. Je ne vous décrirai pas le remplissage de l'ampoule pas plus que les traitements que l'on doit lui faire subir pour augmenter sa sensibilité. Ce serait trop long et vraiment peu intéressant. Sachez seulement que c'est une opération délicate qui nécessite de multiples précautions. Même à l'heure actuelle ou tout a été publié, on ne parvient pas immédiatement à construire une cellule sensible et possédant une loi de proportionnalité rigoureuse entre l'énergie lumineuse incidente et l'intensité du courant photo-électrique. J'ai eu l'occasion d'étudier la question de près, car les premières appareils de ce genre fabriqués en France par M. Rougier l'ont été dans mon laboratoire en 1922.

Cet astronome a utilisé en particulier des cellules de quartz pour des mesures de photométrie stellaire de grande précision faites à l'observatoire de Strasbourg et à celui du Pic du Midi<sup>1)</sup>. Aujourd'hui on

<sup>1)</sup> G. Rougier, Revue d'Optique 2, 133 à 166 et 365 à 383 (1923).

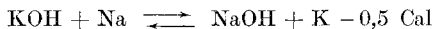
trouve des cellules chez de nombreux constructeurs, la téléphotographie et la télévision sont les principales applications, mais il y en a bien d'autres. C'est ainsi que l'on commence à les utiliser d'une manière courante pour l'échantillonnage des étoffes. On sait combien il est difficile de reproduire d'une façon exacte la couleur d'un tissu lorsqu'on ignore la composition du bain qui a servi à le teindre. Jusqu'à ces dernières années cela se faisait empiriquement et dépendait uniquement de l'œil de l'opérateur. Grâce à la cellule au potassium on peut maintenant mesurer les intensités de trois ou quatre couleurs fondamentales sélectionnées par des écrans dont le pouvoir absorbant est connu. Une couleur quelconque est ainsi définie par trois ou quatre nombres. Le photocolorimètre à cellule donne des résultats remarquables et la maison *Dollfus Mieg* l'utilise d'une manière courante.

Les propriétés chimiques des métaux alcalins ne sont pas moins remarquables que leurs propriétés physiques. Je me contenterai de vous parler de quelques composés binaires, en attirant votre attention sur les faits qui ont pu passer inaperçus au moment de leur découverte.

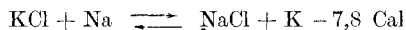
#### *Alliages.*

Toute une série d'alliages du potassium et du sodium ont été étudiés, en particulier dans le laboratoire de *Tammann*. Si les recherches sur les composés correspondant du rubidium et du caesium sont beaucoup moins nombreuses, c'est par raison d'économie et aussi parce qu'il y a peu de chances pour que leurs propriétés présentent un intérêt spécial.

Je n'ai pas besoin de vous rappeler que les alliages du potassium avec le sodium sont liquides entre de très larges limites de composition. On prépare industriellement l'alliage potassium-sodium, ou du moins un produit qui se rapproche de cette formule. Oxydé à l'air sec il donne le mélange  $K_2O_4$  et  $Na_2O_2$ , qui sous le nom d'Oxylythe sert à préparer l'oxygène. Etant donné le prix peu élevé du sodium, il est avantageux d'utiliser la réaction préconisée par *Jaubert* en 1908:



qui se fait avec la plus grande facilité à la température de fusion de la soude, et peut donner naissance, si on le désire, à des alliages très riches en potassium. J'ai montré l'année dernière avec l'un de mes collaborateurs, *M. E. Rinck*, qu'il n'est pas indispensable de partir de la potasse difficile à déshydrater complètement, et que le chlorure de potassium donne d'aussi bons résultats pourvu que l'on élève la température à  $800^0$  au lieu de  $400^0$



Nous avons d'autre part montré, aussi bien pour la première que pour la seconde réaction, la possibilité d'appliquer la loi d'action de masse, comme si l'on se trouvait en milieu homogène. En agitant vigoureusement les mélanges réagissant de manière à former une émulsion qui se

sépare par refroidissement en deux phases, l'une saline, l'autre métallique, dont on peut faire l'analyse séparément, on trouve une constante de l'équilibre

$$\frac{[\text{KCl}][\text{Na}]}{[\text{NaCl}][\text{K}]} = 11 \text{ environ pour } 900^{\circ} \text{ et } 15 \text{ à } 800^{\circ}$$

$$\frac{[\text{KOH}][\text{Na}]}{[\text{NaOH}][\text{K}]} = 0,5 \text{ environ entre } 500 \text{ et } 700^{\circ}.$$

Il est naturel que cette dernière constante varie fort peu avec la température, étant donné le mouvement thermique presque nul qui accompagne la réaction. Je puis vous préparer ici même dans ce petit tube de fer, fermé par un bouchon à vis, une petite quantité d'alliage liquide. Cela ne demandera que le temps nécessaire pour obtenir la fusion du chlorure de potassium. En ce qui concerne les métaux alcalins rares, *de Hevesy* avait déjà montré en 1910, que l'hydroxyde de rubidium chauffé avec du sodium fournit un alliage liquide pouvant contenir jusqu'à 80 pour 100 de rubidium.

### *Hydrures.*

Tout le monde sait que l'hydrogène se combine facilement aux métaux alcalins vers 300° et sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. On se souvient également des belles synthèses réalisées par *Moissan* à partir de ces composés. Je regrette de ne pouvoir vous montrer la magnifique expérience qui consiste à faire passer de l'hydrogène sec sur du potassium distillé dans le vide et présentant une surface parfaitement brillante. On voit des cristaux se former rapidement sur le métal fondu, se développer à vue d'œil et pour ainsi dire pousser comme une plante. Des aiguilles de plusieurs millimètres de longueur peuvent ainsi prendre naissance, puis elles se subliment peu à peu et viennent tapisser la paroi froide. J'ai cherché à reproduire, en les modernisant et en les appliquant au rubidium et au caesium, les expériences de *Troost* et *Hautefeuille* sur les tensions de dissociation, mais n'ai pu parvenir à une tension fixe en raison de la rapide distillation du métal qui sort ainsi du champ de réaction. Le seul hydrure qui semble appelé à des applications industrielles est l'hydrure de sodium, qui se prépare très facilement vers 26° sous 10 ou 15 atmosphères. Ce composé a été utilisé en particulier par *Hugel*<sup>1)</sup> qui transforme ainsi les brais de houille en huiles.

Le plus stable de la famille est l'hydrure de lithium qui se rapproche beaucoup des alcalino-terreux et peut se préparer même sous pression réduite. C'est le seul qui ait été fondu; on l'a même décomposé par électrolyse.

### *Oxydes.*

La combinaison des métaux alcalins avec l'oxygène est encore plus facile à réaliser que celle avec l'hydrogène; elle prend naissance même

<sup>1)</sup> *Hugel*, C. r. du 8<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle, Strasbourg 1928.

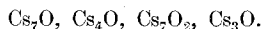
à basse température et sous faible pression comme l'a montré *Rengade*. La vapeur d'eau réagit encore mieux que l'oxygène avec formation d'hydrate. J'ai constaté avec *R. Bossuet* que cela commence à  $-116^{\circ}$  avec le caesium,  $-108^{\circ}$  avec le rubidium,  $-105^{\circ}$  avec le potassium et  $-98^{\circ}$  pour le sodium, les chaleurs d'oxydation déterminées par *Rengade* étant :

83,2, 80, 75 et 56,5 Cal.

C'est également ce savant qui a le premier obtenu à l'état de pureté les oxydes  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  par une oxydation partielle et distillation de l'excès de métal dans le vide<sup>1</sup>). Il a ainsi obtenu des cristaux rouges de  $\text{Cs}_2\text{O}$  et  $\text{Rb}_2\text{O}$ , jaunes de  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Une trace de métal en excès suffit pour modifier profondément la couleur de ces oxydes qui deviennent grisâtres ou noirs. Ce changement de couleur, en même temps qu'il est un critérium de pureté, explique en partie les divergences qui caractérisent les descriptions des prédécesseurs de *Rengade*. Si au lieu d'un excès de métal on utilise un excès d'oxygène par rapport à  $\text{M}_2\text{O}$ , on peut obtenir à chaud des peroxydes de la forme  $\text{M}_2\text{O}_2$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  et  $\text{M}_2\text{O}_4$ ; sauf pour le sodium qui ne donne que  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Pour le potassium et le sodium nous avons donc quatre degrés d'oxydation, ce qui est déjà un nombre supérieur à la moyenne. Le caesium fait encore beaucoup mieux, il en a huit qui paraissent bien établis.

L'oxyde  $\text{Cs}_2\text{O}$  est extrêmement soluble dans le caesium et modifie considérablement le point de fusion de ce dernier. C'est ainsi que lorsque l'on ouvre un instant à l'air un tube contenant du caesium métallique, dont la température de fusion est  $28^{\circ}$ ,  $25$ , il prend immédiatement une couleur mordorée, entre en fusion et ne se solidifie plus qu'à une température très inférieure à la température ordinaire. *Rengade*<sup>2</sup>) a pu établir le diagramme de fusibilité du système  $\text{Cs}_2\text{O}$ —Cs, grâce à une technique très délicate que l'on ne saurait trop admirer, et il a obtenu les courbes que vous voyez sur ce tableau (fig. 8).

Vous pouvez constater l'existence de quatre combinaisons définies



La première fond à  $+3^{\circ}$ , les autres se transforment l'une dans l'autre et dans le protoxyde, les températures de transformation étant  $+10$ ,  $+50^{\circ}$ ,  $+170^{\circ}$ . On constate également l'existence de deux eutectiques, l'un à  $-2^{\circ}$ , l'autre à  $-12^{\circ}$ .

Tout cela est fort joli, me direz-vous, mais sur le papier on peut interpréter les expériences dans le sens le plus favorable, et tant que l'on n'aura pas isolé ces multiples oxydes un doute subsistera. Cette objection n'est pas valable, car  $\text{CsO}_2$  a été isolé, et croyez bien que si *Rengade* en avait le loisir et n'était pas absorbé par des travaux d'un ordre tout différent, il lui serait facile d'isoler les autres. Pour  $\text{Cs}_7\text{O}_2$ ,

<sup>1</sup>) *Rengade*, Ann. chim. et physique [8] **14**, 540 (1908).

<sup>2</sup>) *Rengade*, C. r. **148**, 1199 (1909).

il lui a suffi de centrifuger dans le vide à la température ordinaire, le mélange à 0,47 ou 0,48 d'oxygène. Il a séparé ainsi, d'un liquide mordoré, des cristaux en forme de longs prismes rappelant comme forme et couleur le permanganate de potassium, et dont la composition correspond exactement à la formule indiquée par le diagramme.

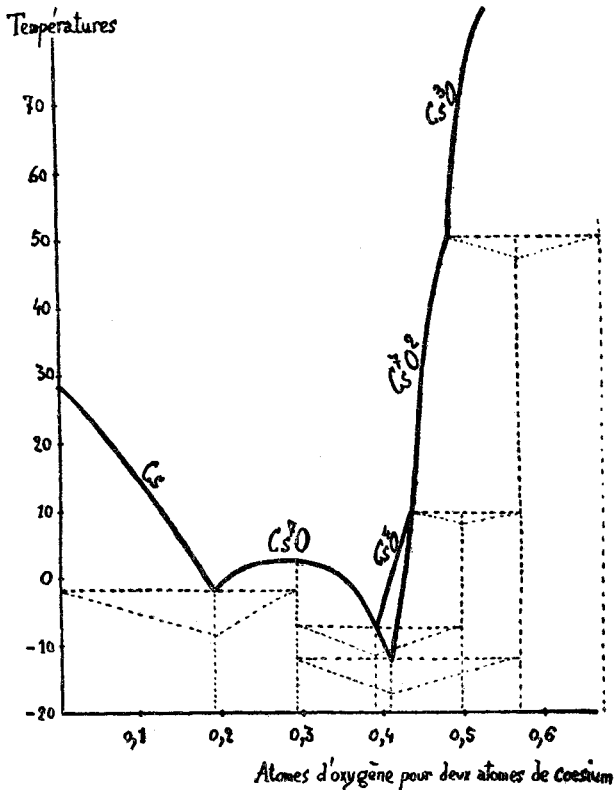
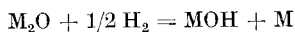


Fig. 8.

En répétant la même opération à des températures convenablement choisies, on obtiendrait Cs<sub>7</sub>O, Cs<sub>4</sub>O et Cs<sub>3</sub>O.

Les autres métaux du groupe monovalent ne donnent pas de sous-oxydes, et l'analyse thermique faite dans les mêmes conditions que précédemment se résume en un diagramme des plus simples avec un seul eutectique M<sub>2</sub>O-M.

Une propriété des protoxydes qui pourra paraître curieuse, est leur réduction facile par l'hydrogène avec formation d'hydrate et mise en liberté de métal ou d'hydrure :



Les hydrates, à l'exception de celui du lithium, qui perd son eau avant le rouge, sont extrêmement stables et se volatilisent sans décomposition.

Les sulfures  $M_2S$  ont été obtenus et étudiés dans le laboratoire de *Rengade* par *Costeanu*, et j'ai moi-même entrepris en 1912, avec *Robert Bossuet*, l'étude des phosphures.

### Phosphures.

*Joannis* avait préparé  $PK_3$  et  $PNa_3$  par l'action du phosphore d'hydrogène gazeux sur les métaux ammonium, et *Hugot*  $P_5K$  et  $P_3Na$  par action du phosphore rouge sur les mêmes substances; mais les résultats obtenus par divers auteurs par union directe des éléments étaient peu nets et fort discutables. Il faut observer un certain nombre de précautions et en particulier travailler dans un bon vide avec des produits très purs, pour combiner sans accident les métaux alcalins avec le phosphore. Avec un excès de métal le produit obtenu est noir, si on le chauffe vers  $400^\circ$ , il émet de la vapeur métallique avec une tension très faible et change brusquement de coloration après 100 ou 150 heures de chauffe. Le phosphore est alors devenu brun à chaud, jaune citron à froid et sa formule correspond exactement à  $P_5M_2$ . Il est extrêmement stable et si l'on chauffe plus haut, il ne perd plus de métal et se sublime sans décomposition. L'eau décompose ces corps avec formation de phosphore d'hydrogène  $PH_3$  et d'un phosphore solide qui est très probablement  $P_5H_2$ . L'ammoniac liquide par contre les dissout parfaitement. On peut même dans ce dissolvant obtenir par double décomposition toute une série de phosphures  $P_5Ca$ ,  $P_5Pb$ ,  $P_5Ag_2$ , etc., insolubles dans l'ammoniac. Ce sont des sels de  $P_5H_2$  qui est acide, de même que  $N_3H$ , alors que  $PH_3$  et  $NH_3$  sont des bases.

Mon collaborateur *Pinck* dont je vous ai déjà cité le nom a probablement obtenu  $P_5K_2$  par une voie toute différente: par action du fer sur le métaphosphate de potassium dans le vide vers  $1400^\circ$ . Dans ces conditions une poussière jaune se dépose sur la paroi froide de l'appareil. Cette poussière est décomposée par l'air humide et par l'eau avec formation de phosphures d'hydrogène gazeux et solide, elle est malheureusement toujours mêlée de potasse et de phosphate, de sorte que l'analyse ne donne rien de probant.

Si le phosphore se combine violemment aux métaux alcalins, l'arsenic et l'antimoine donnent sans incandescence des alliages encore mal connus. Quant au bore, au silicium et au carbone, *H. Moissan* affirme dans son traité de chimie qu'ils ne se combinent directement qu'au lithium.

### Carbures.

Les carbures  $C_2M_2$  ont été obtenus par *C. Matignon* en faisant barboter l'acétylène dans les métaux fondus et maintenus un peu au dessus



de leur point de fusion. La chaleur les décompose dès 300° ou 400°, mais leur formation endothermique permettait de préjuger de leur stabilité à haute température. C'est ce que nous avons pu vérifier, M. *Schwartz*<sup>1)</sup> et moi, en chauffant aux environs de 900° du potassium ou du sodium avec du graphite dans un tube de nickel scellé par soude autogène. En refroidissant brusquement et traitant le produit obtenu par l'alcool, nous avons pu caractériser et même isoler quelques centimètres cubes d'acétylène qui ne peuvent provenir que de la décomposition d'un carbure alcalin. Si le refroidissement est lent, la rétrogradation est totale et l'on obtient uniquement de l'hydrogène.

On peut expliquer par cette formation intermédiaire de  $C_2M_2$  la décarburation des fontes et des aciers par les métaux alcalins et par leurs sels.

Je ne sais si l'on a tenté de faire réagir différents carbures sur les métaux alcalins, la chose est possible, mais ces essais, sans doute limités au potassium et au sodium, ont dû être négatifs. Le caesium pourrait au contraire fournir des résultats intéressants.

#### *Phénylcaesium?*

J'ai en effet constaté<sup>2)</sup>, qu'en agitant ce métal en fusion avec du benzène pur et sec, on obtient dès la température de 30°, un produit noir qui brûle à l'air, donne un composé explosif par oxydation lente, et décompose l'eau avec formation d'hydrate, d'hydrogène et de diphenyle. Ai-je obtenu ainsi le phénylcaesium  $C_6H_5Cs$ ? Je n'ose l'affirmer, mais il me paraît certain que la question mérite d'être reprise.

Ce n'est du reste pas la seule lacune qui reste à combler pour arriver à la connaissance complète de cette petite famille si unie. Car malgré la ressemblance frappante qui existe entre ses membres, il serait dangereux de déduire du caractère de l'un d'eux celui de tous les autres. Même en laissant de côté le lithium qui n'est alcalin que par ses sels, des différences importantes existent qui ne peuvent être découvertes que par une étude détaillée. Depuis un siècle et quart de nombreux chimistes et physiciens et parmi lesquels des savants illustres comme *Gay-Lussac*, *Davy*, *Kirchhoff* et *Sainte-Claire Deville*, pour ne citer que ceux-là, ont consacré une partie de leur existence à cette étude qui est loin d'être terminée. Je serais heureux, si en attirant l'attention sur quelques points particuliers je pouvais provoquer de nouvelles recherches.

Strasbourg (Bas-Rhin), Institut de Chimie.

<sup>1)</sup> *Hackspill* et *Schwartz*, C. r. du 8ème Congrès de Chimie Industrielle, Strasbourg 1928.

<sup>2)</sup> *L. Hackspill*, Eight international Congress of Applied Chemistry, vol. II, page 113. New-York 1912.

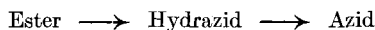
## Zum Abbau der Säureazide nach Curtius

von Hans Lindemann.

(10. IX. 28.)

Im vierten Heft dieser Zeitschrift ist unter dem Titel „Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren — Der Abbau der Chaulmoograsäure zum Homohydnocarpylamin — Ein modifizierter Curtius'scher Abbau“, eine umfangreiche Arbeit von C. Naegele und G. Stefanovitsch<sup>1)</sup> erschienen, die sich im wesentlichen mit der Überführung einer ungesättigten Carbonsäure — der Chaulmoograsäure — über ihr Azid in das entsprechende Amin beschäftigt. Die Modifizierung der bekannten Methode von Curtius wird darin erblickt, dass das Azid nicht über das Hydrazid hergestellt, sondern durch Umsetzung des Säurechlorids mit stickstoffwasserstoffsaurem Natrium erhalten wird.

Es ist richtig, dass Curtius in seiner ersten Veröffentlichung<sup>2)</sup> über den Abbau die Bereitung der Azide nach dem Schema



beschrieb — der einzigen damals bekannten Methode. Nachdem aber für diese Stoffe ein einfacheres Darstellungsverfahren aufgefunden worden ist<sup>3)</sup>, wird man den kürzeren Weg natürlich in den meisten Fällen vorziehen. Man kann es aber doch kaum als eine Modifizierung des Curtius'schen Abbaus bezeichnen, wenn das Ausgangsmaterial nunmehr auf anderem Wege bereitet wird, als es Curtius im Anfang tat — auf einem Wege, den er selbst in seinen späteren Arbeiten zur Herstellung von Aziden wiederholt gegangen ist<sup>4)</sup>. Die Verfasser der eingangs erwähnten Mitteilung irren sich im übrigen auch in der Annahme, dass über das Chlorid bereitete Azide „nie für die Zwecke eines vollständigen Curtius'schen Abbaus gedient haben oder auch nur vorgeschlagen worden sind“<sup>5)</sup>.

Das Problem, den Curtius'schen Abbau auf solche Säureazide zu übertragen, die leicht veränderliche Gruppen enthalten, ist sicherlich nicht ohne präparatives Interesse. Der gebräuchliche Weg über die Urethane oder Harnstoffderivate ist unter derartigen Verhältnissen oft nicht gangbar, da diese Zwischenprodukte zur Umwandlung in die Amine meist recht energischer Behandlung mit verseifenden Agentien bedürfen (Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr, Destillation mit Erdalkalihydroxyden). Häufig führt dann ein sehr bequemes Verfahren zum Ziel, das der Zeitersparnis wegen auch in anderen Fällen zu empfehlen ist: das Erhitzen des Azids mit verdünnten Säuren — insbesondere mit Essigsäure — im Wasserbade. Während bei dieser Behandlung aus den einfachsten Aziden, z. B. dem Benzazid, zur Hauptsache Harnstoffderivate entstehen, liefert eine ganze Reihe anderer in guter Ausbeute unmitttelbar die Amine. Ich habe diese Methode in der Benzolreihe gelegentlich angewandt<sup>6)</sup> und in letzter Zeit auch bei heterocyclischen Verbindungen mit Erfolg benutzt<sup>7)</sup>. Die Frage, welche kon-

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 609 (1928).

<sup>2)</sup> B. **27**, 781 (1894).

<sup>3)</sup> Forster und Fierz, Soc. **93**, 72 (1908).

<sup>4)</sup> B. **55**, 1576 (1922); J. pr. [2] **102**, 98 (1921); **112**, 65 (1926).

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. B. **58**, 1221 (1925); A. **462**, 41 (1928); ferner das Kapitel „Abbau der Säureazide nach Curtius“ von Hans Sichel in Abderhalden's „Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden“, Abt. I, Teil II, 2, Seite 1273. Verlag von Urban und Schwarzenberg, Berlin und Wien 1927.

<sup>6)</sup> B. **58**, 1221 (1925); A. **462**, 29 und 41 (1928).

<sup>7)</sup> Nähere Mitteilung darüber erfolgt demnächst in anderem Zusammenhang.

stitutiven Umstände den verschiedenartigen Reaktionsablauf bei wechselnden Aziden bedingen, konnte wegen anderer, drängenderer Arbeiten bisher nicht untersucht werden.

Beispiele.

1. *Dinitro-3,5-chlor-2-methyl-4-anilin* aus *Dinitro-3,5-chlor-2-methyl-4-benzoesäure-azid*. Das aus dem Säurechlorid mit Natriumazid in wässrig-acetonischer Lösung bereitete Azid (5 g) wird mit 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure (Eisessig und Wasser 1:1) im Wasserbade erhitzt, bis die lebhaft Stickstoffentwicklung aufhört. Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendet und das Azid — abgesehen von einer geringen Trübung — in Lösung gegangen. Man filtriert heiss und lässt erkalten; das Amin scheidet sich in gelben Nadeln vom Smp. 173° ab.

2. *Amino-3-indoxazen* aus *Indoxazen-3-carbonsäure-azid*. 0,8 g des rohen Azids werden mit 20 cm<sup>3</sup> einer Mischung gleicher Volumina Eisessig und Wasser bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung verkocht. Die Lösung enthält das essigsaure Salz desamins. Man dampft ein und setzt die Base durch Verrühren mit Sodalösung in Freiheit. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln vom Smp. 110°.

3,835 mg Subst. gaben 8,830 mg CO<sub>2</sub> und 1,550 mg H<sub>2</sub>O

1,775 mg Subst. gaben 0,333 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 741 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 62,69 H 4,48 N 20,90%

Gef. „ 62,79 „ 4,52 „ 21,24%

Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Sur quelques dérivés de la fluorindine et de la triphène-dioxazine

(X. Communication sur les fluorindines)

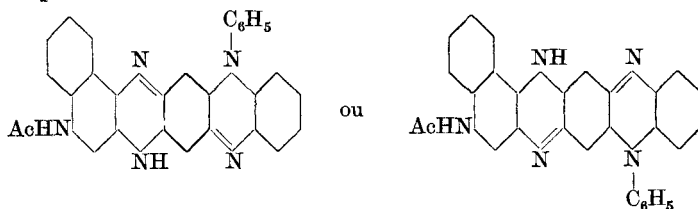
par F. Kehrmann et Charles Collaud.

(11. IX. 28.)

I. PARTIE THÉORIQUE.

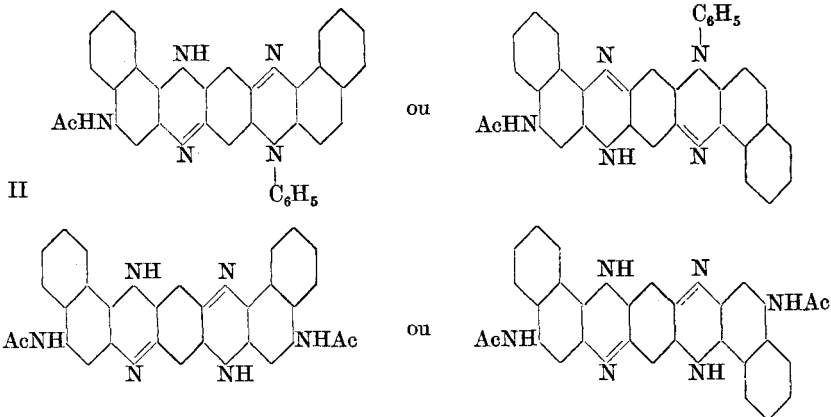
A. En collaboration avec Roger Logoz<sup>1)</sup> l'un de nous a décrit récemment quelques fluorindines aminosubstituées dérivées du naphthalène qui avaient été obtenues par condensation de la 6-acétylamino-2,3-dioxy-naphtho-phénazine<sup>2)</sup> avec l'o-phénylène-diamine et l'o-naphthylène-diamine.

Nous avons complété cette étude en condensant le même dérivé azinique avec la phényl-o-phénylène-diamine, la phényl-o-naphthylène-diamine et la 4-acétylamino-naphthylène-diamine-1,2. Les trois nouvelles fluorindines pour lesquelles respectivement les six formules suivantes sont possibles:



<sup>1)</sup> Helv. **10**, 339 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **8**, 674 (1925).



sont décrites dans la partie expérimentale.

B. La dioxy-thymoquinone<sup>1)</sup>, qui en solution alcoolique et à des températures peu élevées réagit très lentement avec les ortho-diamines<sup>2)</sup>, subit aisément cette condensation, lorsqu'on chauffe le mélange avec de l'acide benzoïque à l'ébullition, c'est-à-dire à une température dépassant 250°.

Avec les o-aminophénols la même quinone donne dans des conditions identiques des dérivés azoxiniques correspondants.

Après avoir obtenu ainsi la dioxy-thymo-phénazine (IV) et l'oxy-thymo-phénazoxone (V)



nous avons condensé ces deux substances avec une nouvelle molécule d'o-diamine ou d'o-aminophénol, soit en prolongeant la réaction en solution benzoïque bouillante, soit en employant comme dissolvant l'anthracène à son point d'ébullition (température 350° environ).

Avec 2 molécules d'o-phénylène-diamine la thymoquinone donne ainsi une méthyl-isopropyl-fluorindine (VI), avec 2 molécules d'o-aminophénol, on obtient une méthyl-isopropyl-triphène-dioxazine (VII)

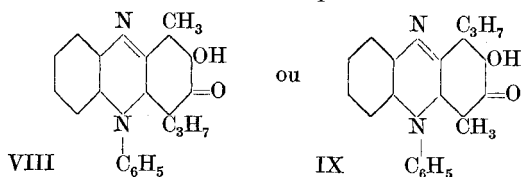


Par contre nous n'avons pas réussi à condenser la méthyl-isopropyl-aposafranone VIII ou IX, qui se trouve décrite dans un travail publié

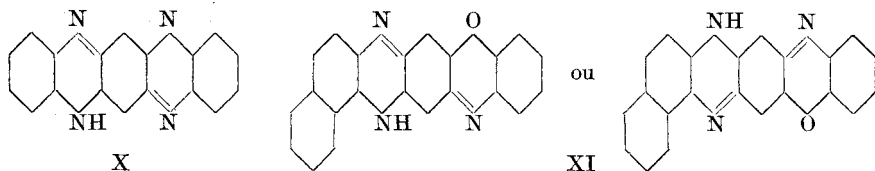
<sup>1)</sup> B. 10, 1222 (1877).

<sup>2)</sup> B. 24, 584 (1891); voir aussi la partie expérimentale.

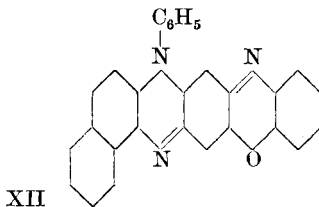
en 1891 par l'un de nous et *J. Messinger*<sup>1)</sup> sous le nom de „oxy-thymo-phénindulone“, avec une seconde molécule de phényl-o-phénylène-diamine, même en milieu anthracénique bouillant.



C. Des dérivés naphthaléniques de la triphénazine-oxazine (X) étant inconnus jusqu'ici, nous avons comblé cette lacune, en condensant l'o-amino-phénol avec la dioxy-naphtho-phénazine-2,3 et avec



l'oxy-isorosindone; nous avons préparé ainsi une naphtho-phénazine-oxazine et son dérivé phénylé à l'azote (XI et XII).



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### 6-acétylamino-phényl-naphtho-phénofluorindine (I).

0,1 gr. de 6-acétylamino-2,3-dioxy-naphtho-phénazine, 0,2 gr. de chlorhydrate d'o-amino-diphénylamine et 2 gr. d'acide benzoïque sont chauffés à l'ébullition pendant 3 minutes environ. La coloration, d'abord *orange*, devient rapidement *violette*. On reprend par l'alcool; la solution *bleu-foncé* devient *rouge* après neutralisation par l'ammoniaque, tandis que la fluorindine précipite sous forme d'une poudre microcristalline *rouge-brun foncé*. Après filtration et lavage à l'alcool dilué, puis à l'eau, on recristallise dans un mélange d'alcool et de benzène et sèche à 110°.

$C_{30}H_{21}ON_5$     Calculé N 14,98    Trouvé 14,76%

Cristaux microscopiques *brun-rouge*, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther, plus facilement dans le mélange indiqué ci-dessus avec une nuance *rouge-violacé*. Ces

<sup>1)</sup> B. 24, 584 (1891).

solutions possèdent une fluorescence *verdâtre*. L'acide sulfurique concentré donne une solution *vert-bleuâtre*; en diluant avec de l'eau, le sulfate précipite sous forme de flocons *bleu foncé*.

*6-acétylamino-phényl-dinaphthofluorindine (II).*

0,1 gr. d'acétylamino-dioxy-naphtho-phénazine, 0,2 gr. d' $\alpha$ -amino-phényl- $\beta$ -naphthylamine et 2 gr. d'acide benzoïque ont été chauffés à l'ébullition, jusqu'à ce que la coloration, tout d'abord *rouge*, ait passé au *bleu*. Après dissolution de la masse fondue dans l'alcool, le chlorhydrate cristallise partiellement; après neutralisation par l'ammoniaque il se convertit en base libre. Celle-ci, après filtration et lavage à l'alcool froid, est recristallisée dans le mélange alcool + benzène. Les cristaux microscopiques *violet-noirâtre* sont séchés pour l'analyse à 100°.

$C_{34}H_{23}ON_6$     Calculé N 13,54    Trouvé N 13,71%

Insoluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool, benzène et éther, plus facilement dans le mélange alcool + benzène. Ces solutions sont *violettes* à fluorescence *rouge*. L'acide sulfurique conc. dissout la substance avec une nuance *verte*, qui ne se modifie pas par dilution. La solution du chlorhydrate dans l'acide acétique est *bleu pur* et vire au *vert* par addition d'acide chlorhydrique.

*Diacétylamino-dinaphtho-fluorindine (III).*

La solution de 0,1 gr. d'acétylamino-dioxy-naphtho-phénazine et de 0,2 gr. de 4-acétylamino-1,2-naphthylène-diamine dans 1 gr. d'acide benzoïque fondu passe au *bleu-verdâtre* après deux à trois minutes d'ébullition. En ajoutant de l'alcool au mélange encore chaud, la masse se dissout complètement avec une nuance *bleue* et l'ammoniaque donne alors un précipité de la base *brun-rougeâtre*, que l'on filtre, lave à l'alcool et ensuite à l'eau. A cause de son peu de solubilité dans les dissolvants organiques, cette base n'a pas pu être recristallisée. Séchée pour l'analyse à 110°.

$C_{30}H_{22}O_2N_6$     Calculé N 16,86    Trouvé N 16,05%

L'acide sulfurique conc. donne une solution *bleu-violacé*, qui ne se modifie pas par dilution avec l'eau.

*Dioxy-thymo-phénazine (IV).*

0,2 gr. de dioxy-thymoquinone, 0,4 gr. de chlorhydrate d'orthophénylène-diamine et 2 gr. d'acide benzoïque sont chauffés pendant quelques minutes à l'ébullition, jusqu'à ce que la couleur de la masse, devenue très vite rouge, commence à se ternir légèrement. On dissout ensuite dans l'alcool chaud et ajoute de la soude caustique, qui dissout l'acide benzoïque et l'azine, puis on dilue avec beaucoup d'eau, pour précipiter la fluorindine, qui dans ces conditions ne s'est formée qu'en très petite quantité. Après filtration on précipite l'azine par l'acide

acétique dilué en léger excès. Celle-ci est filtrée, séchée et transformée en dérivé acétylé. Dans ce but on la chauffe quelques instants avec l'anhydride acétique en présence d'un peu d'acétate de sodium anhydre. Le mélange se décolore rapidement. On détruit ensuite l'excès de l'anhydride par l'eau, filtre le précipité *jaune clair*, sèche et dissout dans le benzène, duquel le corps se sépare sous forme de petits cristaux *jaune clair* par addition d'éther de pétrole. Pour l'analyse on sèche à 110°.

$C_{20}H_{22}O_4N_2$     Calculé N 7,91    Trouvé N 8,07%

Petits cristaux *jaune clair* (couleur de la phénazine) qui fondent à 197° et sont insolubles dans l'eau, très difficilement solubles dans l'alcool, davantage dans l'éther et facilement dans le benzène.

La saponification se fait très facilement en dissolvant la substance dans de l'alcool avec un peu de soude caustique et en chauffant quelques minutes au bain-marie. On précipite l'azine par l'acide acétique dilué et recristallise dans l'alcool.

Cristaux brillants, *rouge-brunâtre foncé*, insolubles dans l'eau, solubles en *rouge sang* dans l'alcool chaud et presque insolubles dans ce dissolvant à froid. La solution dans l'acide sulfurique concentré est dichroïque *rouge pourpre* en couche épaisse et *jaune-verdâtre* en couche mince.

La couleur devient *orange* par dilution avec l'eau, et l'ammoniaque met la base en liberté sous forme de flocons *rouges*, se dissolvant en *jaune-rougeâtre* dans la soude caustique. L'éther et le benzène ne la dissolvent pas. Fond, en se décomposant, vers 240°.

#### *Thymo-fluorindine (VI).*

Se forme facilement, lorsqu'on fait bouillir pendant 3 minutes un mélange de 0,2 gr. de dioxy-thymoquinone, 0,6 gr. de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine et 2 gr. d'anthracène. La teinte d'abord *rouge-orange* passe au *bleu-verdâtre*. On reprend par l'alcool bouillant et ajoute peu à peu de l'eau, juste assez pour précipiter l'anthracène, tandis que le chlorhydrate de la fluorindine reste dans la solution bleue. Afin d'éliminer le reste de l'anthracène, on extrait une fois par l'éther, puis on précipite la base par l'ammoniaque. Elle se dépose sous forme d'une poudre cristalline *foncée* à faible éclat métallique de *cuivre*. Tous les essais de purification de cette substance par cristallisation ont échoué. En solution, elle s'oxyde rapidement à l'air. Sa solution dans l'éther, par exemple, qui, fraîchement préparée, est d'un beau *rouge-violacé* avec fluorescence *vermillon*, devient au contact de l'air rapidement *brun terne*.

L'acide sulfurique dissout la substance avec une couleur *violet-bleudâtre*, qui avec peu d'eau passe d'abord au *bleu-verdâtre*, puis avec beaucoup d'eau au *bleu-pur* ce qui prouve l'existence de trois séries de sels.

*Oxythymo-phénazoxone (V).*

Cette substance et la suivante se forment simultanément, lorsqu'on porte à l'ébullition un mélange de dioxy-thymoquinone, de chlorhydrate d'o-aminophénol et d'acide benzoïque. En remplaçant le chlorhydrate d'o-aminophénol par la base libre, on n'obtient que l'oxone.

0,2 gr. de dioxy-thymoquinone, 0,4 gr. d'aminophénol et 1 gr. d'acide benzoïque sont chauffés à l'ébullition pendant 2—3 minutes. On reprend la masse fondue par l'alcool à chaud; l'oxone cristallise par refroidissement. On filtre, lave à l'alcool froid, qui extrait certaines impuretés de couleur foncée et recristallise dans l'alcool. La substance ainsi purifiée a été séchée pour l'analyse à 110°.

$C_{16}H_{13}O_3N$     Calculé N 5,21    Trouvé N 5,40%

Belles aiguilles *rouge-orange*, fusibles à 197°, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud. La solution est *orange-rougêâtre*. L'acide sulfurique concentré donne une coloration *rouge-ponceau*. Avec un peu d'eau la solution devient dichroïque, *rouge* en couche épaisse, *jaune* en couche mince. En diluant davantage, la base précipite en flocons *oranges*.

Les propriétés phénoliques sont peu développées, car la soude caustique diluée ne dissout la substance que très difficilement avec une nuance *jaune-verdâtre*.

Le dérivé acétylé s'obtient lorsqu'on chauffe quelques instants le corps précédent à l'ébullition avec de l'anhydride acétique en présence d'un peu d'acétate de sodium anhydre. Après destruction de l'excès d'anhydride, il cristallise en aiguilles *rouge-jaunâtre*, qui fondent à 133°. Sa solution alcoolique *rouge-orange* a une teinte plus *rouge* que celle du dérivé non acétylé.

*Méthyl-isopropyl-triphène-dioxazine (VII).*

0,2 gr. de dioxy-thymoquinone, 0,6 gr. de chlorhydrate d'o-aminophénol et 1 gr. d'acide benzoïque sont chauffés pendant 3 minutes à l'ébullition. La masse encore chaude est dissoute dans l'alcool, additionnée de soude caustique en léger excès, puis diluée avec beaucoup d'eau. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché, puis dissout dans du benzène et chauffé quelques minutes à l'ébullition avec un peu de charbon animal. On filtre à nouveau, ajoute un volume d'alcool égal au double de celui du benzène et concentre au bain-marie. Après refroidissement la substance cristallise. Ces cristaux, filtrés et séchés à 110°, ont fourni à l'analyse le résultat suivant:

$C_{22}H_{18}O_2N_2$     Calculé N 8,19    Trouvé 8,23%

Aiguilles *rouge-orangé*, insolubles dans l'eau et les alcalis, assez difficilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène avec une nuance *rouge-orangé* et une très forte fluorescence *verte*. La solution dans l'acide sulfurique conc. est *bleu très pur*, teinte qui, par dilution avec peu

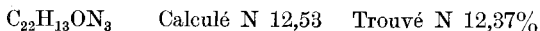


d'eau, passe au *violet*, tandis qu'avec beaucoup d'eau la substance précipite complètement sous forme de base libre. Malgré une plus forte basicité et une solubilité plus grande dans les dissolvants organiques, ce corps ressemble beaucoup à sa substance-mère, la triphène-dioxazine. A l'instar de celle-ci il peut aussi être purifié par sublimation.

*Naphtho-phénazine-oxazine (XI).*

0,2 gr. de 2,3-dioxy-naphtho-phénazine, 0,8 gr. d'o-aminophénol et 2 gr. d'acide benzoïque sont chauffés pendant 2 minutes à l'ébullition. La masse fondue, *bleu-violacée*, est reprise par l'alcool, d'où la substance se dépose par refroidissement sous forme d'une poudre cristalline *orangé-rougeâtre*. On filtre, lave à l'eau, sèche et recristallise dans le nitrobenzène.

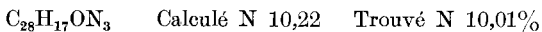
Les cristaux, qui se déposent après refroidissement, sont filtrés, lavés à l'alcool et séchés pour l'analyse à 110°.



Petits cristaux *orangé-rougeâtre*, insolubles dans l'eau, se dissolvant très difficilement dans l'éther et le benzène en *jaune* avec faible fluorescence *verte* et dans l'alcool en *orange* avec faible fluorescence *jaune*. L'acide sulfurique conc. dissout en *bleu terne* légèrement *verdâtre*. En diluant avec de l'eau, la solution devient d'abord *violette*, puis le sulfate précipite en flocons *violet-bleuâtre*, tandis que la solution se décolore.

*Phényl-naphtho-phénazine-oxazine (XII).*

Cette substance s'obtient comme la précédente en remplaçant la dioxy-naphtho-phénazine par l'oxy-iso-rosindone<sup>1)</sup>. De la solution alcoolique *bleue* du produit de réaction, la base est précipitée par l'ammoniaque et l'eau, filtrée, lavée avec une solution très diluée de soude caustique, dissoute dans l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique, filtrée et reprécipitée par la soude caustique. Finalement après filtration et lavage à l'eau, on recristallise dans un mélange d'alcool et de benzène. Les cristaux microscopiques, presque *noirs* ainsi obtenus sont séchés pour l'analyse à 110°.



Poudre cristalline d'un *noir-violacé*, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les dissolvants organiques usuels en *violet*, dépourvue de fluorescence. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *bleue* en couche épaisse et *bleu-verdâtre* terne en couche mince. Par dilution progressive avec de l'eau, elle donne d'abord un *bleu très pur*, puis un *bleu-violacé* et le sulfate précipite sous forme de flocons *bleu-violacé*.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> B. 40, 1234 (1907).

## Zur Kenntnis des lose gebundenen Schwefels in Hühnereiweiss.

von W. D. Treadwell und W. Eppenberger.

(20. IX. 28.)

Vor etwas mehr als 80 Jahren ist bereits von *Fleitmann*<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass bei der alkalischen Hydrolyse von Proteinen nur ein Teil des vorhandenen Schwefels als Sulfidion abgespalten wird. Etwa 20 Jahre später sind diese Angaben von *Danielewski*<sup>2)</sup> bestätigt und ergänzt worden. Wenig später bestimmte dann *Krüger*<sup>3)</sup> das Verhältnis des gesamten Schwefels zum hydrolysierbaren Anteil im Hühnereiweiss zu 4:1. Die Hydrolyse wurde mit 15-proz. Kalilauge in Gegenwart von Bleiacetat bei Wasserbadtemperatur ausgeführt. *Krüger* hydrolysierte bei Kochtemperatur. Um eine Oxydation durch den Luft-sauerstoff zu vermeiden, wurde entweder der Lösung fein geraspelt Zink zugesetzt, oder das Kochen in einer Leuchtgasatmosphäre vorgenommen. Unter ganz ähnlichen Bedingungen wie *Krüger* arbeitete auch *Fr. N. Schulz*<sup>4)</sup>. Den hydrolysierbaren Anteil des Schwefels im Hühnereiweiss fand *Schulz* zu 0,49 Proz., fast identisch mit den spätern Ergebnissen von *Osborne*<sup>5)</sup>. Abnorm niedrig ist dagegen der von *Schulz* angegebene Gesamtschwefelgehalt von 1,16 Proz. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die Versuche von *Embden*<sup>6)</sup> hingewiesen. Er kommt zum Ergebnis, dass nicht Cystin, wie *Mörner*<sup>7)</sup> angab, sondern Cystein als das primäre Spaltungsprodukt bei der alkalischen Hydrolyse von Serum, Ovalbumin und Edestin zu betrachten ist. Cystein kann aber sehr rasch schon vom Luftsauerstoff zu Cystin oxydiert werden<sup>8)</sup>.

An zahlreichen Eiweisskörpern hat *T. B. Osborne*<sup>5)</sup> den bei der alkalischen Hydrolyse resultierenden Sulfidschwefel bestimmt und mit dem totalen Schwefelgehalt der Körper verglichen. Zur Bestimmung des hydrolysierbaren Schwefels benützte *Osborne* die Methode von *Schulz*, die im Prinzip darin besteht, die Substanz mit 30-proz. Natron-lauge am Rückflusskühler mehrere Stunden in Gegenwart von etwas Bleiacetat zu kochen. Zur Verhinderung der Oxydation durch die Luft wird der Lösung 1 g metallisches Zink zugesetzt. Zur Bestimmung des Schwefels wird der gebildete Sulfidschwefel in Bariumsulfat übergeführt und gewogen. Ausserdem führte *Osborne* auch noch einige

<sup>1)</sup> A. **61**, 121 (1847); **66**, 380 (1848).

<sup>2)</sup> Z. f. Chem. **12**, 41 (1869); Z. physiol. Ch. **7**, 443 (1883).

<sup>3)</sup> Pflüger's Arch. ges. Physiol. **43**, 244 (1888).

<sup>4)</sup> Z. physiol. Ch. **25**, 16 (1898).

<sup>5)</sup> Am. Soc. **24**, 140 (1902).

<sup>6)</sup> Z. physiol. Ch. **32**, 94 (1901).

<sup>7)</sup> Z. physiol. Ch. **28**, 595 (1899).

<sup>8)</sup> Vgl. *L. Michaelis* und *L. Flexner*, Naturwissenschaften **16**, 688 (1928).

Versuche unter erhöhtem Druck aus. Er erhielt dabei dieselbe Ausbeute an Sulfidschwefel. *Osborne* gibt die stabilen Endwerte seiner Verseifungsversuche an, die gute Übereinstimmung untereinander zeigen; er macht aber über den zeitlichen Verlauf derselben keine Angaben. Das Bemerkenswerte seiner Versuche besteht darin, dass sich das Verhältnis des Totalschwefelgehaltes zum hydrolysierbaren Anteil einfachen Zahlen nähert. So findet er z. B. beim Ovalbumin:

$$S_{\text{total}} : S_{\text{hydrolyt}} = 1,616 : 0,491 = 3,28$$

Für den Schwefelgehalt des Ovalbumins sind von verschiedenen Autoren Werte bestimmt worden, die sehr nahe an den Mittelwert 1,616 herankommen<sup>1)</sup>, so dass dieser Wert mit bemerkenswerter Sicherheit festgelegt erscheint. Die Berücksichtigung des Sulfatschwefels, der in Spuren im Ovalbumin anzunehmen ist, könnte den Wert 1,616 vielleicht noch um einige Einheiten in der zweiten Dezimale erniedrigen. Aus Angaben von *König*<sup>2)</sup> berechnet sich der Sulfatschwefelgehalt von Hühnereiweiss zu 0,097 Proz., während wir aus Leitfähigkeitstitrationen auf 0,096 Proz. kommen.

Andererseits haben wir Grund anzunehmen, dass es *Osborne* vielleicht doch nicht gelungen ist die Oxydation des Sulfidschwefels bei seinen Hydrolysen völlig auszuschliessen, so dass obiger Wert für den hydrolysierbaren Schwefel doch um einige hundertel Prozente zu niedrig sein könnte. So geht das Verhältnis  $S_{\text{total}} : S_{\text{hydrolyt}}$  mit bemerkenswerter Sicherheit auf den Wert 3 hin. Dieser Befund stützt die Annahme einheitlicher Teilchen, Mizellen oder Molekeln im Ovalbumin und mag daher, mangels an bessern Methoden, dazu dienen, Ovalbuminteilchen von bestimmtem Minimalgewicht zu definieren, die wir als Molekeln bezeichnen wollen. Die Molekel des Ovalbumins müsste mindestens 3 (oder ein Vielfaches davon) Atome Schwefel enthalten. Bei einem prozentischen Schwefelgehalt innerhalb des Bereiches von 1,520—1,616 ergibt sich daraus als unterer Grenzwert für das Molekulargewicht ca. 6000.

Nun lassen sich aber verschiedene Versuche über Molekulargewichtsbestimmung von Proteinen anführen, die auf ein mindestens doppelt so grosses Mol hinweisen<sup>3)</sup>. Die *Osborne*'sche Hydrolyse hätte danach mindestens 2 Atome Sulfidschwefel aus dem Ovalbumin abgespalten.

Wir versuchten daher durch möglichst milde Führung der Hydrolyse und durch Verfolgung ihres zeitlichen Verlaufes den Vorgang der Sulfidabspaltung weiter zu differenzieren. Es zeigte sich in der Tat, dass die Hydrolyse von Hühnereiweiss, ausgeführt mit 0,05-n. Natronlauge bei 78° C unter peinlichstem Luftabschluss zur Vermeidung von

<sup>1)</sup> Vgl. *Osborne* l. c.

<sup>2)</sup> Nahrungs- und Genussmittel II, 576.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. O. *Kestner*, Chemie der Eiweisskörper, 140 (1924).

störenden Oxydationen, einen raschen Anstieg des Sulfidschwefels ergibt. Nach 3 Stunden ist die Reaktion praktisch beendet. Die Kurve biegt sodann prompt zu einem konstanten Endwert von 0,266 Proz. Sulfidschwefel um. Dieser Befund wird nun mit solcher Bestimmtheit erreicht, dass er uns durch die atomistischen Verhältnisse begründet erschien. Die erhaltene Hydrolysenkurve entspricht dem Typ einer bimolekularen Reaktion, wie weiter unten noch gezeigt werden soll. Das Verhältnis zu *Osborne's* Endwert beträgt  $0,491 : 0,266 = 1,85$ . Der erwartete Wert von 2 wird zwar nicht ganz erreicht. Wir haben indessen oben schon die Möglichkeit eines kleinen negativen Fehlers an dem Sulfidwert von *Osborne* erwähnt. Eine Korrektur von nur 0,04 Proz., die uns durchaus plausibel erscheint, würde das Verhältnis des totalen Schwefelgehaltes zum hydrolysierbaren Anteil auf 3,0 erhöhen und zugleich das eben erwähnte Verhältnis der Sulfidwerte von 1,85 auf 2,0 bringen.

Wir glauben daher, die analytischen Befunde im stöchiometrischen Sinne deuten zu dürfen: Von den 6 Schwefelatomen, die wahrscheinlich in der Ovalbuminmolekel enthalten sind, lassen sich 2 durch alkalische Hydrolyse abspalten.

Für das Molekulargewicht des Ovalbumins folgt dann mit Berücksichtigung eines prozentischen Schwefelgehaltes zwischen 1,616 und 1,520 ein Wert von ca. 12,000.

Da 1 g Eiweiss nach *Soerensen*<sup>1)</sup> 12,7 mg Schwefelsäure zu binden vermag, folgt für die Wertigkeit des Eiweiss als Base  $\frac{12,7 \times 12}{49} = 3,1$ . Es verhält sich somit das Ovalbumin gegenüber der Schwefelsäure als dreiwertige Base.

### Experimentelles.

1. *Die Eiweisslösung.* Als Ausgangsmaterial dienten uns filtrierte Eiweisslösungen, die in folgender Weise vorbereitet wurden: Das Eiklar von einem frischen Hühnerei wurde mit 300 cm<sup>3</sup> ausgekochten Wassers eine Stunde auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung erst durch ein Baumwollfilter gesaugt und dann durch ein Faltenfilter gegossen. Das Filtrat zeigte nur noch ganz schwache Opaleszenz. Zur Gehaltsbestimmung wurden 20 cm<sup>3</sup> der Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, dann bei 110° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. 100 cm<sup>3</sup> der Lösung enthielten ca. 1 g Trockensubstanz.

2. *Orientierende Hydrolysenversuche.* Zu den ersten orientierenden Hydrolyseversuchen wurden Proben von ca. 20 cm<sup>3</sup> mit der gleichen Menge 0,1-n. Natronlauge versetzt und hierauf in dicht verschlossenen Reagenzgläsern bei 78° C in einem mit siedendem Alkohol betriebenen Thermostaten erhitzt.

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **103**, 1 (1917).

Es zeigte sich zunächst eine stetige, ziemlich rasche Zunahme des Sulfidschwefels bis zu einem Maximalwert, der nach ca. 6 Stunden erreicht war. Von diesem Punkt an nahm der Gehalt des Sulfidschwefels wieder ab, um schliesslich im Verlauf von weiteren 12 Stunden auf Null herabzusinken. Dasselbe Verhalten zeigte sich auch noch, als die Versuche in einer Atmosphäre von gewöhnlichem Bombenstickstoff ausgeführt wurden. Bei der Kleinheit der angewandten Proben war es verständlich, dass schon geringe Spuren von Luftsauerstoff das Ergebnis der Hydrolyse durch Oxydation entstellen konnten. Da wir Wert darauf legten, im Bereich der verdünnten Lösungen und mit möglichst kleinen, handlichen Proben zu arbeiten, gingen wir dazu über, die Versuche in vollkommen sauerstoffreiem Stickstoff auszuführen. Zu dem Zweck liessen wir den Bombenstickstoff, der zur Verdrängung der Luft aus den Hydrolysiergefässen und der Titrationsapparatur verwendet wurde, in feiner Verteilung eine 500 cm hohe Säule von *Franzen'scher*<sup>1)</sup> Hydrosulfitlösung passieren. Die Zerteilung des Gases in feine Bläschen beim Eintritt in die Absorptionsröhre wurde dadurch erreicht, dass man es durch den Boden eines *Schott'schen* Glasfiltertiegels in die Hydrosulfitlösung presste.

3. *Ausführung der definitiven Hydrolysenversuche.* Für die Ausführung der definitiven Hydrolysenversuche dienten uns ca. 25 cm<sup>3</sup> fassende Reagenzgläser, die am obern Ende bis auf eine Weite von 6 mm ausgezogen waren und an der Verjüngungsstelle einen seitlichen Rohransatz trugen. Bis zum konisch auslaufenden Bodenteil des Gefässes reichte ein 3 mm weites Entleerungsrohr. Diese Gefässe stellten also im Prinzip kleine Spritzflaschen dar.

Ein zweites Reagenzglas diente als Mischgefäss. Hierin wurden je 10 cm<sup>3</sup> der Eiweisslösung mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge gemischt und durch längeres Einleiten von Stickstoff vollständig entlüftet. Inzwischen wurde auch das Hydrolysiergefäss mit Stickstoff gefüllt und dann die Eiweisslösung in dieses Gefäss herübergedrückt. Sechs derartige Proben wurden vorbereitet und sodann gleichzeitig in einem Alkoholthermostaten erhitzt.

Der Thermostat war in folgender Weise eingerichtet: Ein Porzellanbecher von ca. 2 Liter Inhalt wurde, mit ca. 400 cm<sup>3</sup> Alkohol beschickt, in ein elektrisch geheiztes Luftbad eingebaut, derart, dass der Alkohol dauernd im gelinden Sieden erhalten wurde. Eine Gummiplatte von ca. 1 cm Stärke war als Verschluss in den Porzellanbecher eingepasst und trug Bohrungen für 6 Hydrolysenproben und einen Rückflusskühler zur Kondensation des verdampfenden Alkohols. Die Temperatur des Thermostaten schwankte nur zwischen 77—78°.

In geeigneten Zeitabschnitten wurden die Proben aus dem Thermostaten entnommen und noch warm in das mit Stickstoff gefüllte

<sup>1)</sup> B. 39, 2069 (1906).

Titration Gefäß hinübergedrückt. Die Hydrolysenprobe wurde auf diese Weise in das Titration Gefäß gebracht, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Im Titration Gefäß wurde nun die überschüssige Natronlauge des Hydrolysats sehr sorgfältig mit 0,1-n. Salzsäure neutralisiert und hierauf die Titration des vorhandenen Sulfidions mit 0,002-n. Bleinitrat ausgeführt, mit elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes.

4. *Elektrometrische Titration von Sulfidion mit Bleion in hochverdünnter Lösung.* Bei der Titration von Schwermetallionen mit Sulfidion weichen die Ergebnisse oft beträchtlich vom Sollwert ab infolge von Mischsaltbildung und Adsorptionerscheinungen. Fremdsalze können daher die Titration unter Umständen merklich beeinflussen. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse, wenn, wie in unserem Fall, vorgelegtes Sulfidion mit einem Schwermetallion titriert werden soll.

Für uns handelte es sich speziell darum, die Leistungsfähigkeit der Methode im Konzentrationsbereich von  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$ -n. Lösungen zu erproben. Wesentlich für das Gelingen der Titration unter diesen Umständen ist es, dass man bei guter Rührung tropfenweise titriert, und zwar bei vollständigem Abschluss der Luft.

Als Titration Gefäß wurde ein doppelt tubuliertes Becherglas von 100 cm<sup>3</sup> gewählt. Durch den einen Tubus wurde als Indikator-elektrode ein Feinsilberstreifen eingeführt, durch den andern eine Ag/AgCl-Vergleichselektrode. Der Becher war luftdicht mit einer Gummiplatte verschlossen, die Bohrungen trug für den Glasrührer mit Quecksilberschluss, für die Bürettenkapillare, das Rohr zum Einleiten von Stickstoff, respektive zum Einfüllen der Hydrolysate und die Gasableitung für den Stickstoff. Die Potentialänderungen der Zelle wurde in der einfachsten Weise mit einem Millivoltmeter von 1000 Ohm Widerstand beobachtet, das in Serie mit einem Graphitwiderstand an die Elektroden gelegt war.

Wir gingen aus von einer frisch bereiteten 0,01-n. Natriumsulfid-lösung, die, vor Licht geschützt, in einem hochgestellten Vorratsgefäß von ca. 3 Liter aufbewahrt wurde. In der üblichen Weise wurde eine Mikrobürette an das Vorratsgefäß angeschlossen und die Einrichtung getroffen, dass beim Abfließen der Lösung Stickstoff aus einer *Hempel-*schen Phosphorpipette nachströmen konnte. Spuren von sauern Dämpfen aus der Pipette wurden durch ein vorgeschaltetes Natronkalkrohr zurückgehalten.

Zur Titerstellung der Natriumsulfidlösung wurde in einer Probe der totale Verbrauch an 0,01-n. Jodlösung bestimmt und in einer zweiten Probe der Verbrauch nach Fällung des Sulfidions mit Zinkion. So ergab sich der Titer der Natriumsulfidlösung zu 0,953. Fünf Monate

später betrug der Titer 0,954. Die Differenz ist als Beobachtungsfehler zu werten. Bei mehrfachen Versuchen im hiesigen Laboratorium konnte festgestellt werden, dass sich 0,01-n. Natriumsulfidlösungen in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff monatelang ohne merkliche Änderung des Titers halten.

Aus reinstem käuflichen Bleinitrat, das nur etwas Feuchtigkeit enthielt, wurde eine 0,01-n. Lösung hergestellt. Durch elektrolytische Superoxydfällung wurde der Bleigehalt genau ermittelt. Der Titer der Lösung ergab sich zu 0,982.

Die Tabelle 1 gibt eine Versuchsreihe von Sulfidtitrationen aus unsern zahlreichen Bestimmungen.

Tabelle 1.

Nr.	cm <sup>3</sup> 0,01-n. Na <sub>2</sub> S vorgelegt	Zusatz	cm <sup>3</sup> 0,01-n. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> verbraucht	Sollwert	Differenz in cm <sup>3</sup>
1	5,00	—	4,85	4,85	—
2	10,00	—	9,70	9,70	—
3	15,00	—	14,65	14,55	+ 0,1
4	20,00	—	20,25	19,40	+ 0,85
5	30,00	—	29,50	29,10	+ 0,4
Titration 5 Monate später mit der gleichen Sulfidlösung.					
6	5,00	—	4,854	4,850	+ 0,004
7	5,00	10 cm <sup>3</sup> 1-proz. Eiweisslösung	4,85	4,80	+ 0,05
8	10,00	„	9,70	9,70	—
9	20,00	„	19,40	19,80	- 0,4
10	2,00	„	9,7 cm <sup>3</sup> 0,002-n. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,50	+ 0,2

Der Endpunkt der Titration wird jeweils durch einen sehr scharf markierten Potentialsprung angezeigt. Unsicherheiten in der Lage des Endpunktes sind also nicht für die Abweichungen der Titrationen vom Sollwert verantwortlich zu machen. Wichtig war für uns die Feststellung, dass ein Zusatz von ca. 0,1 g Hühnereiwiss die Titration nicht beeinflusst. Wir fanden auch, dass man der Lösung ca. 10 mg Dinatriumphosphat zusetzen darf, ohne dass dadurch die Resultate merklich beeinflusst werden.

Selbst mit 0,001-n. Lösungen wird der Endpunkt der Titration noch scharf angezeigt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Die Potentialänderung  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  zeigt zwischen den Zusätzen 17,5 und 18,0 ein sehr deutliches Maximum.

Tabelle 2.

cm <sup>3</sup> 0,001-n. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> zugesezt	Ausschlag des Milli- voltmeters	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	cm <sup>3</sup> 0,001-n. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> zugesezt	Ausschlag des Milli- voltmeters	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	83	2,3	17,5	48	4
5	71,5	1,7	18,0	31	34
14	56	1,5	18,5	25	12
16	53	3,0	19,0	23	4
17	50		20,0	21	2

Der Verbrauch an Bleilösung ist der vorgelegten Sulfidmenge hinreichend genau proportional, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

Nr.	cm <sup>3</sup> 0,001-n. Na <sub>2</sub> S vorgelegt	cm <sup>3</sup> 0,001-n. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> verbraucht	Sollwert	Fehler in cm <sup>3</sup>
1	20	17,80	17,50	+ 0,30
2	20	17,50	17,50	—
3	10	8,90	8,75	+ 0,15
4	10	8,70	8,75	- 0,05

Über den Verlauf der Eiweißhydrolyse in 0,05-n. Natronlauge bei vollständigem Abschluss der Luft orientiert Tabelle 4.

Tabelle 4.

Ansatz für die Proben: 10 cm<sup>3</sup> 1,50-proz. Eiweißlösung mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge.  
Temperatur der Hydrolyse 78° C.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hydrolysen- dauer in Stunden	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2 $\frac{1}{2}$	7	14	16 $\frac{3}{4}$	19	23 $\frac{1}{2}$
cm <sup>3</sup> 0,002-n. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> verbraucht	6,5	8,5	10,0	11,5	12,0	11,75	12,5	11,5	12,5
Hydrolysierbarer Schwefel in Prozenten der Trockensubstanz	0,138	0,180	0,213	0,245	0,256	0,25	0,266	0,24	0,266
$K = \frac{1}{t} \lg \frac{c-x}{c}$	1,322	0,982	0,701	0,441					
$K = \frac{x}{t(c-x)C}$	0,162	0,157	0,151	0,175					



Die Beobachtungen Nr. 6 und 8 fallen als deutlich zu niedrig aus der Kurve heraus. Der asymptotisch erreichte Endwert des hydrolysierbaren Schwefels wurde zu 0,266 Proz. der angewandten Eiweissmenge gefunden. In dem entsprechenden Hydrolysat liess sich mit Metaphosphorsäure noch die Anwesenheit von Albumosen feststellen.

Die beiden letzten Zeilen der Tabelle orientieren über den Charakter der Hydrolysenkurve. Wie man sieht, entspricht der zeitliche Verlauf demjenigen einer bimolekularen Reaktion mit gleicher Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer und passt nicht auf den monomolekularen Typus. Bei der vollständigen Unkenntnis der Reaktionsgleichung scheint es indessen verfrüht, den beobachteten bimolekularen Reaktionsverlauf deuten zu wollen. Es sei nur auf die Versuche von *Jaitschnikow*<sup>1)</sup> verwiesen, der einen andern zeitlichen Verlauf des Hydrolysendanges an verschiedenen Eiweisskörpern mit Hilfe von Formoltitrationen nachgewiesen hat.

*Zusammenfassung.* Bei der milden Hydrolyse von Hühnereiweiss wurde die Abspaltung von 0,266 Proz. Sulfidschwefel als Grenzwert beobachtet. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse entsprach dem einer bimolekularen Reaktion. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Menge des eben erwähnten Sulfidschwefels  $\frac{1}{6}$  vom gesamten, im Hühnereiweiss organisch gebundenen Schwefel ausmacht. Dies würde bei Annahme von einheitlichen Eiweissmolekeln und deren prozentischem Schwefelgehalt innerhalb von 1,616 und 1,520, auf ein Molekulargewicht von ca. 12,000 hinweisen.

Zürich, Analyt. Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

## Über die Konstitution eines neuen Oxy-benzo-fluorenon

von Hans Eduard Fierz-David und Gaston Jaccard.

(21. IX. 28.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Kondensationsprodukte von Naphthol-alkyl-äthern mit Benzoylchlorid haben wir die von *A. G. Perkin* einerseits<sup>2)</sup> und *R. Scholl* und *Chr. Seer*<sup>3)</sup> andererseits als Oxy-benzanthron bezeichneten Verbindungen näher untersucht. Die Darstellungsweisen dieser unter sich sicher verschiedenen Körper machten es wahrscheinlich, dass hier eine neuartige Kondensation vorliege und dass diese sogenannten Oxy-benzanthrone nicht identisch seien.

*A. G. Perkin* stellte sein Oxy-benzanthron nach der Methode des *D. R. P.* 187495, Beispiel 2, dar, welche darauf beruht, dass man

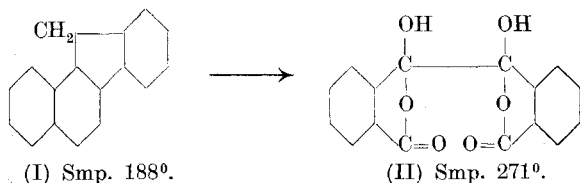
<sup>1)</sup> C. 1927, III, 1143.      <sup>2)</sup> Soc. 121, 478 und 917 (1922).

<sup>3)</sup> A. 394, 154 (1912) und 398, 86 (1913).



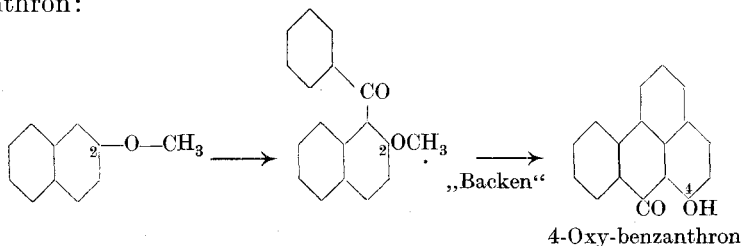
Die von *Scholl* und *Seer* angegebenen Eigenschaften des von ihnen als 2-Oxy-benzanthron bezeichneten Körpers stimmten mit dem von uns hergestellten Präparate genau überein, aber es fiel uns auf, dass dieses vermeintliche Oxy-benzanthron im Gegensatz zu allen andern Benzanthronen ziegelrot ist und sich in konzentrierter Schwefelsäure grün löst. Alle von uns untersuchten Benzanthrone sind in konzentrierter Schwefelsäure gelb oder orange und zeigen immer eine mehr oder weniger ausgesprochene grüne Fluorescenz.

Die Destillation mit Zinkstaub nach *A. v. Baeyer* zeigte denn auch ohne weiteres, dass der von *A. G. Perkin* beschriebene Körper Benzanthron gibt, welches als Pikrat nach bekannter Methode identifiziert wurde. Dagegen gab der von *Scholl* und *Seer* erhaltene Körper in ausgezeichneter Ausbeute das schon von *Bamberger* und *Graebe*<sup>1)</sup> beschriebene Chrysofluoren von der Formel I,



vom Smp. 188°, und auch das daraus erhaltene Pikrat zeigte die angegebenen Eigenschaften. Bei der Oxydation des erhaltenen Chrysofluorens mit Kaliumpermanganat wurde, unter Bildung eines gelben Zwischenproduktes, die bekannte Diphthalylsäure erhalten; Formel II.

Die Tatsache, dass sich das 4-Methoxy-naphthyl-phenylketon entgegen der Erfahrung nicht in 8-Stellung, sondern in 2-Stellung kondensiert, veranlasste uns, einige andere Naphthalinderivate in dieser Hinsicht zu untersuchen. Wir finden, dass sich der  $\beta$ -Naphtholmethyläther mit Benzoylchlorid in ausgezeichneter Ausbeute zum 2-Methoxy-naphthyl-phenylketon kondensiert<sup>2)</sup> und beim „Backen“ entsteht unter fast vollständiger Verseifung das bekannte 4-Oxy-benzanthron:



Wir verzichten darauf, diese Versuche näher zu beschreiben, da sie in der Dissertation von *G. Jaccard* eingehend behandelt sind (Zürich [1928]).

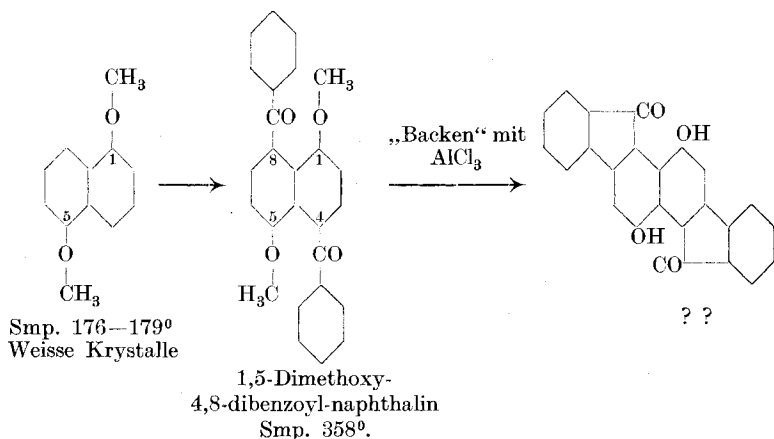
<sup>1)</sup> A. 335, 134 (1904).

<sup>2)</sup> 25% der Methoxygruppe werden dabei verseift.

Versuche, Alkyläther der Dioxy-naphthaline analog in höher molekulare Ketone überzuführen, wurden mit dem 1,5-Dimethoxy-, dem 2,6-Dimethoxy- und dem 1,8-Dimethoxy-naphthalin ausgeführt. Diese Verbindungen wurden uns in freundlicher Weise von der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Es zeigt sich, dass die Kondensation nach *Friedel* und *Crafts* recht glatt verläuft und im Falle des 1,5-Dimethoxy-naphthalins findet sogar fast gar keine Verseifung des Äthers statt. Dagegen waren die Ausbeuten an sogenannten „Backprodukten“ unbefriedigend und die erhaltenen Verbindungen zeigten keine interessanten färberischen Eigenschaften. Während unserer Arbeit erschienen dann einige Patentanmeldungen und Patente der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*<sup>1)</sup>, welche auf ganz ähnlichem Wege die von uns gesuchten Verbindungen zu gewinnen suchen, so dass von einer weiteren Verfolgung abgesehen wurde.

Immerhin glauben wir, dass die Kondensation des 1,5-Dimethoxy-naphthylen-4, 8-diphenylketons nicht zu einem Benzanthronabkömmling führt.



### Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial wurde nicht der  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther verwendet, sondern der billigere Methyläther, der als Seifenparfum unter dem Namen Nerolin im Handel ist. Unter Verwendung des Methoxylderivates verläuft zudem die Reaktion nach *Friedel* und *Crafts* viel glatter. Harze werden keine gebildet, wie aus den unten angegebenen Ausbeuten ersichtlich ist.

Bei Verwendung eines grossen Überschusses an Aluminiumchlorid kann man ferner die Kondensation des Ketons mit der Dehydrierung zum Chrysofluorenon vereinigen, aber nur, wenn der als Verdünnungsmittel verwendete Schwefelkohlenstoff abdestilliert wird. Wir fanden es besser, die Reaktion stufenweise vorzunehmen.

48 g  $\alpha$ -Naphthol-methyläther wurden in einem Literkolben in 200 g Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 43 g reinem Benzoylchlorid gemischt und in kleinen Anteilen

<sup>1)</sup> D. R. P. 453280 (Frdl. 16, erscheint 1930).

im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stunde 60 g feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzugegeben. Es wurde darauf noch 2 Stunden unter Rückfluss mit aufgesetztem Kühler und Calciumchloridrohr gekocht.

Darauf wurde die Masse vorsichtig mit 10-proz. Salzsäure versetzt (300 cm<sup>3</sup>) und darauf das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand, ein dunkles Öl, wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge gekocht, wobei sich sozusagen nichts löste, was zeigt, dass im Gegensatz zum Äthyläther keine Verseifung eintritt (*Scholl* und *Seer*, loc. cit.). Beim Erkalten wird das Rohketon fest und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol von 95% wurde das 4-Methoxy-naphthyl-phenylketon vollkommen rein erhalten. Die Ausbeute betrug 68% der Theorie.

Die Substanz stellt, aus Alkohol krystallisiert, sternförmig angeordnete gelbliche Krystalle dar, die bei 82–83° ohne Zersetzung schmelzen. Im Vakuum kann die Substanz bei hoher Temperatur unzersetzt destilliert werden. Sie löst sich auch in Methylalkohol und Aceton bei Erwärmen ziemlich leicht auf.

*Kondensation des 4-Methoxy-naphthyl-phenylketons zum Oxy-chrysofluoren.*

20 g des Ketons wurden nach *Scholl* und *Seer* (loc. cit.) bei 100° bis zum Schlusse 145° mit der sechsfachen Menge Aluminiumchlorid „gebacken“. Die Kondensation dauerte eine Stunde. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure, darauf mit verdünnter Natronlauge gekocht. Die alkalische Lösung ist himbeerrot und fluoresciert grün. Beim Ansäuern fällt das Oxy-chrysofluoren als ziegelrotes Pulver aus, welches nach dem Trocknen bei 120° 17 g wog. Die Substanz ist fast chemisch rein. Die Ausbeute betrug 85% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, in welchem die Substanz mässig leicht löslich ist, erhält man die schon von *Scholl* und *Seer* beschriebenen ziegelroten Krystalle, die bei 305° ohne Zersetzung schmelzen. Die Substanz kann auch im Vakuum sublimiert werden. Die Krystalle scheinen unter dem Mikroskop am Rande violett gesäumt. Dünne Lamellen scheinen auch in der Durchsicht vollkommen violett.

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure schön grasgrün ohne jede Fluorescenz.

Neben dem Chrysofluoren entsteht jedenfalls in ganz geringer Menge das 2-Oxy-benzanthron, aber dessen Menge dürfte 2% der Gesamtmenge kaum übersteigen. Man erhält dieses Oxy-benzanthron durch Extraktion des Rückstandes der Dehydrogenierung mit viel Alkohol, aber es gelang nicht, eine schmelzpunktskonstante Verbindung zu bekommen. Das erhaltene Rohprodukt ist gelb und löst sich in konz. Schwefelsäure orange mit grüner Fluorescenz.

*Nachweis des Chrysofluorens.* 1 g reines Oxy-chrysofluoren wurde mit der zehnfachen Menge technischen Zinkstaubes gemischt und in einem Glasröhrchen im Wasserstoffstrom vorsichtig über freier Flamme destilliert.

Es wurden 0,6 g Rohdestillat erhalten, welches aus absolutem Alkohol unter Zusatz von aktiver Kohle (0,1 g) umkrystallisiert wurde. Es wurden die von *Bamberger* und *Graebe* erhaltenen weissen Krystallblättchen des Chrysofluorens gewonnen, die bei 188° schmolzen. Eine Mischprobe mit Benzanthren schmolz schon unter 145°.

Eine Probe des Chrysofluorens wurde nach den Angaben von *Graebe* und *Königsberger*<sup>1)</sup> mit Kaliumpermanganat und Natronlauge oxydiert. Die Oxydation verläuft sehr langsam, aber es konnte die reine Diphthalylsäure von Smp. 271° als hellgelber Niederschlag erhalten werden. Aus 1 g Chrysofluoren konnten nur 0,64 g rohe Diphthalylsäure gewonnen werden, die noch über 50% unverändertes Chrysofluoren enthielt, welches leicht durch Umlösen aus verdünnter Natronlauge, Filtrieren und Ausfällen der Diphthalylsäure mit verdünnter Salzsäure entfernt werden konnte.

<sup>1)</sup> A. 311, 268 (1910).

*Kondensation von 1,5-Dimethoxy-naphthalin mit Benzoylchlorid.*

Die Kondensation des 1,5-Dimethoxy-naphthalins erfolgte ganz ähnlich wie jene des 1-Methoxy-naphthalins und die genaue Beschreibung der Versuche bietet kein Interesse; sie finden sich in der Dissertation von *Gaston Jaccard*, Zürich, 1928.

Es findet in diesem Falle keine Verseifung der Methoxyle statt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist 90%. Die Substanz löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Eisessig, etwas leichter in Pyridin und ziemlich leicht in Nitrobenzol. 1,5-Dimethoxy-4,8-dibenzoyl-naphthalin bildet, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, fast farblose rhombische Blättchen vom Smp. 356—368°.

Die Analyse ergab um ungefähr 1% an Kohlenstoff zu niedrige Werte. Ob es sich um anhaftendes Nitrobenzol handelt, können wir nicht mit Bestimmtheit sagen, weil die Analyse dreimal wiederholt wurde. Es ist aber bekannt, dass derart hochmolekulare Substanzen von so hohem Schmelzpunkte sich oft sehr schwer verbrennen lassen.

1.	3,358 mg Subst. gaben	10,42 mg CO <sub>2</sub> und	1,65 mg H <sub>2</sub> O
2.	3,268 mg Subst. gaben	9,32 mg CO <sub>2</sub> und	1,51 mg H <sub>2</sub> O
	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>1</sub>	Ber. C 78,70	H 5,05%
		Gef. „ 77,69; 77,78	„ 5,05; 4,87%

Eine dritte Analyse des noch einmal umkrystallisierten Produktes gab sozusagen identische Zahlen wie Analyse 1.

*Kondensation von 2,6-Dimethoxy-naphthalin mit Benzoylchlorid.*

Die Kondensation des 2,6-Dimethoxy-naphthalins mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff gab das in dem D. R. P. 453280 (*I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Frdl. 16, erscheint 1930) beschriebene 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin vom Smp. 275°. Im Gegensatz zum 1,5-Derivate wird in diesem Falle die Methoxygruppe vollständig verseift. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ungefähr 50%.

Zürich, Organisch-Technisches Laboratorium der Eidgen.  
Technischen Hochschule, September 1928.

## Über hochpolymere Verbindungen

(11. Mitteilung)<sup>1)</sup>

von **H. Staudinger** und **R. Signer**.

Bemerkungen zu der Arbeit von *E. Ott*, „Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen“<sup>2)</sup>.

(26. IX. 28.)

Im Frühjahr 1925 hatten wir *E. Ott* eine Reihe polymerer Formaldehydderivate übergeben, und zwar einige Poly-oxymethylen-diacetate und weiter das  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -<sup>3)</sup>Poly-oxymethylen mit der Bitte um röntgenographische Untersuchung dieser Substanzen. In einer Reihe von Arbeiten, die sich mit röntgenographischen Untersuchungen polymerer Kohlenhydrate befassen, stellt sich *E. Ott*<sup>4)</sup> auf den Standpunkt

<sup>1)</sup> 10. Mitt., vgl. Z. physikal. Ch. 126, 425 (1927); 9. Mitt. B. 60, 1782 (1927).

<sup>2)</sup> *E. Ott*, Helv. 11, 300 (1928).

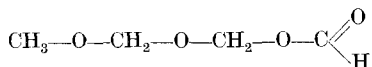
<sup>3)</sup> *Auerbach* und *Barschall*, Arb. kais. Gesundh. 27, 183 (1907).

<sup>4)</sup> Physik. Z. 27, 174—177 (1926).

*Karrer's*<sup>1)</sup>. Er nimmt an, dass Cellulose und Stärke aus Biose-anhydriden bestehen und glaubt durch seine röntgenographischen Untersuchungen eine Bestätigung für seine Auffassung geben zu können, dass diese Biose-anhydride die Molekeln der polymeren Kohlenhydrate darstellen. Dieser Standpunkt führte ihn auch zu der Meinung, dass die polymeren Formaldehyde ebenfalls aus kleinen Molekeln aufgebaut seien. Seine anfänglichen Ergebnisse schienen dieses Resultat zu bestätigen. Ein Unterschied in den *Debye-Scherrer*-Diagrammen zwischen den verschiedenen Formen der unlöslichen polymeren Formaldehyde und der löslichen Formaldehyd-diacetate war nach seinen ersten Ergebnissen nicht vorhanden, so dass er zu der Ansicht kam, alle diese Substanzen seien identisch.

Bei der Verschiedenheit der Auffassung über den Bau der hochpolymeren Produkte, die zwischen der Ansicht von *E. Ott* und der unsrigen damals bestand, begrüßten wir es, dass von *G. Mie* und *J. Hengstenberg* diese Untersuchungen erneut aufgenommen wurden, und wie in einer früheren Arbeit schon dargelegt<sup>2)</sup>, geben die röntgenographischen Befunde der Arbeiten von *G. Mie* und *J. Hengstenberg* und eine weitere ausführliche Publikation von *J. Hengstenberg*<sup>3)</sup> eine gute Bestätigung der auf chemischen Untersuchungen basierten Auffassung über den Bau der verschiedenen hochpolymeren Produkte. Es konnte damals gezeigt werden, dass alle Produkte, und zwar die relativ niedermolekularen Formaldehyd-diacetate mit 8—20 Formaldehydmolekeln und die hochpolymeren ein gemeinsames Bauprinzip haben, das durch die Formaldehydketten bedingt ist, dass aber zwischen den niedermolekularen Diacetaten, die krystallisiert sind, und den hochpolymeren Modifikationen, die ein Makromolekelgitter haben, Unterschiede bestehen.

Diese Resultate werden durch die vor kurzem erschienene Arbeit von *E. Ott*<sup>4)</sup> im wesentlichen so weit bestätigt, als es die löslichen niedermolekularen Poly-oxymethylen-diacetate betrifft. Dagegen ist seine Ansicht über den Bau der hochpolymeren Oxymethylene nicht haltbar. Auf Grund einer Bestimmung des Elementarkörpers, die, wie die nachfolgende Arbeit von *G. Mie* und *J. Hengstenberg* zeigt, übrigens nicht ganz zutreffend ist, kommt er zu dem Schluss, die Molekeln dieser hochpolymeren Poly-oxymethylene seien ein vierfach polymerer Formaldehyd, dem er folgende Formel gibt:



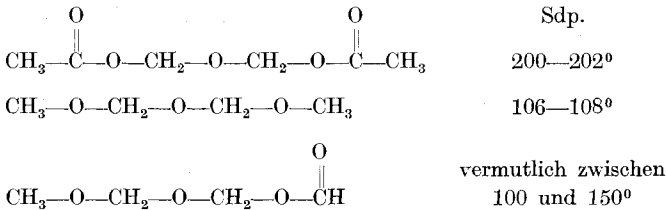
<sup>1)</sup> Einführung in die Chemie der polymeren Kohlehydrate, Leipzig 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927).

<sup>3)</sup> Ann. Physik [4] **84**, 245 (1927).

<sup>4)</sup> Helv. **11**, 300 (1928).

Diese Verbindung ist der Ameisensäure-ester des Di-oxymethylenmonomethyläthers. Solche gemischten Derivate von niedermolekularen Oxymethylenhydraten sind bisher noch nicht genauer untersucht, aber man kann aus Analogieschlüssen, und zwar durch Vergleich des Di-oxymethylen-dimethyläthers und des Di-oxymethylen-diacetates mit dem von *E. Ott* angenommenen Körper sehen, dass derselbe eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt von ca. 100—150° darstellen müsste.



*E. Ott* lässt dabei völlig den Gedankengang ausser Acht, der dazu führt, in diesen Poly-oxymethylenen hochpolymere Produkte anzunehmen. Durch eine Reihe von Untersuchungen<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, dass niedermolekulare Poly-oxymethylenderivate mit einem Gehalt von 2—20 Formaldehyden in reinem Zustande darstellbar sind, und zwar wurden vor allem Poly-oxymethylen-diacetate und Poly-oxymethylen-dimethyläther untersucht. Bei diesen nimmt mit zunehmendem Formaldehydgehalt, also mit steigendem Molekulargewicht, die Löslichkeit und Flüchtigkeit ab und weiter steigt auch der Schmelzpunkt. Mit der zunehmenden Grösse der Molekel werden die Gitterkräfte (*van der Waals'schen* Kräfte) stärker. Die unlöslichen Poly-oxymethylen-diacetate und Poly-oxymethylen-dimethyläther, die sich in die Reihe der löslichen Produkte zwanglos einfügen, müssen viel höher molekular sein, als diese löslichen Produkte.

Oxymethylen-dimethyläther.

	Smp.	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_1-\text{CH}_3 \dots$	unter -80°	sehr leicht löslich
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{CH}_3 \dots$	31—34°	leicht löslich
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_{10}-\text{CH}_3 \dots$	65—67°	leicht löslich
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{CH}_3 \dots$	109—111°	schwer löslich
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_{75}-\text{CH}_3 \dots$	170° entpolymerisiert	unlöslich

<sup>1)</sup> B. 59, 3019 (1926); *H. Johner*, Diss. E. T. H., Zürich 1927; *M. Lüthy*, Diss. E. T. H., Zürich 1925; *R. Signer*, Diss. E. T. H., Zürich 1927.



Oxymethylen-diacetate.

	Smp.	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_1-\text{COCH}_3$	-23°	sehr leicht löslich
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{COCH}_3$	32-34°	leicht löslich
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{COCH}_3$	91-92°	löslich
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_{22}-\text{COCH}_3$	116-118°	schwer löslich
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_{45}-\text{COCH}_3$	150-170°	unlöslich

Sie müssen nach dem gleichen Bauprinzip gebaut sein und über 20 Formaldehyde in einer Kette haben. Sie sind zum Unterschied von den löslichen niedermolekularen Produkten nicht einheitlich, sondern stellen ein Gemisch von Molekeln mit verschieden langer Formaldehydkette dar. Auf den durchschnittlichen Polymerisationsgrad kann daraus geschlossen werden, dass man bei den Poly-oxymethylen-dimethyläthern den Methoxygehalt, bei den Poly-oxymethylen-diacetaten den Essigsäuregehalt feststellt. Dies führt dazu, dass durchschnittlich 50 Formaldehydmolekeln in einer Kette vereinigt sind. Da die kleinsten Molekeln über 20 Formaldehydgruppen enthalten, so müssen die grössten aus Ketten von ca. 100 Formaldehydgruppen bestehen. Zum gleichen Ergebnis führt auch die Beobachtung, dass der Schmelzpunkt, resp. der Zersetzungspunkt der unlöslichen Produkte wesentlich höher ist, als der der höchstmolekularen löslichen Produkte, bei denen noch eine Molekulargewichtsbestimmung durchzuführen war. Endlich wird dies Ergebnis durch die Abbaureaktionen von hochmolekularen Poly-oxymethylen-derivaten gestützt.

Hier ist also die Konstitution der hochpolymeren Oxymethylene durch die verschiedenartigsten Untersuchungen sichergestellt, und es bleibt nur zu diskutieren, wieso *E. Ott* hier wie auch in andern Fällen zu der Auffassung kommt, dass diese hochpolymeren Stoffe relativ niedermolekular sind. Dies rührt von der irrthümlichen Annahme her, dass bei all diesen Stoffen in der Elementarzelle mindestens eine Molekel enthalten sein müsse. Dies ist wohl bei niedermolekularen einheitlichen organischen Verbindungen zutreffend, nicht aber bei hochpolymeren Produkten, bei dem Poly-oxymethylen, der Cellulose und dem Kautschuk. *Es kann die Molekel hier weit grösser sein wie die Elementarzelle*, so dass sie sich durch eine Reihe von Elementarzellen hindurch zieht. All die genannten hochpolymeren Stoffe haben das gemeinsam, dass sie nicht aus Molekeln gleicher Grösse aufgebaut sind, sondern dass grosse Molekeln sich infolge gleichartigen Baus trotz verschiedener Länge parallel zu einem Gitter zusammenlagern können. Wie an einer andern Stelle auseinandergesetzt wird, ist es zweckmässig, zwischen *krystallisierten Stoffen* zu unterscheiden, die sich aus *einheitlichen Molekeln* aufbauen, und solchen, die aus grossen Molekeln

zusammengesetzt sind, und bei denen die Molekeln nicht die gleiche Länge haben. Vergleicht man die grossen Molekeln mit Stäben, so könnte man den Krystallbau der niedermolekularen einheitlichen Poly-oxymethylen-diacetate durch Bild 1 veranschaulichen, während der Bau des hochmolekularen Poly-oxymethylengemisches durch die Abbildung 2 wiedergegeben wird.

Molekelgitter.

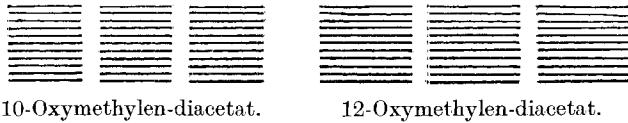


Fig. 1.

Makromolekelgitter.



Gemisch von 20–30-Oxymethylen-diacetat

Fig. 2.

Wie wir schon in früheren Arbeiten<sup>1)</sup> betont haben, erscheint es uns sehr wahrscheinlich, dass auch die Cellulose und die andern Polysaccharide in gleicher Weise aus Makromolekeln aufgebaut sind, also Abbildung 2 entsprechen. *K. Meyer* und *H. March*<sup>2)</sup> gaben auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ein genaues Bild, wie bei der Cellulose die einzelnen Cellobiose-anhydride zu einer Hauptvalenzkette verknüpft sind. Auf die weiteren Schlussfolgerungen dieser Arbeit über die Konstitution der Cellulose soll an einer andern Stelle zurückgekommen werden, hier sei nur darauf hingewiesen, dass auch diese Untersuchungen die Auffassung von *E. Ott*, dass man aus dem Elementarbereich auf die Molekelgrösse schliessen darf, widerlegen, und dass sie ebenfalls die unsrige bestätigen, wonach die Molekel-länge viel grösser als die Kanten des Elementarkörpers sein kann.

Freiburg i/B., Chem. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927).

<sup>2)</sup> B. **61**, 593 (1928).

## Notiz zur Arbeit: E. Ott, Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren, organischen Substanzen

von G. Mie und J. Hengstenberg.

(26. IX. 28.)

In einer im Märzheft dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit berichtet Herr *E. Ott*<sup>1)</sup> über Röntgenuntersuchungen des polymeren Formaldehyds. Er kommt bei den niedrigeren Poly-oxymethylen-diacetaten zu Ergebnissen, durch welche die von uns<sup>2)</sup> schon etwa ein Jahr vor ihm veröffentlichten Resultate in den wesentlichen Punkten bestätigt werden. Am Schluss seiner Arbeit bringt Herr *Ott* eine Kritik der von uns angenommenen Struktur der hochpolymeren Formaldehyde, ohne zu bemerken, dass unsere ersten Annahmen vor einiger Zeit von dem einen von uns<sup>3)</sup> noch auf Grund eines reichhaltigen experimentellen Materials (Faseraufnahmen) berichtet und ergänzt waren.

Über die hochpolymeren Verbindungen behauptet Herr *Ott* im Gegensatz zu uns, dass sich die röntgenometrischen Ergebnisse am besten durch Annahme eines langgestreckten Tetra-oxymethylens wiedergeben liessen. Diese Behauptung, die mit den chemischen Tatsachen in grobem Widerspruch steht, worüber die vorstehende Mitteilung berichtet, stützt sich ganz allein auf das angebliche Auftreten einer Fläche 001, die von uns übersehen sein soll, trotzdem wir etwa doppelt so viel Linien beobachtet haben als Herr *Ott*. Wir möchten glauben, dass er in diesem Falle das Opfer eines Irrtums gewesen ist. Auch auf unseren Diagrammen zeigte sich stets in der fraglichen Gegend eine stärkere Schwärzung der Platte mit scharfer Begrenzung nach aussen. Dieser Reflex tritt aber bei Aufnahmen mit verschiedenen Strahlungen, z. B. auch mit Eisenstrahlung, stets an derselben Stelle auf, er kann also keine neue Fläche anzeigen. Auf der Figur 3 unserer ersten Arbeit (loc. cit. S. 436) ist er deutlich zu sehen. Man erkennt, dass er zu dem kontinuierlichen Spektrum gehört, das die Röntgenlampe ausser der Kupfer-K-Strahlung aussendet, und das von der sehr stark reflektierenden 110-Fläche entworfen wird. Er entspricht der Wellenlänge 0,92 Å und ist vorgetäuscht durch den Empfindlichkeitsprung der photographischen Platte, der durch die Bromkante hervorgerufen wird (0,917 Å). An der erwähnten Figur 3 und an vielen *Debye*-Aufnahmen mit grösserer Dispersion ist er als Kante deutlich zu erkennen, bei anderen Aufnahmen kann man allerdings glauben, eine Linie vor sich zu haben.

Damit dürfte die Behauptung von Herrn *Ott* wohl widerlegt sein. Im übrigen muss auf unsere oben angegebenen Arbeiten verwiesen werden. In ihnen ist sicher nachgewiesen, dass die Molekeln der hochpolymeren Formaldehyde sehr lange, fadenartige Gebilde sind, in denen sich die durch Hauptvalenzen aneinander geketteten CH<sub>2</sub>O-Gruppen regelmässig periodisch wiederholen. Diese fadenförmigen Molekeln sind in trigonaler Symmetrie nebeneinander gelagert und gegenseitig durch schwächere Gitterkräfte verbunden. Ausserdem ist in der zweiten Arbeit des einen von uns mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt, dass die genauere Form der Molekeln die von langen cylindrischen Schraubenlinien ist, wobei immer neun CH<sub>2</sub>O-Gruppen auf eine Schraubenperiode kommen. Auf Grund dieser Vorstellungen lassen sich übrigens auch die Intensitäten der Reflexe der neun von uns beobachteten Prismenflächen sämtlich einwandfrei berechnen.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Helv. **11**, 300 (1928)

<sup>2)</sup> G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 435 (1927).

<sup>3)</sup> J. Hengstenberg, Ann. Physik [4] **84**, 245 (1927).

## Versuch zu einer massanalytischen Gehaltsbestimmung von Eiweisslösungen

von W. D. Treadwell und W. Eppenberger.

(28. IX. 28.)

Die Schnellmethode von *Essbach*, die bekanntlich darin besteht, das Eiweiss mit einer Pikrinsäure-Zitronensäurelösung zu fällen und nach einer bestimmten Wartezeit aus der resultierenden Schichthöhe des Niederschlages auf die vorhandene Eiweissmenge zu schliessen, stellt ein Verfahren dar, das nur innerhalb eines recht begrenzten Konzentrationsgebietes einigermaßen brauchbare Resultate liefert.

Kürzlich hat *Wigand*<sup>1)</sup> die Fällung von Eiweisslösungen mit Tannin zu quantitativen Bestimmungen verwendet. Aus der Schichthöhe des Niederschlages einerseits und der Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion andererseits lassen sich kleine Mengen von Eiweiss mit bemerkenswerter Sicherheit quantitativ bestimmen.

Trotz der grossen Empfindlichkeit der Tanninreaktion kommt eine direkte Fällungstiteration wohl kaum in Frage, da die maximale Empfindlichkeit der Fällung die Anwendung eines grossen Überschusses an Tanninlösung verlangt und andererseits die quantitative Fällung zumal aus hochverdünnten Lösungen bis zu mehreren Stunden in Anspruch nehmen kann. Ganz analog sind die Verhältnisse auch bei andern Eiweissfällungsmitteln. Es besteht somit kaum eine Aussicht, dass man zu einer direkten Titration gelangen wird. Die Versuche von *E. J. Müller*<sup>2)</sup> zur direkten Titration von Eiweiss mit Kaliumferrocyanidlösung mit Tüpfelung des Endpunktes auf Eisenalaunpapier konnten daher keinen Erfolg haben. Wir haben uns davon überzeugt, dass die Fällung einen Endpunkt bei der elektrometrischen Prüfung nicht erkennen lässt.

Wir prüften die Titration bei Zimmertemperatur und bei 60—70° C mit Ferrocyanidlösungen im Bereich von 0,001-m. bis 0,02-m., mit und ohne mechanische Rührung der Lösung. Beim Zusatz der Ferrocyanidlösung fällt das Eiweiss alsbald aus und setzt sich nach längerem Stehen als grünlich-weisser Niederschlag zu Boden. Das Potential der Platinsonde schwankt während der Fällung und tendiert zur Verschiebung nach der negativen Seite, was darauf hindeuten scheint, dass die Spuren Ferricyanion in der Titrationsflüssigkeit vom Niederschlag langsam reduziert werden.

<sup>1)</sup> Münch. med. Wochenschr. **73**, 521 (1926).

<sup>2)</sup> Bull. Sci. pharmacol. **24**, 29 (1917).

Man ist auf Überschusstitation angewiesen, dazu muss die Lösung vom Niederschlag abfiltriert werden. Aus der Konzentrationsabnahme, die das im Überschuss zugesetzte Fällungsmittel durch die Niederschlagsbildung erfährt, ist rein empirisch auf die Menge des vorhandenen Eiweisses zu schliessen. Nun sind aber die Bedingungen dafür sehr ungünstig, weil der Niederschlag relativ wenig Ferrocyanion aufnimmt und bei einem grossen Überschuss davon erzeugt werden muss.

Wir führten einige orientierende Versuche in der folgenden Weise aus: Gemessene Proben von 1-proz. Eiweisslösung, die mit Essigsäure schwach angesäuert waren, wurden bei 60° C unter ständigem Rühren mit einem Überschuss von 0,01-m. Kaliumferrocyanid versetzt. (Bei längerem Warten färbt sich der Niederschlag schwach blau infolge spurenweiser Zersetzung des Ferrocyanions). Der Niederschlag wurde vollständig absitzen gelassen, hierauf durch ein Papierfilter abfiltriert und mit wenig Essigsäure-haltigem Wasser gewaschen. (Richtiger wäre die Verwendung eines aliquoten Teils des Filtrates ohne Waschung gewesen.) In dem Filtrat wurde sodann das Ferrocyanion elektrometrisch titriert. Ein platinirtes Platinblech diente als Indikatorelektrode. Als Vergleichspotential wählten wir eine Platinelektrode, die in eine schwachsaure Suspension von  $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$  tauchte. Titriert wurde mit 0,01-n. Zinksulfatlösung bei 60—70° C unter intensiver mechanischer Rührung. Ein Millivoltmeter von ca. 1000 Ohm Widerstand, das in Serie mit einem Graphitwiderstand an die Zelle geschaltet war, diente zur Beobachtung der Potentialänderungen. Der Endpunkt der Titration wurde jeweils durch scharfe Potentialsprünge angezeigt<sup>1)</sup>.

Der Ferrocyanengehalt des Niederschlages ist weitgehend von den Fällungsbedingungen abhängig. Versuch: 10 cm<sup>3</sup> Eiweisslösung mit einem Gehalt von 0,115 g wurden mit 5 cm<sup>3</sup> 2-n. Essigsäure angesäuert, die Lösung mit Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt und nun bei 60° C unter Rühren mit 10 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Kaliumferrocyanid gefällt. Aus der Titration des Filtrats ergab sich, dass der Niederschlag pro 1 g Eiweiss 0,72 Millimole Ferrocyan enthielt.

Schon vier Jahre früher hatte *A. v. Salis* auf Veranlassung des einen von uns versucht, Eiweiss nach der Überschussmethode mit Kaliumferrocyanid zu bestimmen. Er beobachtete einen Verbrauch an Ferrocyanion, welcher dem vorgelegten Eiweiss annähernd proportional war. Zu den Versuchen wurde eine Eiweisslösung verwendet, die 12,36 g Trockensubstanz pro Liter enthielt und mit 0,0333-m. Kaliumferrocyanid in schwach essigsaurer Lösung in der Wärme gefällt wurde.

6,26	cm <sup>3</sup>	Eiweisslösung	verbrauchten	0,52	cm <sup>3</sup>	0,0333-m.	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
12,50	„	„	„	1,07	„	„	„
25,00	„	„	„	2,09	„	„	„

<sup>1)</sup> Vgl. *Nussberger*, Diss. E. T. H., Zürich 1924, und die weitere Literatur daselbst.

Bei diesen Versuchen enthielt der Niederschlag pro 1 g Eiweiss nur 0,22 Millimole Ferrocyan. Danach scheint sich die Fällung von Eiweiss mit Ferrocyanion nicht als Grundlage für eine Eiweisstitration zu eignen.

Mehr Aussicht schien uns eine Titration zu haben, die darauf ausgeht, die Sättigungskapazität von Eiweiss oder besser eines Eiweissniederschlags gegenüber einem gefärbten Anion zu bestimmen. Als Farblösung wählten wir kolloides Berlinerblau.

In saurer Lösung ist Eiweiss bekanntlich ein positiv geladenes Kolloid, Berlinerblausol dagegen ist durch adsorbiertes Ferrocyanion negativ geladen. In der Tat fällen sich die beiden Kolloide gegenseitig leicht aus. Wir glaubten indessen zu stabileren Niederschlägen gelangen zu können dadurch, dass wir das Eiweiss zunächst mit Tannin fällten und dann das Berlinerblau auf den Niederschlag einwirken liessen. Ausser der Bindung zwischen Eiweisskation und Ferrocyanion ist ausserdem mit einer solchen zwischen Tannin und Ferrisalz zu rechnen.

Ein Eiweiss-Tanninniederschlag adsorbiert kolloides Berlinerblau sehr begierig bis zur Entfärbung der Lösung. Mit bemerkenswerter Schärfe lässt sich der Moment erkennen, wo die Sättigung des Niederschlags mit Berlinerblau erreicht ist und die überstehende Lösung auch nach längerem Schütteln blau gefärbt bleibt; damit ist der Endpunkt der Titration erreicht.

Wird nun die Fällung des Eiweisses mit einem gegebenen Überschuss an Tannin vorgenommen und hierauf Berlinerblaulösung solange unter jeweiligem Schütteln zugesetzt, bis die überstehende Lösung deutlich blau gefärbt bleibt, so erweist sich der Verbrauch an Berlinerblau in einem grösseren Gebiet der Eiweissmenge annähernd proportional, bei genauer Einhaltung gegebener Versuchsbedingungen.

Mit der Natur des Eiweisses im Tanninniederschlag ändert sich auch sein Aufnahmevermögen für Berlinerblau. So wird z. B. der Gelatine-Tanninniederschlag sehr viel tiefer von Berlinerblau gefärbt, als der Niederschlag mit Hühnereiweiss. Die Anfärbung mit Berlinerblau eignet sich somit auch zur Differenzierung der Niederschläge. Zu unseren Titrationen benützten wir die folgenden Lösungen:

1. *Die Tanninlösung.* Tannin stellt ein Gemisch von verschieden weit galloylierten Glukosen dar und zeigt in wässriger Lösung nur ganz schwach saure Reaktion. Über die sauren Eigenschaften des Tannins orientiert am besten die elektrometrische Titration. Nach Versuchen, die *W. Anderau*<sup>1)</sup> und *Chr. Due*<sup>1)</sup> vor einigen Jahren auf Veranlassung des einen von uns ausgeführt haben, seien hier nur kurz die Hauptmerkmale der Tannintitration mitgeteilt. Bei der Titration von Tannin mit Lauge zeigt sich ein deutlicher Wendepunkt sowohl mit normaler, wie mit 0,1-normaler Lauge. Derselbe liegt weiter im alkalischen

---

<sup>1)</sup> Diplomarbeit 1922/23.

Gebiet, als der Umschlagspunkt des Phenolphthaleins, etwa bei  $p_H = 9,3$ . Die saure Gruppe, welche hierbei neutralisiert wird, besitzt eine Dissoziationskonstante von  $K = \text{ca. } 10^{-8}$ . 1000 cm<sup>3</sup> 1-n. Natronlauge werden von 170 g Tannin neutralisiert. Mit *W. Anderau* wurde für das Mol des Tannins 1779 gefunden, während die Penta-digalloyl-glukose *E. Fischer's* 1700,4 verlangt. Bis zu 1% freie Gallussäure im Tannin konnte durch Elektrotitration mit 0,01-n. Natronlauge noch bestimmt werden.

Für die folgenden Versuche wurden Lösungen hergestellt von 5 respektive 10 g reinstem, gallussäurefreiem Tannin pro Liter. Mit Hilfe der Dissoziationskonstanten  $K = (H^+)(S^-)/(HS) \sim 10^{-8}$ , folgt für die ebengenannten Lösungen  $(H^+) \sim 0,6 \times 10^{-5}$  bis  $0,8 \times 10^{-5}$ .

Die Empfindlichkeit der Eiweissfällung mit Tannin ist sehr gross. Nach *R. Wigand*<sup>1)</sup> lassen sich in 2 cm<sup>3</sup> Lösung auf Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> 1-proz. Tanninlösung noch 0,001 mg Eiweiss nach 12-stündigem Warten erkennen.

Nach *A. W. Thomas*<sup>2)</sup> ist für die Fällung von Gelatine der Aciditätsbereich von  $p_H = 3,5 - 4,5$  zu wählen, für die Fällung von Eiweiss gibt *T. Sollmann*<sup>3)</sup>  $p_H = 2-5$  an.

2. *Die Berlinerblaulösung.* Durch Eintropfen von 0,2-n. Kaliumferrocyanid in 0,2-n. Eisen(III)chlorid bis zum Volumenverhältnis 4:3, also gleichen molaren Mengen von Ferrocyanion und Ferriion entsprechend, wurde in bekannter Weise kolloides Berlinerblau hergestellt. Hierauf wurde die Lösung verdünnt bis sie 0,01-n. in bezug auf Ferrocyan war. So wurden z. B. gemischt 25 cm<sup>3</sup> 0,2-n.  $K_4[Fe(CN)_6]$  mit 18,8 cm<sup>3</sup>  $FeCl_3$  und dann auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt. Von der kolloiden Natur der Lösung überzeugt man sich durch Aufsaugen eines Tropfens in Filtrierpapier. Die Färbung muss sich dabei gleichmässig darin verteilen. Trotzdem sich die Lösung mehrere Wochen hält, ohne einen Niederschlag abzusetzen, empfiehlt sich doch die öftere Erneuerung derselben, um nicht mit Lösungen von zu verschiedener Teilchengrösse zu operieren.

3. *Die Gelatinelösung.* Durch Auflösen von 1 g reinsten käuflicher Gelatine in 1 Liter Wasser wurde eine 0,1-proz. Lösung hergestellt.

4. *Die Lösung von Hühnereiweiss.* Das Eiklar von einem frischen Hühnerei wurde mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser eine Stunde geschüttelt und hierauf die Lösung durch Baumwolle und durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat zeigte nur schwache Opaleszenz. Der Gehalt wurde jeweils durch Eindampfen einer Probe bestimmt, die dann bei 110° C zur Gewichtskonstanz gebracht und gewogen wurde. Mit dieser Gehalts-

<sup>1)</sup> l. c. Nach unsern Versuchen ist die Tanninreaktion auf Hühnereiweiss ebenso empfindlich wie die Fällung mit Kaliumcadmiumjodid.

<sup>2)</sup> *J. Ind. Eng. Chem.* **15**, 839 (1923).

<sup>3)</sup> *T. Sollmann, J. Pharmacol. Exp. Therap.* **16**, 49 (1920).

bestimmung konnten wir uns begnügen mit Rücksicht auf die relativ rohen Bestimmungen, um die es sich im Folgenden handelt.

5. *Ausführung der Versuche.* Abgemessene Proben der Eiweisslösung bis zu ca. 30 mg wurden mit einem Tanninüberschuss von 200 mg in der Form einer 0,5—1-proz. Lösung versetzt und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nachdem sich der Niederschlag völlig gesetzt hatte, wurde Berlinerblaulösung zugegeben, zu Anfang bei den grösseren Eiweissproben 2—1 cm<sup>3</sup> auf einmal. Zur Absättigung der letzten Milligramme Eiweiss wurde dann das Berlinerblau in Mengen von je 0,5 cm<sup>3</sup> zugegeben und auf den Endpunkt, einer bleibenden schwachen Bläuung der Lösung, interpoliert. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde nach jedem Zusatz 10 Minuten auf der Maschine milde geschüttelt.

Um den Endpunkt gut erkennen zu können, wurden gegen Schluss der Titration nach jedem Zusatz von Berlinerblau 10 cm<sup>3</sup> von der Hauptlösung entnommen und während 5 Minuten bei 2000 Touren zentrifugiert. Nach Feststellung der Farbe in der klaren überstehenden Lösung wurde die Probe der Hauptlösung wieder zugefügt.

Der Verbrauch an Berlinerblau ist gewöhnlich nicht genau proportional der vorgelegten Eiweissmenge, indem der Niederschlag mit steigender Menge seine relative Aufnahmefähigkeit etwas vermindert. Man nähert sich indessen einem proportionalen Verbrauch bei verlängerter Schüttelzeit. Es ist daher unbedingt nötig, Titerstellung und Versuche unter genau denselben Bedingungen durchzuführen.

Bei der Titration mit Berlinerblau ist darauf zu achten, dass ein zu starkes Schütteln die Flocken des Niederschlages soweit zerschlagen kann<sup>1)</sup>, dass die dadurch vorgetäuschte Färbung der Lösung nur schwer von der Färbung des Berlinerblaus zu unterscheiden ist, ganz abgesehen davon, dass durch die feine Verteilung des Eiweissniederschlages schliesslich eine unerwünschte Koagulation des Berlinerblaus bewirkt werden könnte<sup>2)</sup>. Wahrscheinlich würde eine milde Bewegung der Lösung mit einem Rührer dem Schütteln auf der Maschine vorzuziehen sein.

Da die Titration in Gegenwart von überschüssigem Tannin erfolgt, wird die Acidität der Lösung durch dieses letztere bestimmt und dürfte nach den über die Tanninlösung gemachten Angaben etwa  $p_H = 5$  betragen; sie kommt damit ganz in die Nähe des isoelektrischen Punktes von Eialbumin und der Gelatine, deren isoelektrische Punkte bei  $p_H = 4,8$  respektive  $p_H = 4,7$  liegen<sup>3)</sup>.

Nach unsern Versuchen werden von 1 g Gelatine 2,3 Millimole Ferrocyano als Berlinerblau aufgenommen, von 1 g Hühnereiweiss 1,1 Millimole. Ganz ähnliche Beträge sind von *L. M. Chapman*<sup>4)</sup> und seinen

<sup>1)</sup> Vgl. *H. Freundlich*, Ch. Z. 52, 747 (1928).

<sup>2)</sup> *H. Müller*, Zur Theorie der elektrischen Ladung und der Koagulation der Kolloide, E. T. H. (1928).

<sup>3)</sup> Siehe *O. Kestner*, Chemie der Eiweisskörper, 138 (1925).

<sup>4)</sup> *J. Biol. Chem.* 72, 707 (1927).



Mitarbeitern als Adsorptionsvermögen von Eiweisskörpern gegenüber sauren Farbstoffen beobachtet worden. Die Autoren betrachten dieses Adsorptionsvermögen als ein Mass für die vorhandenen freien Amino-gruppen.

Bei einem Molekulargewicht des Eiweisses von 11,000 kämen nach obigem Befund auf 1 Mol desselben 11 Mole Berlinerblau. Offenbar trägt das Berlinerblausol eine entsprechend geringere Ladungsdichte. Danach präsentiert sich der Eiweiss-Tanninniederschlag als ein kolloid-chemisch sehr aktiver Körper.

Wir führen nun einige Beispiele von Titrationsen an, bei denen praktisch salzfreie Lösungen von Gelatine und Hühnereiweiss verwendet wurden. Tabelle 1 enthält eine Reihe von Gelatinetitrationsen. Die resultierende  $G, B$ -Kurve<sup>1)</sup> konnte durch die Gleichung  $B = 1,92 \times G^{0,688}$  dargestellt werden. Hierin bedeutet  $B$  die Kubikcentimeter Berlinerblau, die von  $G$  g Gelatine adsorbiert werden.

**Tabelle 1.**  
Titration von reiner Gelatinelösung mit Berlinerblau.

Nr.	mg Gelatine angew.	Zusätze		0,0025-m. Berlinerblau-verbrauch	
		Wasser	Tannin	Gef.	Ber.
1	0,4	2)	40 cm <sup>3</sup> 0,5-proz.	1,1	0,94
2	1,0	„	40 „ „	2,5	1,80
3	2,0	„	40 „ „	3,0	2,9
4	4,0	„	40 „ „	4,5	4,7
5	8,0	„	40 „ „	7,5	—
6	12	„	40 „ „	9,5	9,9
7	16	„	40 „ 1-proz.	12,5	12,0
8	20	„	40 „ „	14,0	14,0
9	24	„	40 „ „	16,0	—

Analoge Titrationsen wurden mit einer Eiweisslösung ausgeführt. Bei genauer Wiederholung der Versuchsbedingungen von Tabelle 1 wurde eine  $E, B$ -Kurve erhalten, die der obigen  $G, B$ -Kurve parallel verlief und durch die Gleichung  $B = 0,915 \times E^{0,688}$  dargestellt wurde. Das Verhältnis des Berlinerblaus in der Gelatine zu demjenigen im Eiweiss ergab sich danach zu

$$B_g : B_e = 1,92 : 0,915 = 2,1$$

Wurde indessen die Schüttelzeit zwischen den Zusätzen des Berlinerblaus verlängert, so nahm der Niederschlag von grösseren Eiweissmengen noch mehr Berlinerblau auf, bis schliesslich der Verbrauch angenähert proportional der angewandten Eiweissmenge gefunden wurde. Im all-

<sup>1)</sup>  $G, B$ -Kurve = Gelatine-Berlinerblaukurve. Ebenso soll im folgenden die Abkürzung  $E, B$ -Kurve = Eiweiss-Berlinerblaukurve verwendet werden.

<sup>2)</sup> Die Lösung wurde jeweils mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> ergänzt.

gemeinen war es mit Eiweiss schwieriger als mit Gelatine, reproduzierbare Titrations auszuführen. Im Folgenden geben wir als Beispiele 3 Versuchsreihen an. Reihe 1 ist der erste Teil der oben schon erwähnten B, E-Kurve, Reihe 2 ist mit einer andern Eiweissprobe und der normalen Schüttelzeit von 10 Minuten ausgeführt. In Reihe 3 liegen die letzten Punkte infolge verlängerter Schüttelzeit etwas hoch.

Tabelle 2.

mg Eiweiss angew.	cm <sup>3</sup> 0,01-n. Berlinerblau verbraucht	mg Eiweiss angew.	cm <sup>3</sup> 0,0025-n. Berlinerblau verbraucht
Reihe Nr. 1		Reihe Nr. 3	
1,2	1,0	1,2	0,8
2,3	1,5	3,0	1,5
3,5	2,0	5,9	2,5
5,8	2,5	8,8	3,5
11,5	4,5	23,6	9,0
16,1	6,0	35,4	14,0
Reihe Nr. 2		47,2	18,0
5,0	2,5		
10,0	4,5		
20,0	8,0		
30,0	11,0		

Die sämtlichen Versuche liegen längs der Linie  $B = 0,35 E + 0,5$  und zwar beträgt die mittlere und maximale Abweichung,  $A$  mittl. und  $A$  max.:

In Reihe Nr. 1  $A_{\text{mittl.}} = 0,16 \text{ cm}^3$ ;  $A_{\text{max.}} = -0,3 \text{ cm}^3$

In Reihe Nr. 2  $A_{\text{mittl.}} = 0,11 \text{ cm}^3$ ;  $A_{\text{max.}} = -0,3 \text{ cm}^3$

In Reihe Nr. 3  $A_{\text{mittl.}} = 0,30 \text{ cm}^3$ ;  $A_{\text{max.}} = -0,9 \text{ cm}^3$

Man sieht aus diesen Bestimmungen, dass für *eine genauere Bestimmung, Vergleichsproben mit etwa volumengleichen Niederschlägen von bekanntem Eiweissgehalt nötig sein werden.*

Es ist nötig, dass der Zusatz des Berlinerblaus in kleinen Portionen von 1—2 cm<sup>3</sup> erfolgt und gegen Schluss, wenn sich das Gleichgewicht nur noch langsam einstellt, in Mengen von 0,5 cm<sup>3</sup>. Änderungen der Tanninmenge von 10—20 Proz. beeinträchtigen die Titration nicht. Mit der doppelten Tanninmenge wird dann aber, zumal bei grösseren Eiweissmengen, merklich mehr Berlinerblau verbraucht.

Wie zu erwarten, ist das Ergebnis der Titration in empfindlicher Weise von der Acidität der Lösung abhängig. In den folgenden Gelatine-titrations kommt der Einfluss der zugesetzten verdünnten Säure resp. Base sehr deutlich zum Ausdruck.

**Tabelle 3.**

cm <sup>3</sup> Gelatine- lösung 0,02-proz.	cm <sup>3</sup> Wasser	cm <sup>3</sup> NaOH	cm <sup>3</sup> HCl	cm <sup>3</sup> Tannin- lösung 0,5-proz.	Zur Titration verbrauchte Lösung von 0,01-n. Berlinerblau
20	35		5 0,1-n.	40	0,5
20	39		1 0,1-n.	40	4,5
20	37		3 0,01-n.	40	4,75
20	39		1 0,01-n.	40	5,0
20	40		—	40	5,2
20	39	1 0,01-n.		40	4,5
20	37	3 0,01-n.		40	3,5
(20)	39	1 0,1-n.		40	0,5)

Man sieht, dass eine Abweichung von der Acidität der Tanninlösung, die dem isoelektrischen Punkt der Gelatine sehr nahe liegt, die Adsorption des Berlinerblaus sofort vermindert, analog der Beobachtung von *A. Grollmann*<sup>1)</sup>, wonach die Anfärbung von Gelatine und Casein durch Phenolrot beim isoelektrischen Punkt der genannten Ampholyte ein Maximum aufweist.

Die Tanninmenge in den obigen Versuchen beträgt 0,2 g gegenüber 4 mg Gelatine. Zur Neutralisation des Tannins wären nach den weiter oben erwähnten Titrationen von *W. Anderau* 11,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Lauge nötig. Umso deutlicher tritt damit die Alkaliempfindlichkeit der Titration in Erscheinung.

Selbstverständlich wird die Eiweisstitration auch durch Neutralsalze beeinflusst. Der Aussalzwirkung entsprechend war ein vermehrter Verbrauch von Berlinerblau zu erwarten. In diesem Sinn wirkte auch in der Tat ein Zusatz von Kalium- und Rubidiumchlorid, während Natrium- und Lithiumchlorid den Verbrauch verminderten, wie Tabelle 4 zeigt.

Zu 12 cm<sup>3</sup> 0,05-proz. Gelatinelösung wurden 20 cm<sup>3</sup> 1-proz. Tanninlösung zugesetzt, dann die in der Tabelle angegebenen Mengen 0,5-n. Alkalichloridlösung. Hierauf wurde in der üblichen Weise mit 0,01-n. Berlinerblaulösung titriert.

**Tabelle 4.**

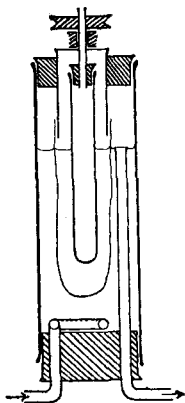
cm <sup>3</sup> Alkalichlorid- lösung zugesetzt	2	5	10	20
	Verbrauch an Berlinerblaulösung			
LiCl	5,5	5	4,5	4
NaCl	6,5	6,3	5,8	5,3
KCl	7	7,5	7,5	8,6
RbCl	8	8	9	9

<sup>1)</sup> *J. Biol. Chem.* **64**, 141 (1925).

Ohne Salzzusatz betrug der Verbrauch  $7,0 \text{ cm}^3$  Berlinerblaulösung.

Nach dem Verhalten der Schwermetallferrocyanide den Alkalitionen gegenüber, könnte man vermuten, dass die Wirkung des Lithiumchlorids mit einer Vermehrung der Hydratation der Berlinerblauteilchen zusammenhängt, indem der grosse Überschuss an Lithiumion den teilweisen Austausch gegen Kaliumion erzwingt. Erdalkalitionen wirken dagegen alle gleichsinnig vermehrend auf den Verbrauch an Berlinerblau.

Um daher salzhaltige Eiweisslösungen mit Berlinerblau titrieren zu können, müssen sie zuvor dialysiert werden. Zur Entsalzung von kleinen Flüssigkeitsmengen im Betrag von  $20\text{--}30 \text{ cm}^3$  hat sich ein Dialysator, Fig. 1, gut bewährt. Das als Rührer dienende Reagenzglas wird in der Weite so gewählt, dass die Lösung den Pergamentschlauch bis zum obern Rande füllt. Dadurch, dass man die Flüssigkeiten innen und aussen auf gleiches Niveau einstellt, wird erreicht, dass sich die Konzentration der Eiweisslösung während der Dialyse nicht merklich verändert.



Dialysator  
Fig. 1.

Die Leistung des Dialysators wird durch folgenden Versuch veranschaulicht:  $10 \text{ cm}^3$  ca. 0,1-proz. Eiweisslösung +  $10 \text{ cm}^3$  0,1-n. NaCl +  $10 \text{ cm}^3$  Wasser wurden dialysiert mit langsam durchfliessendem, destilliertem Wasser im Aussenraum. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von  $1 \text{ cm}^3$  entnommen, in denen der Gehalt an Chlorion durch elektrometrische Titration mit 0,01-n.  $\text{AgNO}_3$  bestimmt wurde. Die folgende Tabelle 5 zeigt den Verlauf der Entsalzung.

Tabelle 5.

Dauer der Dialyse in Min. .	0	60	105	135	193	285	360
Gehalt der Lösung an 0,1-n. NaCl .	10	4,9	3,2	2,0	1,6	0,5	0,36

In Kontrollversuchen konnten wir feststellen, dass unsere Eiweiss-titration durch Alkalichloride nicht mehr gestört wird, wenn deren Konzentration unter 0,01-n. bleibt. Nach den obigen Versuchen wird also eine Eiweisslösung nach 3—4-stündiger Dialyse für die Titration genügend entsalzt sein. Zweckmässig verwendet man für die Titration Eiweisslösungen, die zuvor in gleicher Weise dialysiert worden sind.

Wir prüften auch den Einfluss von einigen Amino-carbonsäuren auf die Eiweisstitration. Zusätze von je 5 mg Glykokoll, Alanin, Phenylalanin, Leucin und Tyrosin störten die Titration von 11,5 mg Hühner-eiweiss nicht; es wurde stets der Sollwert von 4,5 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Berlinerblau verbraucht. Ob die Methode den Bedürfnissen des praktischen Analytikers dienen kann, werden weitere Versuche zu zeigen haben.

An der Durchführung der Titrationen in dieser Arbeit haben sich die Herren *P. Hofmann*, *J. Koch* und *K. Wäckerlin* mit grossem Eifer beteiligt.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Techn. Hochschule.

### Über Lupinin

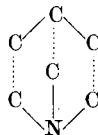
von *P. Karrer*, *F. Canal*, *K. Zohner*<sup>1)</sup> und *Rose Widmer*.

(5. X. 28.)

In den gelben und schwarzen Lupinen (*Lupinus luteus* und *L. niger*) finden sich die beiden Alkaloide Lupinin C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON und Spartein C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, die, da sie in denselben Pflanzen vorkommen, zweifellos nahe verwandt sind. Die Kenntnis der Konstitution des einfacher zusammengesetzten Lupinins verspricht daher auch einen Einblick in den Bau des komplizierteren Sparteins. Wir haben uns darum zuerst der Untersuchung des Lupinins zugewandt.

Die wichtigste ältere Untersuchung über Lupinin ist diejenige von *R. Willstätter* und *E. Fourneau*<sup>2)</sup>, in welcher die Bruttoformel des Alkaloids festgelegt und durch erschöpfende Methylierung gezeigt worden ist, dass der Stickstoff im Lupinin zwei Ringen angehören muss, da dessen Eliminierung als Trimethylamin erst nach dreimaliger Addition von Methyljodid möglich war. Ferner wiesen die genannten Autoren nach dass die alkoholische Hydroxylgruppe der Base primärer Natur sein muss, da durch Chromsäureoxydation die einbasische Lupininsäure C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N entsteht, die noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen wie Lupinin selbst besitzt.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse schliessen *Willstätter* und *Fourneau*, dass „im Lupinin ein primärer Alkohol vorliegt, welcher sich von einem gesättigten bicyclischen System folgender Art ableitet:

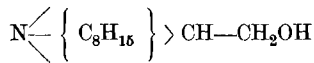


<sup>1)</sup> Der Anteil der Herren *F. Canal* und *K. Zohner* an der Untersuchung ergibt sich aus deren Dissertationen.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. **240**, 335 (1902); B. **35**, 1910 (1902).

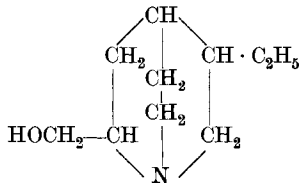
wobei zwischen den durch punktierte Linien verbundenen Kohlenstoffatomen möglicherweise noch weitere, und zwar höchstens 3 Kohlenstoffatome einzuschalten sind.“

Einen Schritt weiter in der Konstitutionsaufklärung des Lupinins führt eine soeben veröffentlichte Arbeit von *Clemens Schöpf*<sup>1)</sup>, in welcher der Nachweis der Existenz zweier isomerer Lupininsäure-ester und Lupinane (d. h. Lupininderivaten, in denen die OH-Gruppe gegen H ausgetauscht ist) erbracht wird. Da diese Isomerie nach den wechselseitigen Beziehungen der Substanzen nur auf einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Gruppe CH<sub>2</sub>OH und eines H-Atoms an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom beruhen kann, folgert *Schöpf* mit Recht, dass „die -CH<sub>2</sub>OH-Gruppe des Lupinins an einem Kohlenstoffatom sitzt, das neben zwei verschiedenen Resten noch ein Wasserstoffatom trägt. Man kann daher die Formel des Lupinins auflösen in



Der Rest C<sub>8</sub>H<sub>15</sub> enthält dabei noch mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.“

*Schöpf*<sup>2)</sup> stellt sich den Aufbau des Lupinins entweder ähnlich demjenigen des Chinuclidinringes vor, etwa in folgender Art



oder dann als ein Kondensat von 2 Mol. Isopren mit Ammoniak<sup>3)</sup>.

Unsere Untersuchung des Alkaloids, die schon vor 2 ½ Jahren begonnen wurde, war bereits bis zu den im folgenden beschriebenen Resultaten abgeschlossen, als die vorgenannte Abhandlung erschien.

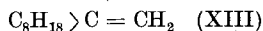
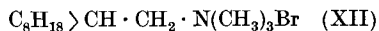
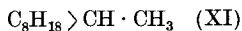
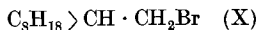
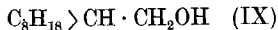
Der *Hoffmann*'sche Abbau des Lupinins verläuft nach *Willstätter* und *Fourneau* sehr kompliziert. Trotzdem entschlossen wir uns, ihn zum Herausschälen des Kohlenstoffgerüsts des Alkaloids anzuwenden, allerdings mit der Modifikation, dass wir nach jedem einzelnen Abbau die ungesättigte Base katalytisch zum gesättigten Körper reduzierten. Dadurch werden die Resultate ausserordentlich viel günstiger. Der Weg ist lang und erfordert grosse Materialmengen; im ganzen gelangten bisher über 600 g Lupinin zur Verarbeitung. Über die dabei auftretenden Zwischenprodukte des Abbaus orientiert folgendes Schema:

<sup>1)</sup> A. 465, 97 (1928).

<sup>2)</sup> A. 465, 117 (1928).

<sup>3)</sup> A. 465, 124 (1928).

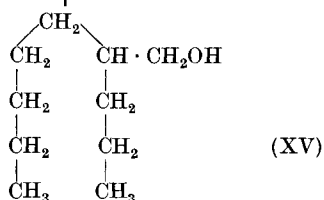
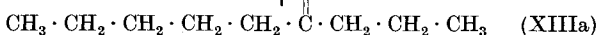
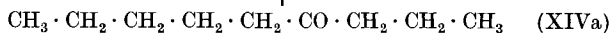
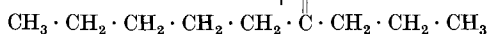
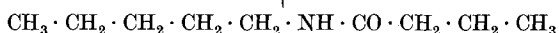




Während der gesättigte Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{18} > \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (XI) und das Ammoniumsalz  $\text{C}_8\text{H}_{18} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  noch optisch aktiv sind, besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff XIII kein Drehungsvermögen. Wir durften daher schon in diesem Stadium der Untersuchung den Schluss ziehen, dass in dem Kohlenwasserstoffrest  $\text{C}_8\text{H}_{18} >$  kein Asymmetriezentrum mehr vorhanden ist, sondern dass lediglich das in folgender Formel gesternte C-Atom als solches zu gelten hat



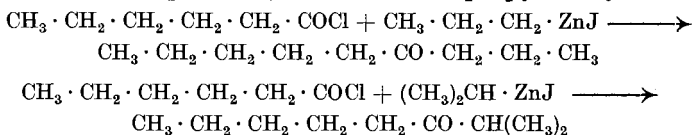
Nun wurde der ungesättigte Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{18} > \text{C} = \text{CH}_2$  (XIII) mit Ozon abgebaut und dabei in vorzüglicher Ausbeute ein optisch inaktives Keton  $\text{C}_8\text{H}_{18} > \text{CO}$  (XIV) gewonnen, von dem Semicarbazon (Smp. 60—61°) und Oxim (flüssig) hergestellt worden sind. Das Oxim führte bei der *Beckmann'schen* Umlagerung glatt zu einem Säureamid, welches durch Salzsäure in norm. Amylamin und n. Butter-säure gespalten wurde. Folglich besass das Keton die Formel XIVa, der ungesättigte Kohlenwasserstoff XIII Formel XIIIa und das Kohlenstoffgerüst des Lupinins ist durch Formel XV wiederzugeben.





Diese Ableitungen suchten wir jetzt auf einem zweiten Weg sicherzustellen, indem wir unser aus dem Lupinin gewonnenes Nonanon (Formel XIV = XIVa) mit synthetisch hergestelltem n.-Amyl-n.-propylketon verglichen. Diese Verbindung haben *Bouveault* und *Locquin*<sup>1)</sup> bereits beschrieben; sie stellten sie durch Verseifen von Äthyl-caproyl-essigester mit konz. Schwefelsäure her und gaben den Sdp.<sup>20</sup> 75—76° und den Smp. des Semicarbazons mit 73—74° an. Während der Sdp. unseres Ketons dem von *Bouveault* und *Locquin* angegebenen sehr nahe lag, stimmte sein Semicarbazon-Smp. 60—61° mit dem von den genannten Autoren gefundenen nicht überein. Wir entschlossen uns daher, das n.-Amyl-n.-propylketon sowie zum Vergleich n.-Amyl-isopropylketon selbst herzustellen.

Als Gewinnungsmethode diente uns der Umsatz von n.-Capronsäurechlorid mit Propyl-zinkjodid bezw. Isopropyl-zinkjodid:



Da reine normal-Capronsäure nicht im Handel erhältlich war, stellten wir sie aus n. Butyljodid und Malonsäure-ester über die n. Butylmalonsäure her.

n.-Amyl-n.-propylketon und n.-Amyl-isopropylketon besitzen einen ähnlichen, aber doch deutlich verschiedenen fruchtartigen Geruch, der beim ersteren Keton etwas dumpfer, beim zweiten heller, mit deutlich apfelsinenartigem Einschlag ist. Das Nonanon aus Lupinin stimmt geruchlich mit n.-Amyl-n.-propylketon völlig überein.

Das Semicarbazon des synthetischen n.-Amyl-isopropylketons schmolz bei 75°; mit dem Semicarbazon des aus Lupinin stammenden Ketons (Smp. 60—62°) wurde der Mischschmelzpunkt bei 54° gefunden. Die beiden Verbindungen sind somit verschieden.

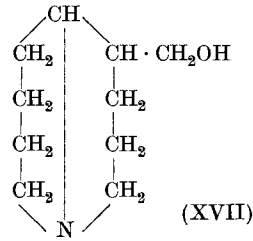
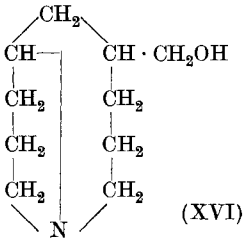
Das Semicarbazon des synthetischen n.-Amyl-n.-propylketons schmolz entgegen den Angaben von *Bouveault* und *Locquin*, die wohl auf einer Verwechslung beruhen, wie das Semicarbazon des Nonanons vom Lupininabbau bei 60—62° und der Mischschmelzpunkt lag genau gleich hoch.

Somit ist auch auf diesem Wege gezeigt, dass unser Keton XIV die Konstitution des n.-Amyl-n.-propylketons besitzt.

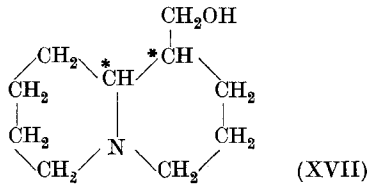
Versucht man nun in dieses Kohlenstoffgerüst XV den Stickstoff so einzuführen, dass er zwei Ringen angehört, so kommen — sofern man von der ganz unwahrscheinlichen Existenz von Dreier- und Vierer-Ringen im Lupinin absieht — für Lupinin nur die beiden folgenden For-

<sup>1)</sup> Bl. [3] 31, 1158 (1904).

meln, von denen eine einen Fünfring mit einem Siebenerring, die andere zwei Sechseringe kombiniert enthält, in Betracht<sup>1)</sup>:



Von diesen scheint uns die zweite (XVII) die viel grössere Wahrscheinlichkeit für sich zu haben; sie enthält ein Ringsystem, wie es auch in den Berberinalkaloiden vorkommt, was durch folgende Schreibweise noch deutlicher wird

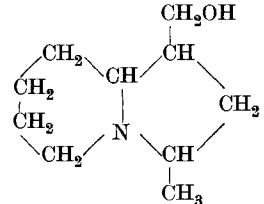
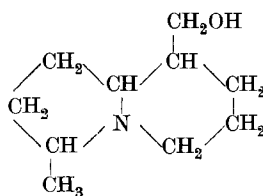
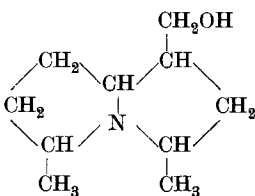


Allen bisher aus der Lupininchemie bekannten Tatsachen — auch den von *C. Schöpf* gefundenen — wird diese Formel gerecht. Wir werden versuchen sie durch Synthese solcher Basen weiter zu stützen.

Es ist naheliegend, sich nach der weitgehenden Abklärung der Lupininkonstitution auch ein vorläufiges Bild von derjenigen des Sparteins zu machen, da dieses zweite Alkaloid aus der gelben und schwarzen Lupine dem Lupinin strukturell nahe stehen wird. Spartein  $C_{15}H_{26}N_2$  hat 5 C-Atome, 7 H-Atome und 1 N-Atom mehr als Lupinin, dafür fehlt ihm der Sauerstoff; seine beiden N-Atome gehören je zwei Ringssystemen an.

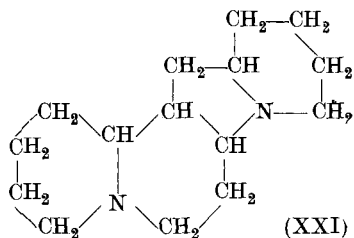
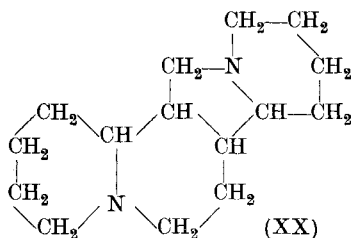
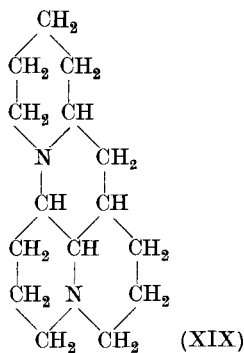
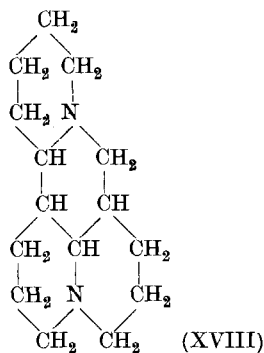
Möglichkeiten, von einer Base der Struktur XVII durch Hinzutritt von 5 C-Atomen und einem tertiären N-Atom wahrscheinliche Strukturbilder abzuleiten, liegen in der Aufstellung der Formeln XVIII

<sup>1)</sup> Lupininformeln mit weiteren Seitenketten, — es kämen die folgenden, die das nachgewiesene Kohlenstoffgerüst enthalten, in Frage —



sind äusserst unwahrscheinlich.

bis XXI für Spartein, das nach allen als ein Kondensationsprodukt von Lupinin und Piperidin aufgefasst werden kann:



Es sind Versuche im Gange, diese neuen Vorschläge für eine Sparteinformel zu prüfen<sup>1)</sup>.

Die verschiedenen in andern Lupinenarten und im Besenginster vorkommenden Basen dürften wohl mit Lupinin und Spartein ebenfalls Verwandtschaft zeigen.

### Experimenteller Teil.

#### *Isolierung der Alkaloide der gelben Lupine.*

Die Extraktion von gemahlener gelben Lupinensamen mit Alkohol geschah 100 kg-weise. Hierbei wurden aus dieser Menge nach dem Verdampfen des Lösungsmittels jeweilen 6 ¼ kg eines braunen, fettreichen Syrups erhalten. Nach Aufteilen in grosse Stutzen haben wir ihn 8 Mal mit je 3 bis 4 Liter verdünnter Salzsäure ausgezogen und die Extrakte nach dem Filtrieren zuerst am Wasserbad, hierauf im Vakuum bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Die bereits beim zweiten und dritten Ausziehen auftretende starke Emulgierung lässt sich leicht beheben, wenn man den Stutzeninhalt in einem Topf einige Tage auf's Dampfbad stellt, bis wieder Schichtentrennung eingetreten ist.

<sup>1)</sup> Wir sind uns wohl bewusst, dass keine dieser Formeln die Angaben von *Moureu* und *Valeur*, *Ann. chim.* [8] **27**, 382 (1912), dass die beiden isomeren Sparteinjodmethylate beim *Hoffmann'schen* Abbau dasselbe  $\alpha$ -des-N-Methylspartein liefern, erklären kann. Aber auch die alte Sparteinformel leistet hier nicht mehr, da sie die Isomerie der Sparteinjodmethylate nicht verständlich macht.

Die eingedickten salzsauren Auszüge wurden mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und hierauf in einer Flasche oftmals mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen filtriert und eingedampft. Es hinterblieben ca. 600 g eines Alkaloidgemisches, aus dem sich beim Stehen grosse Krystallaggregate von Lupinin abschieden.

Der Krystallbrei wurde mit etwas Äther verrührt, unter Kühlung abgesaugt und mit kaltem Äther nachgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther gewann man so 188 g fast reines Lupinin vom Smp. 66—69°.

Nach mehrfachen Vorversuchen bewährte sich folgende Behandlung der Mutterlauge, die noch das ganze Spartein und reichliche Mengen Lupinin enthält. Sie wurde von Äther völlig befreit und im ca. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Volumen Petroläther gelöst. Nach längerem Stehen (2 Wochen) haben wir die Lösung von einem braunen Öl (Oxydationsprodukt des Sparteins? vergl. *E. Schmidt*, Arch. Pharm. **235**, 342 (1897) ff.) abgegossen, den grössten Teil des Petroläthers abdestilliert und den Rückstand in Kältemischung gestellt. Die so erhaltenen 50 g unreines Lupinin wurden aus der Mutterlauge, aus welcher die oben aufgeführten 188 g herausgekommen waren, umkrystallisiert und so als zweite Portion 44 g Lupinin gewonnen. Das übrig gebliebene Alkaloidgemisch, das vor allem Spartein enthält, haben wir nach *Baumert's Methode*<sup>1)</sup> weiter verarbeitet. Nach völligem Abdestillieren des Petroläthers wurde es in verd. Schwefelsäure (1 : 4) gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren auf dem Wasserbad eingedunstet. Den restierenden Syrup dampft man mehrmals mit absolutem Alkohol ab, verrührt ihn schliesslich mit viel absolutem Alkohol und sammelt den gebildeten Niederschlag von saurem Sparteinsulfat auf der Nutsche. Eine Wiederholung dieser Operation ergab weitere Mengen des Salzes.

Das gesamte Sparteinsulfat haben wir zur Reinigung nochmals mit absolutem Alkohol verrührt und abgesaugt. Getrocknet betrug sein Gewicht 255 g. In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur schmolz es zwischen 230—240°.

Nachdem auf diesem Weg kein saures Sparteinsulfat mehr isolierbar war, wurde der Alkohol der Mutterlauge völlig abdestilliert, der restierende Syrup mit wenig Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Impfen mit Lupinin bildete sich ein Krystallbrei, aus welchem schliesslich 30 g annähernd reines Lupinin als dritte Portion erhalten wurden.

Auch aus den gesamten Mutterlauen liessen sich noch 21 g Lupinin isolieren.

Somit haben wir aus 100 kg Lupinensamen insgesamt 283 g Lupinin und 255 g saures Sparteinsulfat abgetrennt.

<sup>1)</sup> A. **224**, 328 ff. (1884).

*Darstellung von Lupinin-methyljodid (I), Methyl-lupinin (II) und Hydro-methyl-lupinin (III).*

Die Gewinnung der beiden ersten Verbindungen haben *Willstätter* und *Fourneau* beschrieben.

184 g Lupinin, gelöst in 350 cm<sup>3</sup> Methanol, wurden portionsweise mit 200 g Methyljodid versetzt. Nach längerem Stehen saugten wir die in schönen Nadeln krystallisierende Verbindung ab; aus der Mutterlauge liessen sich noch 14 g isolieren, insgesamt 329 g, d. i. 97% der Theorie.

Diese 329 g Lupinin-methyljodid wurden in ca. 650 cm<sup>3</sup> warmem Wasser gelöst; zur abgekühlten Lösung gab man das aus 220 g Silbernitrat frisch bereitete Silberoxyd. Nachdem die Flüssigkeit kein Jodion mehr enthielt, wurde sie abfiltriert und der Niederschlag durch mehrmaliges Digerieren mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Die Filtrate färben sich beim Aufbewahren mehr oder weniger dunkel; Versuche, die letzten Reste von kolloidalem Silberoxyd mit Schwefelwasserstoff zu entfernen hatten sich aber, besonders im Hinblick auf die nachfolgende Hydrierung, sowohl hier wie bei den folgenden analogen Stufen des Abbaus als zwecklos erwiesen.

Nach dem Eindampfen der Lösung im Vakuum, wobei schliesslich auf 70—80° erwärmt worden war, erstarrte plötzlich die ganze Masse krystallin. Das Destillat, welches nicht zu vernachlässigende Mengen eines basischen Produktes enthält, wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure am Wasserbad eingedampft, der Rückstand alkalisch gemacht, ausgeäthert, und der Extrakt schliesslich zur Hauptmenge gegeben.

Durch Erhitzen mit freier Flamme konnte die im Destillationskolben erstarrte Base wieder flüssig gemacht werden. Längeres Erwärmen der verflüssigten Masse im Vakuum unterhalb ihres Siedepunktes erwies sich als zweckmässig, weil dadurch das aus der Molekel sich abspaltende Wasser völlig abdestilliert, so dass bei der nachfolgenden Destillation des Methyl-lupinins überhaupt kein wässriger Vorlauf erhalten wird. Das dabei mit übergehende Öl wird in Äther aufgenommen und mit der Hauptmenge vor deren Destillation vereinigt.

Nun haben wir das Methyl-lupinin überdestilliert und in einer zweiten Destillation rektifiziert. Nach sehr wenig Vorlauf ging die Base unter 12—13 mm Druck bei 140—143° über. (Ölbad 155—165°). Ausbeute 180 g, d. i. 90% der Theorie.

Die genannten 180 g Methyl-lupinin wurden nun in ca. 270 cm<sup>3</sup> 3-n. Salzsäure gelöst, so dass die Flüssigkeit gerade sauer gegen Lackmus, jedoch neutral gegen Kongo war. Nach 68stündigem Schütteln in Wasserstoffatmosphäre mit 5,8 g Platinschwarz, das in zwei Portionen zugegeben und mehrmals aktiviert wurde, waren 19·900 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (0°,

760 mm) aufgenommen, d. i. ca. 90% der berechneten Menge Wasserstoff<sup>1)</sup>. Sowohl bei dieser Hydrierung wie bei derjenigen des Hydrodimethyl-lupinins konnte ein deutliches Nachlassen der Wasserstoff-Aufnahme nach Anlagerung von ca.  $\frac{2}{5}$  der berechneten Menge beobachtet werden.

Die filtrierte Lösung engten wir nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbad ein, machten sie darauf alkalisch und ätherten aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand zunächst einige Zeit im Vakuum auf 100—110° erwärmt und das mit wenig Wasser übergegangene Öl nach Aufnahme in Äther schliesslich wieder zur Hauptmenge gegeben. Das Hydro-methyl-lupinin ging zur Hauptsache zwischen 136—141° bei 12 mm über (Ölbad 165—175°) Ausbeute 176 g, d. i. 87,5% der Theorie.

Die Analyse einer Fraktion Sdp. 138—140° (13 mm) ergab

	9,400 mg Subst. gaben	24,55 mg CO <sub>2</sub>
	6,540 mg Subst. gaben	7,390 mg H <sub>2</sub> O
	3,690 mg Subst. gaben	0,258 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 721 mm)
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ON · CH <sub>3</sub>	Ber. C	71,38    H 12,43    N 7,56%
(185,2)	Gef. „	71,25    „ 12,6    „ 7,75%

Die Verbindung ist ein schwach gelbliches Öl. Alle diese basischen Abbauprodukte riechen unangenehm, sind löslich in Alkohol und Äther und in warmem Wasser noch schwerer löslich als in kaltem. In schwefelsaurer Lösung reagiert Hydro-methyl-lupinin ebenso wie Tetrahydrodimethyl-lupinin völlig gesättigt gegen Permanganat, während sich Methyl- und Hydro-dimethyl-lupinin stark ungesättigt gegen Permanganat verhalten. Erwähnen möchten wir noch die Empfindlichkeit aller basischen Abbauprodukte gegen Silberoxyd.

*Darstellung des Hydro-methyl-lupinin-methyljodids (IV), des Hydro-dimethyl-lupinins (V) und des Tetrahydro-dimethyl-lupinins (VI).*

Diese zweite Stufe des Abbaus ist völlig analog der vorigen und wurde in gleicher Weise durchgeführt.

Zur Lösung von 176 g Hydro-methyl-lupinin in 250 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol wurden portionsweise 180 g Methyljodid gegeben. Auch nach Impfen und eintägigem Stehen konnten nur 110 g, also ca. 30% des Jodids, krystallisiert erhalten werden. Durch Zusatz von Äther liess sich eine weitere kleine Krystallfraktion abscheiden.

Das Hydro-dimethyl-lupinin ist aus absolutem Alkohol gut umkrystallisierbar; sein Smp. lag nach vorherigem schwachen Sintern bei 202—203°.

	12,970 mg Subst. gaben	9,275 mg AgJ
	16,275 mg Subst. gaben	0,616 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (17°, 722 mm)
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> J	Ber. J	33,79    N 4,28%
(327,2)	Gef. „	33,7    „ 4,2%

<sup>1)</sup> Die zu geringe Wasserstoffaufnahme erklärt sich dadurch, dass beim Hoffmannschen Abbau des Lupinin-methyl-hydroxyds nicht nur Wasser, sondern in Nebenreaktion z. T. auch CH<sub>3</sub>OH abgespalten und dadurch gesättigte Base regeneriert wird.

Nach dem Abdestillieren des Methyljodids und des Alkohols im Vakuum hinterblieben noch ca. 230 g syrupöses Jodmethylat. Zur Weiterverarbeitung benutzten wir sowohl das krystallisierte wie das syrupöse Produkt, da die vermutlich auf Strukturisomerie beruhenden Unterschiede (verschiedenartige Öffnung der Ringe beim *Hoffmann*'schen Abbau!) der beiden Fraktionen nach der Totaleliminierung des Stickstoffs verschwinden sollten und für unsere Zwecke daher beide Jodide a priori brauchbar erschienen.

Die gesamte Jodidmenge wurde nach dem Lösen in 600 cm<sup>3</sup> Wasser mit frischem Silberoxyd aus 200 g Nitrat umgesetzt. Nach völlig analoger Weiterverarbeitung wie beim Methyl-lupinin destillierte man das Hydrodimethyl-lupinin im Vakuum; der grösste Teil ging bei 140—145° (11 bis 12 mm, Ölbad 165—180°) über. Ausbeute 180 g eines fast farblosen Öles, d. i. 83% der Theorie.

Analyse der Mittelfraktion (Sdp. 143—144°, 12 mm)			
8,815 mg Subst. gaben 23,420 mg CO <sub>2</sub>			
5,150 mg Subst. gaben 5,665 mg H <sub>2</sub> O			
3,215 mg Subst. gaben 0,2107 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 728 mm)			
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (199,3)	Ber. C	72,28	H 12,65 N 7,04%
	Gef. „	72,5	„ 12,3 „ 7,3%

Bei einer Darstellung des Hydro-dimethyl-lupinins trat einmal Erstarren der quartären Base vor der Destillation ein.

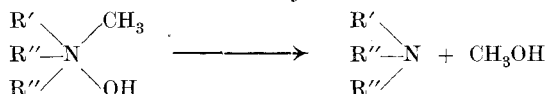
Obige 180 g Hydro-dimethyl-lupinin wurden unter gleichen Bedingungen wie das Methyl-lupinin hydriert; nach 40-stündigem Schütteln war die berechnete Menge Wasserstoff (20·250 cm<sup>3</sup>, 0°, 760 mm) aufgenommen. Das Tetrahydro-dimethyl-lupinin ging grösstenteils bei 140—148° (10—11 mm, Ölbad 165—180°) als farbloses Öl über. Erhalten 179 g, d. i. 81,5% der Theorie. Die Analyse einer Fraktion Sdp.<sub>14</sub> 145—150° ergab:

9,420 mg Subst. gaben 24,63 mg CO <sub>2</sub> und 10,95 mg H <sub>2</sub> O			
7,560 mg Subst. gaben 0,470 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 725 mm)			
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (201,3)	Ber. C	71,57	H 13,52 N 6,96%
	Gef. „	71,3	„ 13,0 „ 6,9%

*Darstellung des Tetrahydro-dimethyl-lupinin-methyljodids (VII), des ungesättigten Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O und des gesättigten Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O.*

179 g Tetrahydro-dimethyl-lupinin wurden in ca. 200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und zur gekühlten Lösung portionsweise 160 g Methyljodid gegeben. Da keine krystallisierte Abscheidung zu erhalten war, wurde das Gemisch im Vakuum von überschüssigem Methyljodid und von Alkohol befreit, der restierende dicke Syrup (ca. 320 g) in ca. 600 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und die Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd (aus 190 g Nitrat) geschüttelt. Nach Filtrieren und sehr sorgfältigem Auswaschen der Niederschläge haben wir die jodfreien Filtrate

im Vakuum bei ca. 50° bis zur Syrupkonsistenz eingedampft<sup>1)</sup>. Hierauf wurde der Syrup in kleinen Portionen in einen grossen Vakuumkolben mit Kapillare, der im Paraffinbad auf 110—120° erwärmt war, einfließen gelassen. An die gut gekühlte Vorlage war eine Sicherheitsvorlage geschaltet, an letztere 2 Saugflaschen, in welche zur Absorption des Trimethylamins Glasrohre bis knapp oberhalb der insgesamt eingefüllten 550 cm<sup>3</sup> ca. 2-n. Salzsäure reichten. Auch nach längerem Erhitzen des Bades auf 120° blieb im Kolben eine grosse Menge braunes Öl zurück; es ist die Hauptmenge eines bei dieser ersten teilweisen Eliminierung des Stickstoffs übrig bleibenden basischen Produktes, dessen Auftreten sich so erklärt, dass die quartäre Base bei der Destillation zum Teil in Amin und Methylalkohol zerfällt:



Bei weiterem Erhitzen des Bades stieg das an Stelle des Tropftrichters getretene Thermometer langsam an und die Hauptmenge des basischen Produktes destillierte zwischen 145—155° (ca. 15 mm, Ölbad bei 200°) über. Im Kolben blieb ein geringer Rückstand.

Das Destillat aus der gut gekühlten Vorlage haben wir mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, hierauf die ätherische Lösung, welche die Gesamtmenge des ungesättigten Alkohols enthält, nach dem Waschen mit wenig Wasser mittels Natriumsulfat getrocknet.

Das nach dem Alkalischemachen der ausgeätherten salzsauren Lösung abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen; es ist der basische Anteil, über dessen Weiterverarbeitung weiter unten berichtet wird.

Die den ungesättigten Alkohol enthaltende ätherische Lösung wurde eingedunstet und der Alkohol im Vakuum fraktioniert:

1. Fraktion	Sdp <sub>10-11</sub> . . .	81—86°	9,6 g
2. „	„ . . .	86—96°	38,5 g
3. „	„ . . .	96—100°	9,2 g
4. „	„ . . .	100—101°	20,7 g
			78,0 g, d. i. 46% Ausbeute.

<sup>1)</sup> Bei einem Abbau war schliesslich längere Zeit auf ca. 100° erwärmt worden, wobei der Kolbeninhalt erstarrte, aber noch keine Abspaltung von Trimethylamin erfolgte, denn vorgelegte verdünnte Salzsäure hinterliess nach dem Verdampfen keinen Rückstand.

In einem Abbauversuch wurde an dieser Stelle in ca. 2% der zu erwartenden Menge von Tetrahydro-dimethyl-lupinin-methyljodid ein krystallisiertes Produkt erhalten, das sich aus absolutem Alkohol gut umkrystallisieren liess. Die weissen Nadeln zeigten bei raschem Erhitzen bei ca. 250° beginnende Verfärbung und bei 275—280° sinterte die schwarz gewordene Masse. Die Analyse ergab:

C 42,5, 42,8    H 6,9, 6,8    N 4,1    J 40,55%,

so dass wahrscheinlich Lupinin-methyljodid vorlag. Sein Vorkommen an dieser Stelle des Abbaus zeigt eine der im theoretischen Teil erwähnten unerwünschten Nebenreaktionen, die in diesem Fall in der Abspaltung von CH<sub>3</sub>OH aus Lupinin-methylammoniumhydroxyd bei der Destillation bestehen muss.



Die zweite Fraktion drehte im 0,25-dm Rohr  $+ 0,335^\circ$ , die vierte Fraktion  $+ 0,34^\circ$ . (Natriumlicht.)  $d = 0,838$ .

Die Produkte sind wasserklare, farblose, angenehm blumig riechende Flüssigkeiten, die sich in Eisessig gegen Kaliumpermanganat ungesättigt verhalten.

Von Fraktion 4 wurde eine Analyse gemacht:

3,770 mg Subst. gaben	10,63 mg CO <sub>2</sub> und	4,240 mg H <sub>2</sub> O
9,940 mg Subst. gaben	28,00 mg CO <sub>2</sub> und	11,20 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	Ber. C 76,86	H 12,91%
(156,2)	Gef. „ 76,9; 76,85	„ 12,6; 12,6%

Wahrscheinlich besteht, wie auch der unscharfe Siedepunkt erkennen lässt, dieser ungesättigte Alkohol aus einem Gemisch von Isomeren, die sich durch die Lage der Doppelbindung voneinander unterscheiden.

Zu seiner Hydrierung wurden einmal z. B. 45 g in 75 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, und mit 2 g Platinschwarz in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 3 Stunden waren 6500 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, während sich theoretisch 6560 cm<sup>3</sup> berechnen würden.

Nun haben wir die Lösung im Vakuum bei 35° abdestilliert<sup>1)</sup> und den gesättigten Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, 4-Methylol-nonan, im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge destillierte unter 10—11 mm zwischen 95° und 103° über:

1. Fraktion Sdp <sub>11</sub> . . . . .	86—92°	6 g
2. „ „ . . . . .	92—98°	29 g
3. „ „ . . . . .	98—104°	8 g
		Total 43 g

Analyse (2. Fraktion):

0,00830 g Subst. gaben	0,02307 g CO <sub>2</sub> und	0,01025 g H <sub>2</sub> O
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	Ber. C 75,88	H 14,02%
	Gef. „ 75,81	„ 13,81%

Der Alkohol ist rechtsdrehend; im 0,25 dm-Rohr betrug

$\alpha_D$ für eine Fraktion . . .	Sdp <sub>11</sub> 85—90°	+ 0,245°
$\alpha_D$ „ „ „ . . .	„ 90—97°	+ 0,385°
$\alpha_D$ „ „ „ . . .	„ 97—102°	+ 0,315°

Wir haben oben schon vermerkt, dass wir bei der Destillation des Tetrahydro-dimethyl-lupinin-hydroxyds mit Salzsäure beschickte Gefäße zum Abfangen des Trimethylamins anbrachten. Letzteres wurde als Chlorhydrat isoliert und gewogen. Die erhaltenen 44 g entsprechen 92% der maximalen Ausbeute, die sich nach der Menge des gewonnenen ungesättigten Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O hätte bilden können.

<sup>1)</sup> Aus dem abdestillierten Äthylalkohol konnten nach Verdünnen mit viel Wasser, Ausäthern, Waschen des ätherischen Extraktes mit Wasser, Verdunsten des Äthers und Destillation des Rückstandes noch 3,6 g des gesättigten Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, der also in merklicher Menge mit dem Äthylalkohol übergegangen war, erhalten werden.

Die Verarbeitung des basischen Produktes von der teilweisen Eliminierung des Stickstoffs aus dem Tetrahydro-dimethyl-lupinin-methylhydroxyd<sup>1)</sup>.

Die Base destillierte, nach Entfernung des Äthers, im Vakuum (11—12 mm) grösstenteils zwischen 125—140°. Das Destillat, 64 g, ist ein farbloses, unangenehm riechendes Öl, das in warmem Wasser noch schwerer löslich ist als in kaltem und in schwefelsaurer Lösung Permanganat stark entfärbt. Der etwas tiefere Siedepunkt spricht dafür, dass in dem Produkt neben grösseren Mengen Tetrahydro-dimethyl-lupinin auch andere Verbindungen enthalten sein müssen, wahrscheinlich vor allem solche, die bei den früheren Stufen des Abbaus durch Abspaltung von Methylalkohol aus den Methylammonium-hydroxyden regeneriert worden sind, also Hydro-methyl-lupinin, vielleicht sogar Lupinin.

Die Weitermethylierung konnte mit 76 g ausgeführt werden. Wir versetzten sie in abs. alkoholischer Lösung portionenweise unter Kühlung mit 70 g Methyljodid. Die ganze Weiterverarbeitung war mutatis mutandis gleich der im vorigen Abschnitt beschriebenen<sup>2)</sup>. Als Endprodukt dieser zweiten teilweisen Eliminierung des Stickstoffs wurden erhalten: 17 g Trimethylamin-chlorhydrat (nach der Menge des erhaltenen ungesättigten Alkohols berechnete maximale Ausbeute 18,9 g), über 30 g ungesättigter Alkohol und 20 g eines basischen Öles.

a) Die Fraktion des ungesättigten Alkohols wurde im Vakuum rektifiziert:

Sdp <sub>11</sub> . . . . .	82—86°	23,6 g
„ . . . . .	90—105°	7,3 g
		30,9 g

Die Destillate sind völlig farblose Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Sie wurden in üblicher Weise mit Wasserstoff und Platin hydriert. Die Wasserstoffaufnahme entsprach der theoretisch erforderlichen.

Auf das verarbeitete Lupinin berechnet, betrug die Gesamtausbeute an ungesättigtem Alkohol (bezw. der Isomerenmischung) etwa 60%; daneben blieb noch das im folgenden sub b) beschriebene basische Endprodukt übrig.

b) Der basische Anteil von der zweiten Eliminierung des Stickstoffs ging im Vakuum (12 mm) zwischen 120—132° über. Das Produkt, von dem 20,2 g erhalten wurden, siedet also etwas tiefer wie das Tetrahydro-dimethyl-lupinin. Beim längeren Stehen färbte es sich gelb.

*Oxydation des ungesättigten Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O.*

Zu 6,6 g des Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, in 300 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert, wurden unter Rühren und bei ständiger Kühlung auf 0° sehr langsam 300 cm<sup>3</sup> einer Zinkpermanganat-Lösung zufließen gelassen, welche

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1073.

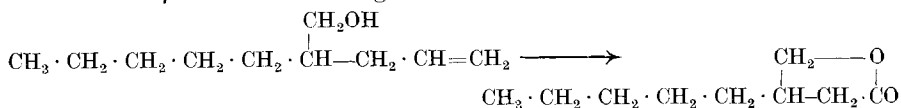
<sup>2)</sup> S. 1072 ff.

6,41 g  $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$  enthielt. Hierauf haben wir filtriert; das Filtrat war völlig farblos und enthielt die Hauptmenge des durch die Oxydation entstandenen Glykols  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}(\text{OH})_2$ ; im Niederschlag haftete eine geringe Menge Öl. Das Filtrat versetzten wir mit  $84,5 \text{ cm}^3$  einer wässrigen Lösung, welche in  $100 \text{ cm}^3$  10 g Chromtrioxyd und 15 g konz. Schwefelsäure enthielt. Nach kurzem Erwärmen am Rückflusskühler färbte sich das Oxydationsgemisch dunkel; es wurde ein ranziger Geruch und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl bemerkt. Nach 5-stündigem Kochen<sup>1)</sup> wurden ca.  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit abdestilliert; das sauer reagierende Destillat enthielt spurenweise Ameisensäure. Nach dem Verdünnen des Oxydationsgemisches stellten wir ein zweites Destillat her.

Das erste Destillat wurde mit Äther, und die Ätherlösung zweimal mit einigen  $\text{cm}^3$  Sodalösung ausgeschüttelt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Aus der Sodalösung und dem Waschwasser konnte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren des Äthers ein öliger, stechend und ranzig riechender, mit der Zeit teilweise fest werdender Rückstand isoliert werden; ein ähnliches Produkt ergab sich in geringer Quantität aus dem zweiten Destillat. Für eine nähere Untersuchung war die Menge dieses nicht einheitlichen Rückstandes zu gering.

Der ätherische Auszug vom ersten Destillat, der mit Sodalösung ausgeschüttelt worden war, hinterliess nach dem Abdestillieren des Äthers eine geringe Menge eines neutralen Öles, das destilliert wurde. Neben einigen Tropfen Vor- und Nachlauf ging die Hauptmenge, 0,3 g, zwischen  $253\text{--}255^\circ$  über. Das farblose Öl zeigte einen angenehm esterartigen Geruch, reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung nicht, entfärbte Permanganat nicht momentan und löste sich in verdünnter Natronlauge erst nach einigem Erwärmen allmählich auf. Verdünnte Schwefelsäure erzeugte in dieser Lösung wieder eine ölige Abscheidung.

Aus allen diesen Eigenschaften ergibt sich, dass ein beständiges Lacton vorliegt, dem, wie die Analyse zeigte, die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  zukommt. Der ungesättigte Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  war also teilweise unter Verlust von einem Kohlenstoffatom in dieses Lacton verwandelt worden, woraus sich erstens ergibt, dass die oxydierte Doppelbindung endständig in der Kette stand, und zweitens, dass die OH-Gruppe des Alkohols in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung zum zweitletzten C-Atom sich befindet:



Analyse des Lactons:

10,200 mg Subst. gaben 26,02 mg  $\text{CO}_2$  und 9,690 mgr  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. C 69,2 H 10,3%

Gef. „ 69,6; 69,6 „ 10,6; 10,4% (zweite Analyse)

<sup>1)</sup> Bei einer neuen Darstellung des Lactons würde sich ein viel kürzeres Kochen mit Chromsäurelösung, ca.  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde, empfehlen.

0,1764 g Substanz wurden mit 2,00 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge (9,2 g KOH gelöst in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol) 10 Minuten am Wasserbad erwärmt; den Überschuss an Lauge titrierte man mit 0,1-n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator zurück. Verbraucht wurden 16,90 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl, während 2,00 cm<sup>3</sup> der alkoholischen Lauge unter gleichen Bedingungen 26,73 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl benötigten.

9,83 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH sind daher zur Neutralisation der aus dem Lacton entstandenen Säure verbraucht worden, während sich für die angewandten 0,1764 g Lacton theoretisch 11,2 cm<sup>3</sup> berechnen würden. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der kleinen Einwaage befriedigend.

*Darstellung des Bromids C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br (4-Brommethyl-nonan) aus dem gesättigten Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O (4-Methylol-nonan).*

Für die Herstellung dieses Bromids wurde der rohe Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, nicht nur die Mittelfraktion verwendet, da sich zeigte, dass das Bromid sich aus dem Reaktionsprodukt auch so in genügend einheitlicher und reiner Form isolieren lässt.

Zu 31 g 4-Methylol-nonan setzten wir portionsweise 100 g pulverisiertes Phosphorpentabromid. Bei Zugabe der ersten Anteile schäumte das Gemisch heftig, doch wurden durch Eiskühlung und den aufgesetzten Kühler Verluste vermieden. Dann trat erst wieder beim Erwärmen auf ca. 35° Bromwasserstoff-Entwicklung ein, die nach 1½-stündigem Erwärmen auf 50° völlig aufhörte. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, und mit Natriumsulfat getrocknet.

Bei der Destillation im Vakuum wurden neben 8,3 g Vorlauf und 3,8 g Nachlauf eine Fraktion von 13,5 g mit dem Siedepunkt 100—102° (11 mm), sowie eine zweite Fraktion von 4,5 g mit Sdp<sub>11</sub> 102—103° aufgefangen.

Analyse der Fraktion Sdp<sub>11</sub> 100—102°:

9,370 mg Subst. gaben 18,76 mg CO<sub>2</sub> und 7,530 mg H<sub>2</sub>O

16,48 mg Subst. gaben 14,155 mg AgBr

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br Ber. C 54,3 H 9,57 Br 36,15%

Gef. „ 54,6 „ 9,0 „ 36,5%

$\alpha_D$  im 0,25 dm-Rohr = -0,81°. Das spez. Gewicht wurde zwei Mal in einer Kapillare bestimmt:

1,075 und 1,080

Somit  $[\alpha]_D^{20} = -3,01$ .

Die Verbindung ist ein farbloses, stark riechendes Öl.

Aus dem Vor- und Nachlauf obiger Destillation liessen sich weitere 10 g Bromid mit dem Siedepunkt 95—102° herausfraktionieren. Somit wurden aus 31 g Alkohol ca. 29 g erhalten.

*Darstellung des Kohlenwasserstoffs C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> (4-Methyl-nonan) aus dem Bromid C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br (4-Brommethyl-nonan).*

3,7 g des vorbeschriebenen Bromids wurden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst; bei Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> Wasser schied sich der grösste Teil wieder

aus. Dann fügten wir 4 g Zinkstaub hinzu und setzten die Reduktion mit einigen Tropfen Platinchloridlösung in Gang. Nach 6-stündigem Erwärmen am Wasserbad, während welcher Zeit noch zwei Mal etwas Zinkstaub und einige Tropfen Platinchlorid zugegeben worden waren, hatte sich eine grössere Menge eines spezifisch leichten Öles abgeschieden, das nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit ca. 100 cm<sup>3</sup> Wasser in Äther aufgenommen wurde; nach zweimaligem Waschen der Ätherlösung mit Wasser trockneten wir sie mit Calciumchlorid, verdampften den Äther und destillierten den Rückstand im Vakuum, wo er bei 11 mm innerhalb 53—56° überging. Die erhaltenen 2,2 g wurden unter 12 mm Druck rektifiziert:

Vorlauf bis 54° . . . . .	0,1 g
Hauptfraktion 54—55° . . . . .	1,5 g
Nachlauf 55—56° . . . . .	0,1 g

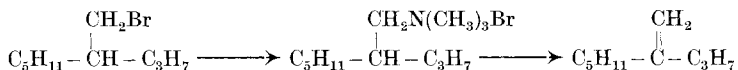
Trotz dem scharfen Siedepunkt ist der Kohlenwasserstoff nicht ganz einheitlich; er enthält nämlich, wie die Empfindlichkeit gegen Permanganat zeigt, noch einen ungesättigten Begleiter, der sehr wahrscheinlich durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem als Ausgangsstoff benützten Bromid entstanden ist (4-Methen-nonan). Wir hydrierten daher unser Präparat noch mit Wasserstoff und Platin nach: 2,5 g nahmen dabei ca. 50 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf, so dass der Gehalt an ungesättigtem Kohlenwasserstoff ursprünglich ca. 12% betragen hatte.

Das so gewonnene 4-Methyl-nonan ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; gegen Permanganat beständig. Sdp<sub>12</sub> 54°. Unsere Verbindung ist linksdrehend;  $[\alpha]_D^{18}$  ca. -1,3°;  $d = 0,723$ . Sie ist aber bestimmt nicht optisch rein, sondern dürfte beträchtliche Mengen Racemat enthalten, da ja ein Teil davon über das ungesättigte 4-Methen-nonan entstanden ist.

C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 84,4	H 15,6%
(142,2)	Gef. „ 84,6	„ 15,4%

*Überführung von 4-Brommethyl-nonan in 4-Methen-nonan.*

Nach zahlreichen Vorversuchen schien es uns am günstigsten, die Überführung des im Titel genannten Bromids in das 4-Methen-nonan so durchzuführen, dass wir es zuerst mit Trimethylamin zur Ammoniumverbindung kondensierten und diese hierauf dem *Hoffmann*'-schen Abbau unterwarfen.



13,5 g reines 4-Brommethyl-nonan wurden mit 20 g einer ca. 30-proz. absolut alkoholischen Trimethylaminlösung in Bombenröhren 7 Stunden auf 85—95° erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und die Ammoniumverbindung

durch allmähliche Zugabe von 600 cm<sup>3</sup> absolutem Äther ausgefällt. Erhalten 15 g (berechnet 17 g).

Das aus Alkohol durch Ätherzusatz nochmals umgefällte krystalline Produkt zeigte einen Smp. von 167—170° und folgende Analysenzahlen:

4,635 mg Subst. gaben	0,199 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(16°, 731 mm)
12,510 mg Subst. gaben	8,435 mg AgBr	
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	Ber. N 5,00	Br. 28,51%
(280,2)	Gef. „ 4,9	„ 28,7%

Auch dieses Trimethyl-isodecyl-ammoniumsals ist noch optisch aktiv: 2,2123 g drehten in 13,00 g wässriger Lösung im 1 dm-Rohr die Polarisationssebene um + 0,235° (Natriumlicht).

Zum Zwecke der Eliminierung des Stickstoffs aus diesem Ammoniumsals wurden 23,0 g in 80 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit Silberoxyd (aus 21 g Nitrat) umgesetzt. Im übrigen war die Arbeitsweise gleich wie in den oben beschriebenen Beispielen von Destillationen quartärer Ammoniumbasen. Wegen zu starken Schäumens musste die Vakuumdestillation schliesslich durch Erhitzen mit freier Flamme bewirkt werden.

Die in eisgekühlten Vorlagen aufgefangenen Destillate wurden wie die entsprechenden Destillate von der Eliminierung des Stickstoffs beim Abbau des Lupinins behandelt.

Der neutrale Anteil, das 4-Methen-nonan, destillierte völlig konstant bei 53—54° (11 mm Druck) über. Seine Menge betrug 5 g, d. h. 50% der aus 23 g Ammoniumverbindung möglichen.

Der Kohlenwasserstoff ist eine wasserklare, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, optisch inaktiv. Gegen Permanganat verhält sie sich stark ungesättigt.

Der basische Anteil des Destillates von dieser Eliminierung des Stickstoffs ergab bei seiner Destillation unter 11 mm Druck neben 0,4 g Vorlauf 1,6 g eines bei 88—89° übergehenden, farblosen Öles, das von unangenehmem, ammoniakähnlichen Geruch, in Wasser schwer löslich ist, und Permanganat in schwefelsaurer Lösung nur langsam entfärbt.

4,805 mg Subst. gaben	13,67 mg CO <sub>2</sub>	und 6,370 mg H <sub>2</sub> O	
7,100 mg Subst. gaben	0,480 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(17°, 727 mm)	
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. C 77,74	H 14,69	N 7,56%
(185,3)	Gef. „ 77,6	„ 14,8	„ 7,6%

Demnach dürfte dieses Produkt 4-[Dimethylamino-methyl]-nonan sein, entstanden durch Methylalkoholabspaltung aus der quartären Base.

*Abbau des Kohlenwasserstoffs C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> (4-Methen-nonan) zum Keton C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O (n.-Propyl-n.-amyl-keton).*

7 g des Kohlenwasserstoffs C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> werden in 20 cm<sup>3</sup> absolut trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch diese Lösung 14 Stunden lang Ozon geleitet, wobei man die Reaktionsmasse ständig mit Eis

gut kühlte. Bald nach Beginn der Ozonisierung ist starker Geruch nach Formaldehyd wahrnehmbar.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Tetrachlorkohlenstoff unter gewöhnlichem Druck abdestilliert und das zurückbleibende Ozonid zwei Stunden lang mit 60 cm<sup>3</sup> Wasser verkocht (Sandbad, Flüssigkeit in starkem Sieden halten, Rückflusskühler).

Der Kolbeninhalt besitzt jetzt einen ausserordentlich intensiven, etwas ranzigen und zugleich blumigen Geruch, wie er höheren aliphatischen Ketonen eigen ist. Man macht die Flüssigkeit mit Natronlauge kurkuma-alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Dieser, mit Calciumchlorid getrocknete Ätherextrakt hinterlässt nach dem Verreiben des Lösungsmittels das Keton, welches wir im Vakuum destillierten:

Sdp <sub>12</sub> 74—76°	3,5 g
Sdp <sub>12</sub> 76—82°	0,8 g,

im Kolben bleibt ein kleiner, braun gewordener Rest.

Das Keton ist optisch inaktiv, gibt keine feste Bisulfitverbindung, reduziert ammoniakal. Silbernitratlösung nicht, färbt fuchsinschweflige Säure nicht, zeigt dagegen mit Nitroprussidnatrium und Alkali Rotbraunfärbung.

Trotz des sehr scharfen Siedepunktes (bei der zweiten Destillation konstant innerhalb 76—77°), stimmten die Kohlenstoffanalysen merkwürdigerweise nicht genau auf die Theorie; der C-Gehalt war ca. 2% zu tief und daran änderte sich auch nach der Destillation der Verbindung im Wasserstoffstrom nichts. Es scheint uns am wahrscheinlichsten, dass das Keton eine bestimmte Menge Wasser (gebunden?) enthält, mit der es destilliert<sup>1)</sup>. Durch anhaltendes Trocknen mit Calciumchlorid liess sich der C-Wert auch tatsächlich etwas steigern. *Das synthetische n.-Amyl-n.-propylketon verhielt sich genau ebenso.*

Dass wirklich ein Nonanon vorliegt, beweisen die Analysen des Semicarbazons und des Oxims.

Semicarbazonbildung: 0,2 g Keton, 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Natriumacetat in 70-proz. alkoholischer Lösung wurden 1½ Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht, die Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl im Exsikkator über Phosphorpentoxyd und Stangenkali aufbewahrt. Nach einiger Zeit erstarrte dieses und das Semicarbazon liess sich jetzt aus wenig Ligroin umkrystallisieren, wobei die Ligroinlösung durch Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt werden musste.

<sup>1)</sup> Möglich wäre immerhin auch, dass die Verbindung bei der Mikroelementaranalyse aus unbekanntem Gründen irgendwelche Schwierigkeiten bietet.

Das Semicarbazon bildet schneeweisse Nadelchen.

0,00805 g Subst. gaben	0,01765 g CO <sub>2</sub> und	0,007595 g H <sub>2</sub> O
0,00897 g Subst. gaben	0,01979 g CO <sub>2</sub> und	0,00870 g H <sub>2</sub> O
0,00564 g Subst. gaben	1,092 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 733 mm)	
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 60,25	H 10,6
	Gef. „ 59,82; 60,19	„ 10,56; 10,76
		N 21,10%
		„ 21,18%

Oximdarstellung: 5,8 g Nonanon, 7 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 6,5 g kalzinierte Soda wurden in 60 cm<sup>3</sup> 70-proz. Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf neutralisiert man die Lösung mit Salzsäure, dunstet den Alkohol im Vakuum bei 45° ab und schüttelt die wässrige Lösung mit Äther aus. Nach dem Vertreiben des Äthers destillierte das Oxim im Vakuum von 15 mm völlig konstant bei 119°. Ausbeute 5,2 g.

0,00580 g Subst. gaben	0,45 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 728 mm)
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ON	Ber. N 8,90
	Gef. N 8,63%

*Beckmann'sche Umlagerung des n.-Amyl-n.-propylketon-oxims.*

Je 2,8 g des vorbeschriebenen Oxims werden mit 6 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure, die durch Mischen von 4 Vol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1 Vol. H<sub>2</sub>O bereitet ist, übergossen, und die Mischung am Rückflusskühler erwärmt, bis die ziemlich heftige Reaktion, die mit einem Aufkochen der Flüssigkeit verbunden ist, eintritt. Gleichzeitig färbt sich die Lösung dunkel. Sie wird unmittelbar nach dem Aufkochen auf Eis gegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mit verdünnter Natronlauge, hierauf mit Wasser gewaschen und schliesslich der Äther abdestilliert. Es bleibt ein hellgelbliches Öl, zur Hauptsache aus dem gebildeten Säureamid bestehend, zurück. Da es nicht krystallisierte, wurde es nicht weiter untersucht, sondern direkt verseift.

Zu diesem Zweck wurde das Säureamid aus 5,6 g Oxim mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit am Rückflusskühler gekocht. Das Öl löste sich anfangs in der konzentrierten Salzsäure auf, schied sich aber nach ca. 1/2-stündigem Sieden, wohl infolge der durch das Kochen eingetretenen Verdünnung der Salzsäure, grossenteils wieder ab. Die Verseifung des Säureamids geht sehr langsam vor sich; es ist daher notwendig, die Flüssigkeit ca. 30—50 Stunden in lebhaftem Kochen zu erhalten, auch dann schwimmen noch kleine, braun gefärbte Ölreste auf der hellen und wasserklaren wässrig-salzsäuren Schicht.

Der Kolbeninhalt hat jetzt einen sehr intensiven Geruch nach Buttersäure; er wird mit wenig Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Extrakte zieht man zur Bindung darin enthaltener Buttersäure mit sehr wenig konz. Bicarbonatlösung aus und dampft letztere im Vakuum zur Trockene ein. Den Trockenrückstand verrieben wir mit der zum Ansäuern eben notwendigen Menge starker Salzsäure, ätherten hierauf die Masse mehrmals aus und ver-



dampften den Äther. Es blieben einige Tropfen eines intensiv nach Buttersäure riechenden Öles; es wurde mit Wasser und Calciumcarbonat längere Zeit in gelinder Wärme behandelt, hierauf filtriert und das Filtrat stark eingengt. Dabei schied sich ein in der Hitze schwer lösliches, in weissen Blättchen krystallisierendes Salz aus, das beim Abkühlen wieder in Lösung ging. Es handelte sich somit zweifellos um buttersaures Calcium.

Die von der Säureamidverseifung resultierende salzsaure Lösung, welche den basischen Anteil als salzsaures Salz enthält, wurde im Vakuum zur Trockene verdampft. Dabei blieb ein weisses, sehr hygroskopisches, krystallines Salz zurück, das wir zur Entfernung von Verunreinigungen zuerst mit Äther wuschen. Hierauf wurde es in sehr wenig Wasser gelöst, durch Zugabe von etwas festem Kaliumhydroxyd die Base freigemacht und letztere ausgeäthert. Man trocknet den ätherischen Extrakt mit festem Kaliumhydroxyd und leitet hernach trockenen Chlorwasserstoff ein. Wenn nicht alle Materialien völlig trocken waren, fällt das Chlorid ölig aus. Man verdampft jetzt den Äther. Das n.-Amylamin-chlorhydrat krystallisiert beim völligen Verdunsten der Flüssigkeit. Nach dem Waschen mit absolutem Äther wurde es für die Analyse im Hochvakuum getrocknet (100°).

0,008490 g Subst. gaben 0,01509 g CO<sub>2</sub> und 0,00840 g H<sub>2</sub>O

0,00888 g Subst. gaben 0,92 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 727 mm)

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub> · HCl Ber. C 48,55 H 11,41 N 11,34%

Gef. „ 48,46 „ 11,08 „ 11,50%

Nach diesen Analysen konnte in der untersuchten Substanz nur ein Amylamin-chlorhydrat vorliegen.

Zur Entscheidung, um welches Amylamin es sich handelte, stellten wir das Pikrat der Verbindung her. Dieses, drei Mal aus Wasser umkrystallisiert, begann bei 140° zu schmelzen und war bei 142° zusammengeflossen. *A. Ries*<sup>1)</sup> gibt als Schmelzpunkt des n.-Amylamin-pikrates 140—145° an. Ein aus n.-Amylamin hergestelltes Vergleichspräparat schmolz an unserem Thermometer ebenfalls zwischen 140—142° und der Mischschmelzpunkt mit dem vom Lupininabbau gewonnenen Amylamin-pikrat war genau gleich hoch. Dagegen schmolz Isoamylamin-pikrat bei 130—131°, Mischschmelzpunkt mit Amylamin-pikrat vom Lupininabbau 117°; Diäthyl-methylamin-pikrat (CII<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH · NH<sub>2</sub> · HOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> schmilzt erst bei 168°<sup>2)</sup>. (War bisher nicht beschrieben.)

Somit ergab sich, dass die *Beckmann*'sche Umlagerung des Nonanon-oxims, welches als Abbauprodukt des Lupinins erhalten worden war, zu norm. Amylamin und norm. Buttersäure führt und in dem besagten Keton daher das norm.-Amyl-norm.-propyl-keton vorliegt.

<sup>1)</sup> C. 1921, I, 140.

<sup>2)</sup> Diäthyl-methylamin stellten wir aus Diäthyl-essigsäure-amid nach dem *Hoffmann*'schen Abbau her.

*Darstellung von n.-Amyl-n.-propyl-keton und n.-Amyl-isopropyl-keton durch Synthese.*

n.-Butylalkohol (Sdp. 114,5°) wurde mit Jod und Phosphor in n.-Butyljodid verwandelt, das bei 125—126° siedete.

Aus Malonester und n.-Butyljodid stellten wir in analoger Weise, wie *Felix Ehrlich*<sup>1)</sup> die sek. Butyl-malonsäure synthetisierte, die n.-Butyl-malonsäure her, welche durch Erhitzen auf 140—145° und nachfolgende Destillation in n.-Capronsäure übergeführt wurde. (Sdp. 203—205°.) Mittelst Thionylchlorid bereitete man daraus n.-Capronsäurechlorid<sup>2)</sup>, das konstant bei 148° destillierte.

Für die Gewinnung des Propyl-zinkjodids, sowie iso-Propyl-zinkjodid wurden 8,2 g Zinkfeilspäne mit 1,0 g Kupferpulver im Rundkölbchen über freier Flamme so lange erhitzt, bis die Farbe des Kupferpulvers über Violett in Graugelb umgeschlagen hatte; hierauf fügte man 10,5 g Propyljodid (bezw. Isopropyljodid), 1,7 g trockenen Essigester und 3,5 g über Natrium getrocknetes Benzol hinzu und erwärmte die Masse am Rückflusskühler im Ölbad auf 80°. Nach kurzer Zeit setzte die Reaktion ein, die in 1 bis 4 Stunden beendet war.

Zu diesen Organozinkhalogenid-Verbindungen, die mit etwas trockenem Benzol verdünnt und vom unangegriffenen Zink und Kupfer abgessen worden waren, liessen wir bei 0° das mit wenig Benzol verdünnte Capronsäurechlorid zutropfen, wobei die Temperatur + 8° nicht überstieg. Nachdem alles eingetragen ist, lässt man den Kolbeninhalt die Zimmertemperatur annehmen, versetzt ihn hierauf mit Eiswasser, schüttelt tüchtig durch und trennt die beiden Schichten. Die obere Benzolschicht wird mit etwas Äther verdünnt, 3 Mal mit ca. 10-proz. Ammoniak, hierauf mit Wasser gewaschen, filtriert und im Vakuum destilliert.

Das n.-Amyl-n.-propyl-keton ging unter 11—12 mm Druck bei 76—77° über, das n. Amyl-isopropyl-keton unter 15 mm bei 82°. Ausbeute an reinen Verbindungen ca. 1,5—2 g. Weitere Mengen sind im Vorlauf enthalten.

*Semicarbazone des n.-Amyl-n.-propyl-ketons und des n.-Amylisopropyl-ketons.*

Zur Darstellung der beiden Semicarbazone wurden je 1,1 g Keton mit 1,7 g in 70-proz. Alkohol gelöstem Hydroxylamin-chlorhydrat (2 Mol) und 1,2 g in wenig Wasser gelöster kalzinierter Soda (1,5 Mol) 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung neutralisiert man diese mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, dampft sie hierauf im Vakuum auf ein kleines Volumen ein, nimmt das ausgefallene Öl mit Äther auf und verdunstet den Ätherextrakt. Es

<sup>1)</sup> B. **41**, 1455 (1908).

<sup>2)</sup> Vgl. M. **22**, 418 (1901).

bleibt ein öliger Rückstand, der mit wenig Petroläther angerieben und hierauf in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt wird. Nach wenigen Minuten beginnt dann das Semicarbazon auszukristallisieren. Man nutsch es in der Kälte ab, wäscht mit einigen Tropfen eiskaltem Petroläther nach und krystallisiert es hierauf noch zwei Mal in gleicher Weise aus Petroläther um.

Die Semicarbazone sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich.

Schmelzpunkte (nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 30°):  
n.-Amyl-n.-propyl-ke-ton-semicarbazon Smp. 60—61°. Mischsmp. mit dem aus Lupinin erhaltenen Semicarbazon 60—61°.

n.-Amyl-isopropyl-ke-ton-semicarbazon Smp. 75°. Mischsmp. mit dem aus Lupinin erhaltenen Semicarbazon 54—55°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

## **Pufferstudien X. Zur Pufferung der Fäces, 2. Mitteilung**

von **M. Kartagener.**

(12. X. 28.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über den Einfluss von sekundärem und tertiärem Calciumorthophosphat als Bodenkörpern auf die Wasserstoffionenkonzentration der über ihnen stehenden gelösten sauren Puffergemische berichtet. Es hat sich dabei gezeigt, dass beide Substanzen das  $p_H$  der über ihnen stehenden Lösung nach der sauren wie nach der alkalischen Seite hin verschieben können, und dass Grad und Richtung dieser Verschiebung vom  $p_H$  der ursprünglichen Lösung und der chemischen Natur des Bodenkörpers wie des gelösten Säureanions abhängig ist. Im folgenden sollen ganz ähnliche, mit den gleichen Bodenkörpern an alkalischen Lösungen angestellte Versuche beschrieben werden.

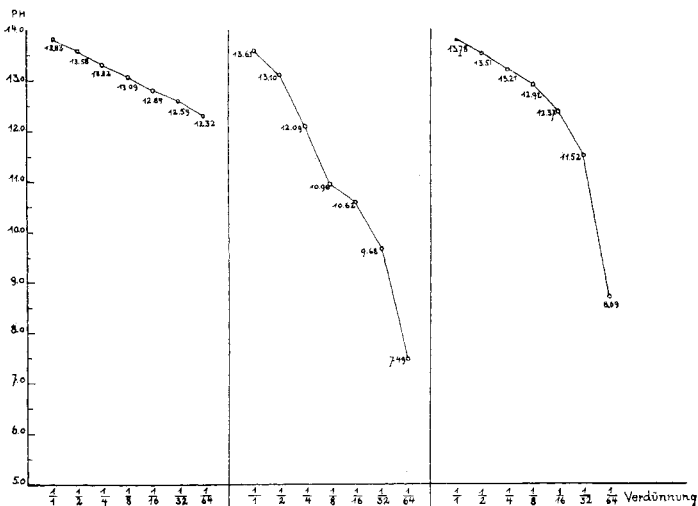
Die Methodik dieser Versuche war mit der früheren vollkommen identisch. Als Ausgangslösung diente Natronlauge verschiedener Konzentration, von der eine geometrische Verdünnungsreihe hergestellt wurde. Das  $p_H$  dieser reinen und der mit sekundärem und tertiärem Calciumphosphat im Verhältnis 1 : 20 <sup>5</sup>/<sub>4</sub> Stunden lang geschüttelten Verdünnungen wurde elektrometrisch mit der Wasserstoffelektrode gegen die gesättigte Kaliumchlorid-Kalomelektrode gemessen. Die gefundenen  $p_H$ -Werte sind in Tabelle 1—3 und den dazu gehörenden Kurven 1—3 wiedergegeben.

---

<sup>1)</sup> Helv. 11, 548 (1928).

Tabelle 1.

	Verd.	P <sub>H</sub>	Mit sek. Calcium-	Mit tert. Calcium-
			phosphat geschüttelt	phosphat geschüttelt
			P <sub>H</sub>	P <sub>H</sub>
1-n. NaOH	1 : 1	13,83	13,61	13,78
	1 : 2	13,58	13,10	13,51
	1 : 4	13,32	12,09	13,21
	1 : 8	13,09	10,96	12,92
	1 : 16	12,81	10,62	12,37
	1 : 32	12,59	9,68	11,52
	1 : 64	12,32	7,49	8,69



1-n. NaOH

Mit sek. Phosphat  
(1:20) <sup>5</sup>/<sub>4</sub> St. ge-  
schüttelt

Mit tert. Phosphat  
(1:20) <sup>5</sup>/<sub>4</sub> St. ge-  
schüttelt

Fig. 1.

Tabelle 2.

	Verd.	P <sub>H</sub>	Mit sek. Calcium-	Mit tert. Calcium-
			phosphat geschüttelt	phosphat geschüttelt
			P <sub>H</sub>	P <sub>H</sub>
0,1-n. NaOH	1 : 1	12,9	10,78	12,61
	1 : 2	12,63	8,23	12,10
	1 : 4	12,33	7,21	10,92
	1 : 8	12,07	6,97	8,03
	1 : 16	11,73	6,58	7,18
	1 : 32	11,37	6,47	6,50
	1 : 64	11,14	6,31	6,13

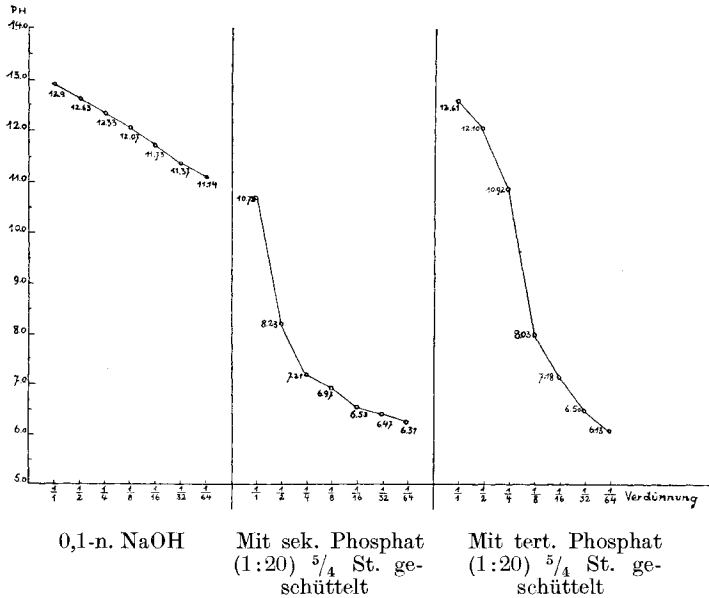


Fig. 2.

Tabelle 3.

	Verd.	p <sub>H</sub>	Mit sek. Calcium-	Mit tert. Calcium-
			phosphat geschüttelt	phosphat geschüttelt
			p <sub>H</sub>	p <sub>H</sub>
0,01-n. NaOH	1 : 1	11,96	6,72	7,73
	1 : 2	11,61	6,65	6,91
	1 : 4	11,18	6,45	6,50
	1 : 8	10,78	6,24	6,03
	1 : 16	10,25	6,28	5,88
	1 : 32	9,07	6,23	5,78
	1 : 64	8,35	6,04	5,76

Die p<sub>H</sub>-Werte der reinen Verdünnungen der Natronlauge liegen — wie zu erwarten — auf mehr oder weniger steil verlaufenden Geraden. Die Reihe der Verdünnungen von 1 : 1 bis 1 : 64 ergibt bei 1-n. NaOH als Ausgangslösung einen Abfall des p<sub>H</sub> von 13,83 auf 12,32, bei 0,1-n. NaOH einen solchen von 12,90 auf 11,14 und bei 0,01-n. NaOH einen noch steileren Abfall von 11,96 auf 8,35. In den Filtraten der mit Phosphat geschüttelten Verdünnungen ist aber das p<sub>H</sub> weitgehend nach der sauren Seite verschoben. Die maximale Differenz der p<sub>H</sub>-Werte der reinen und der mit Phosphat geschüttelten Laugenverdünnungen beträgt für das sekundäre Phosphat 5,24 (erster Wert der Tabelle 3), für das tertiäre Phosphat 5,01 (letzter Wert der Tabelle 2). Zu beachten

ist auch der letzte Wert der Tabelle 3. Das  $p_H$  der reinen Laugenverdünnung beträgt hier 8,35, ein Wert, der in einem biologischen Milieu, speziell in den Fäces, vorkommen kann. Diese alkalische Lösung wird nun durch sekundäres Calciumphosphat als Bodenkörper auf  $p_H$  6,04, durch tertiäres Calciumphosphat auf 5,76 angesäuert.

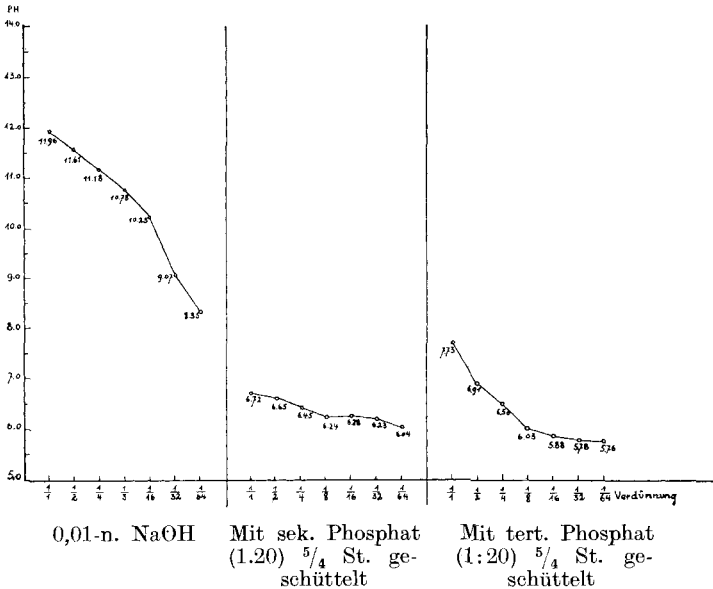


Fig. 3.

Die Richtung der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration ist in diesen Versuchen, die sich auf das  $p_H$ -Gebiet von 13,83 bis 8,35 (die Werte der reinen Verdünnungen) erstrecken, immer dieselbe, nämlich nach der sauren Seite hin. Ihr Grad hängt ab: einerseits vom  $p_H$  der Ausgangslösung, also bei ungepufferten Lösungen von ihrer Konzentration, andererseits von der chemischen Natur des Bodenkörpers. Im stark alkalischen Gebiet, d. h. bei hoher Laugenkonzentration, ist die Änderung des  $p_H$  durch beide Phosphate gering. Im weniger alkalischen Gebiet ist die Säuerung hingegen sehr stark ausgesprochen, und zwar beim besser löslichen und ein saures  $H$ -Ion enthaltenden sekundären Phosphat stärker als beim tertiären Phosphat. Erst wenn die Laugenkonzentration unter 0,0025-n. und ihr  $p_H$  unter 11,18 (Tab. 3) heruntergeht, tritt wie in den früheren Versuchen die stärker säuernde Wirkung des tertiären Phosphats hervor. In diesem Gebiet ist der Kurvenverlauf für beide Phosphate sehr flach, der  $x$ -Achse beinahe parallel.

Denkt man sich die  $p_H$ -Werte sämtlicher gemessenen Filtrate für das sekundäre und tertiäre Phosphat auf je einer Kurve aufgetragen, so erhält man die Form einer Titrationskurve mit einem flachen An-

fangs-, einem steilen Mittel- und einem flachen Endstück. Diese Kurvenform ist in Kurve 2 des tertiären Phosphats angedeutet. Der Grenzwert, dem das flache Endstück der Kurven asymptotisch zustrebt, entspricht dem  $p_H$  der reinen wässrigen Lösung von sekundärem und tertiärem Calciumphosphat, d. h. 6,07—6,19 bzw. 5,48—5,60. Obwohl dieser Wert für das tertiäre Phosphat niedriger liegt als für das sekundäre, wird er infolge der geringeren Löslichkeit des erstern erst in einer Laugenlösung von geringer Konzentration erreicht. Hier wirkt auch das tertiäre Phosphat stärker säuernd als das sekundäre. Bei höherer Laugenkonzentration tritt hingegen — wie bereits erwähnt — die leichtere Löslichkeit des sekundären Phosphats in den Vordergrund.

Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten der Phosphate wurde bereits in der früheren Arbeit versucht. Sie wurde von den Löslichkeitsverhältnissen der Phosphate abgeleitet, die in wässrigen wie in Elektrolytlösungen ein Gleichgewicht aller drei bekannten Orthophosphate und nach *Rindell* und *Basset* auch eines quaternären Calciumphosphats bedingen. Letzteres entsteht dadurch, dass das durch Hydrolyse aus dem Calciumphosphat frei gewordene Calciumhydroxyd vom Bodenkörper adsorbiert wird, währenddem die äquivalente Menge Phosphorsäure in Lösung bleibt. Das Äquivalentverhältnis  $Ca:PO_4$  ist deshalb in der Lösung immer kleiner als im reinen Bodenkörper und hängt vom  $p_H$  der reinen Ausgangslösung ab. Mit steigender Acidität derselben geht mehr Calciumhydroxyd in Lösung, mit abnehmender Acidität fällt mehr Calciumhydroxyd zum Bodenkörper aus, der Wert des Quotienten  $Ca:PO_4$  wird also entsprechend kleiner.

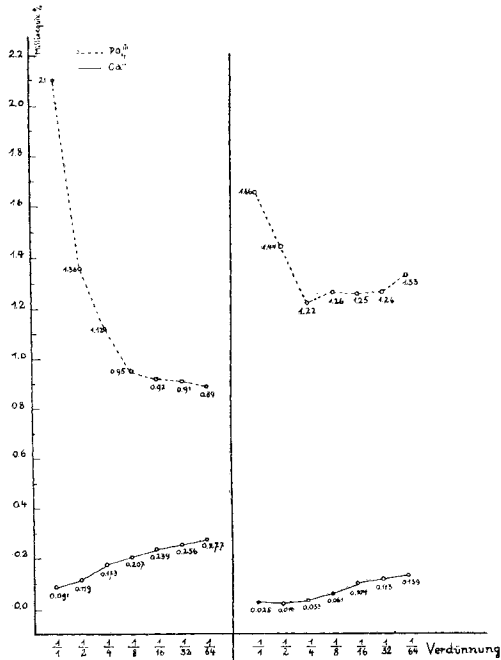
Die in den geschüttelten Laugenverdünnungen der Tabelle 3 gewonnenen analytischen Werte für  $Ca^{..}$  und  $PO_4'''$  bestätigen die Richtigkeit dieser Auffassung auch für das alkalische Gebiet. (Tab. 4 und Kurve 4).

Es zeigt sich nämlich, dass mit abnehmender Laugenkonzentration und sinkendem  $p_H$  der Ausgangslösung die Menge des in Lösung gehenden  $Ca^{..}$  stetig zunimmt, und zwar liegen die Werte beim sekundären Phosphat höher als beim tertiären. Insofern haben wir hier ein Verhalten, das dem Verhalten in sauren Lösungen (vgl. die früheren Versuche) gerade entgegengesetzt ist. Der Verlauf der  $PO_4'''$ -Kurve und ihre bei beiden Phosphaten verschiedene Lage sind hingegen in alkalischer und saurer Lösung identisch, da die Menge des gelösten  $PO_4'''$ -Ions nicht nur der Menge des in Lösung befindlichen, sondern auch der des zum Bodenkörper isoliert ausfallenden  $Ca^{..}$  proportional ist. Für den Grad der Reaktionsänderung sind aber nicht die absoluten Mengen des  $Ca^{..}$  und  $PO_4'''$  massgebend, sondern ihr Äquivalentverhältnis. Dieses nimmt nun mit abnehmender Alkalinität der Ausgangslösungen zu, währenddem es mit zunehmender Alkalinität derselben in den früheren Versuchen regelmässig abnimmt. Es hat sich

Tabelle 4.

Ca<sup>++</sup> und PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> in den geschüttelten Laugenverdünnungen von Tabelle 3.

Verd.	Ca <sup>++</sup>		P mg %	PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup> Milli- äqu.-%	Ca <sup>++</sup> : PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>
	mg %	Milli- äqu.-%			
<i>Mit sek. Calciumphosphat geschüttelt.</i>					
1 : 1	1,81	0,091	22,2	2,1	0,043
1 : 2	2,37	0,119	14,3	1,36	0,088
1 : 4	3,46	0,173	11,78	1,12	0,154
1 : 8	4,14	0,207	10,05	0,95	0,218
1 : 16	4,79	0,239	9,72	0,92	0,26
1 : 32	5,12	0,256	9,58	0,91	0,282
1 : 64	5,54	0,277	9,44	0,89	0,311
<i>Mit tert. Calciumphosphat geschüttelt.</i>					
1 : 1	0,49	0,025	17,5	1,66	0,015
1 : 2	0,312	0,016	15,2	1,44	0,011
1 : 4	0,655	0,033	12,9	1,22	0,027
1 : 8	1,22	0,061	13,3	1,26	0,048
1 : 16	2,08	0,104	13,2	1,25	0,083
1 : 32	2,26	0,113	13,3	1,26	0,09
1 : 64	2,78	0,139	14,1	1,33	0,104



Sek. Calciumphosphat    Tert. Calciumphosphat  
0,01-n. NaOH mit Calciumphosphat geschüttelt

Fig. 4.



wiederum bestätigt, dass der Wert dieses Quotienten beim tertiären Phosphat — entsprechend dem niedrigeren  $p_H$ , das durch diesen Bodenkörper erreicht wird — niedriger ist als beim sekundären Phosphat.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass sekundäres und tertiäres Calciumphosphat, die als Bodenkörper mit einer alkalischen Lösung im Gleichgewicht stehen, durch die Tatsache der Phasenpufferung (im Sinne *Klinke's*<sup>1)</sup>) das  $p_H$  dieser Lösung weitgehend verändern. Neben den bekannten Puffersystemen: Primäres-sekundäres Phosphat, sekundäres-tertiäres Phosphat<sup>2)</sup> ist bei Anwesenheit einer festen Phase auch ein System: Tertiäres-quaternäres Phosphat anzunehmen. Dabei ist es für die physikalisch-chemische Betrachtung gleichgültig, ob das ausfallende Calciumhydroxyd mit dem Bodenkörper ein quaternäres Salz im Sinne einer chemischen Verbindung bildet, oder ob es vom Bodenkörper nur physikalisch adsorbiert wird.

In den bisherigen Untersuchungen wurde einzig die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration einer gelösten Phase durch einen Bodenkörper berücksichtigt, wie sie nach Eintritt des Gleichgewichtes zwischen beiden Phasen als endgültiger Zustand zu bestimmen ist. Neben dieser gleichsam statischen Betrachtungsweise ist aber für das biologische Geschehen die mehr dynamische Erfassung der Pufferung, die durch fortlaufende elektrometrische Titration ermittelt wird, von grösserer Bedeutung<sup>3)</sup>. Werden dabei die Zusätze von Säure und Lauge auf der Ordinate und die Änderung des  $p_H$  auf der Abszisse aufgetragen, so zeigt die Neigung der erhaltenen Titrationskurve gegen die Abszissenachse den „Pufferungsgrad“, und die Grösse des bis zur Erschöpfung des Puffers verbrauchten Säure- oder Laugenzusatzes (erkennbar an einem Wendepunkt der Kurve) die „Pufferkapazität“ an. Es fragt sich nun, welche Änderung erfährt die Pufferkapazität eines Puffersystems durch den Zusatz eines ebenfalls puffernden Bodenkörpers.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde zunächst eine bestimmte Menge (5 g) eines genau definierten Essigsäure-Acetatgemisches (66 cm<sup>3</sup> n. Essigsäure + 64 cm<sup>3</sup> n. Natronlauge auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, Essigsäure: Acetat = 1:32) mit n. Salzsäure und n. Natronlauge in Abständen von je 0,1 cm<sup>3</sup> elektrometrisch titriert. Die einzelnen  $p_H$ -Werte wurden im sauren Gebiet mit der Chinhydron-, im alkalischen Gebiet mit der Wasserstoffelektrode ermittelt. Die erhaltene Titrationskurve zeigt den für das Gemisch einer schwachen einbasischen Säure

<sup>1)</sup> *Klinke*, Helv. **10**, 627 (1927).

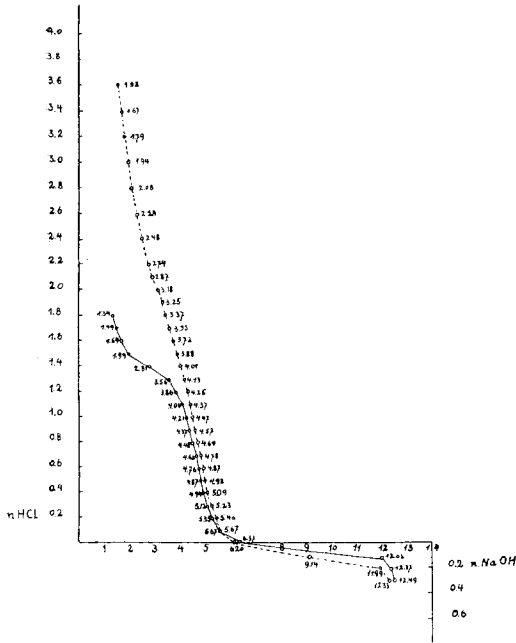
<sup>2)</sup> Vgl. *Kolthoff* und *Vleeschhouwer*, Bioch. Z. **189**, 191 (1927).

<sup>3)</sup> Vgl. *Koppel* und *Spiro*, Bioch. Z. **65**, 409 (1914); *Leuthardt*, Kolloidchem. Beih. **25**, 1 (1927).

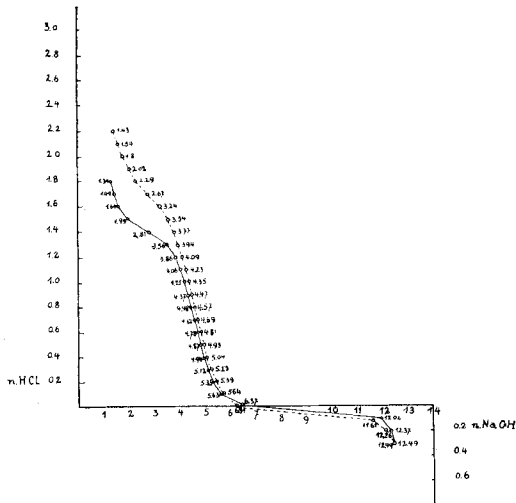
mit ihrem Salz zu erwartenden Verlauf. Dann wurde je der gleichen Menge des Essigsäure-Acetatpuffers verschiedene Mengen von tertiärem Calciumphosphat (0,2 und 0,05 g) als Bodenkörper zugesetzt,  $\frac{5}{4}$  Stunden lang geschüttelt und titriert. Schliesslich wurde dieselbe Bestimmung an einem mit tertiärem Calciumphosphat im Verhältnis 0,2 : 5 geschüttelten und dann vom überschüssigen Bodenkörper abfiltrierten Puffer ausgeführt. Die Titrationswerte sind in Tabelle 5 und den Kurven 5 a—c aufgetragen.

**Tabelle 5.**  
Titrationswerte von:

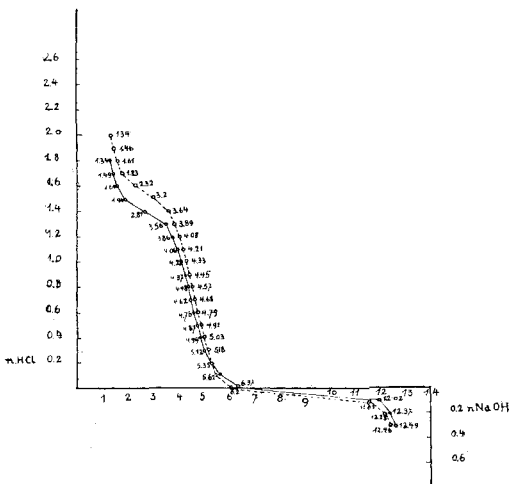
	Essigsäure- Acetat- puffer	Derselbe Puffer mit 0,2 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Derselbe Puffer mit 0,05 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Derselbe Puffer mit 0,2 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ geschüttelt und filtriert
	$\text{P}_\text{H}$	$\text{P}_\text{H}$	$\text{P}_\text{H}$	$\text{P}_\text{H}$
5 g + 0,1 cm <sup>3</sup> n. HCl	5,62	5,62	5,64	5,57
„ 0,2 „	5,35	5,4	5,39	5,35
„ 0,3 „	5,14	5,23	5,22	5,18
„ 0,4 „	4,94	5,09	5,04	5,03
„ 0,5 „	4,89	4,98	4,93	4,91
„ 0,6 „	4,76	4,87	4,81	4,79
„ 0,7 „	4,62	4,77	4,69	4,68
„ 0,8 „	4,48	4,67	4,57	4,57
„ 0,9 „	4,37	4,57	4,47	4,45
„ 1,0 „	4,21	4,47	4,35	4,33
„ 1,1 „	4,06	4,37	4,23	4,21
„ 1,2 „	3,86	4,25	4,09	4,08
„ 1,3 „	3,56	4,13	3,94	3,89
„ 1,4 „	2,81	4,01	3,77	3,64
„ 1,5 „	1,99	3,88	3,54	3,20
„ 1,6 „	1,64	3,72	3,24	2,32
„ 1,7 „	1,49	3,55	2,67	1,83
„ 1,8 „	1,34	3,37	2,29	1,61
„ 1,9 „		3,25	2,02	1,46
„ 2,0 „		3,08	1,80	1,34
„ 2,1 „		2,87	1,59	
„ 2,2 „		2,74	1,43	
„ 2,4 „		2,48		
„ 2,6 „		2,24		
„ 2,8 „		2,08		
„ 3,0 „		1,94		
„ 3,2 „		1,79		
„ 3,4 „		1,67		
„ 3,6 „		1,52		
5 g	6,37	6,2	6,31	6,2
5 g + 0,1 cm <sup>3</sup> n. NaOH	12,02	9,14	11,61	11,63
„ 0,2 „	12,37	11,99	12,26	12,23
„ 0,3 „	12,49	12,33	12,49	12,46



Titrationskurve von je 5 g  
 — Essigsäure =  $\frac{1}{32}$   
 ..... dasselbe mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (2:50)  
 Fig. 5a.



Titrationskurve von je 5 g  
 — Essigsäure =  $\frac{1}{32}$   
 ..... dasselbe mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (0.5:50)  
 Fig. 5b.



Titrationkurve von je  $5 \text{ cm}^3$   
 Essigsäure  $\frac{1}{32}$   
 Acetat  $\frac{1}{32}$   
 ..... dasselbe mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (2:50) geschüttelt  
 und filtriert.

Fig. 5c.

Aus diesen Titrationskurven ergibt sich, dass der Pufferungsgrad des heterogenen Puffersystems von dem des reinen Essigsäure-Acetatpuffers nur wenig abweicht. Der Neigungswinkel des steilen Kurvenastes wird durch den Zusatz von Calciumphosphat nur wenig grösser. Wesentlich steiler wird hingegen der Verlauf des flachen Kurvenastes, die Distanz zwischen dessen beiden Wendepunkten wird kleiner, um schliesslich bei sehr hoher Konzentration des Bodenkörpers (wie in Kurve 5 a) fast auf 0 zu sinken. Mit anderen Worten: durch entsprechend gewählte Mengen des Bodenkörpers kann die Pufferkapazität eines Gemisches beliebig, praktisch bis zur Unerschöpfbarkeit des Puffers, vergrössert werden.

In diesen Versuchen wurde die Zusammensetzung des Acetatpuffers absichtlich so gewählt, dass dessen  $\text{pH}$  durch Zugabe des Phosphats sinkt (von 6,37 auf 6,2 bzw. 6,31). Trotz Steigerung der Acidität kann also ein Bodenkörper gleichzeitig die Säurekapazität eines heterogenen Systems erhöhen, ein wichtiger Hinweis darauf, dass in einem biologischen Substrat die  $\text{pH}$ -Bestimmung allein über die wirklichen Aciditätsverhältnisse nur wenig aussagt. Die Änderung der aktuellen Reaktion und die Änderung der Pufferung braucht in einem heterogenen System nicht gleichsinnig zu erfolgen. Aber auch die Bestimmung der Pufferung einer biologischen Flüssigkeit, etwa des Serums, ausserhalb der Gewebe bedeutet — wie *Klinke* sich ausdrückt — fast dasselbe, als wenn aus einer Lösung mit Bodenkörper dieser entfernt wird.

Der Vergleich der Kurven 5 a und 5 c (Acetatpuffer +  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und Filtrat dieses Gemisches) illustriert im Modellversuch diesen Unterschied ganz eindeutig. Alle Versuche, aus der Wasserstoffionenkonzentration eines Se- oder Exkretes auf die Lage des Säure-Basen-Haushaltes im Gesamtorganismus zu schliessen, haben deshalb nur einen fraglichen Wert. Die mitgeteilten Modellversuche machen es ja wahrscheinlich, dass die aktive Ausscheidung von tertiärem Calciumphosphat, die für den Organismus eine Befreiung von einem Überschuss an Hydroxylionen bedeuten würde, unter Umständen eine Ansäuerung des Ausscheidungsproduktes bedingen und damit eine acidotische Stoffwechsellage vortäuschen könnte.

Eine weitgehende Unabhängigkeit von  $p_{\text{H}}$  und Pufferkapazität besteht auch in den Fäces, wie ich in zahlreichen Untersuchungen feststellen konnte. Darüber soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

## Über die Konstitution der Borwasserstoffe

von Fritz Ephraim.

(15. X. 28.)

In neuerer Zeit bildet die Konstitution der Borwasserstoffe wohl das meist diskutierte Konstitutionsproblem der anorganischen Chemie. Dass man bei ihnen mit Annahme der Elektrovalenzen nicht auskommt, ist schon daraus ersichtlich, dass die Verbindung  $\text{BH}_3$ , die nach dem üblichen Valenzschema in erster Linie zu erwarten wäre, nicht existiert, sondern dass der einfachste Borwasserstoff die Formel  $\text{B}_2\text{H}_6$  hat. Verbindungen wie  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  oder  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  können ebenfalls nicht ungezwungen mittels der üblichen Konstitutionsformeln erklärt werden.

Es ist daher von zahlreichen Seiten versucht worden, diese Verbindungen durch ungewöhnliche Elektronenverteilungen zu erklären, ohne dass diese Versuche zu befriedigen vermochten. Die Literatur hierüber habe ich kürzlich zusammengestellt<sup>1)</sup>. Man hat sich damit beholfen, die Innenelektronen des Boratoms zur Vervollständigung der Elektronenhülle mit heranzuziehen oder anzunehmen, dass die Bindung zwischen zwei Atomen durch ein Elektron erfolgen kann, oder neuerdings gar, dass ein Elektron vier verschiedenen Atomen

<sup>1)</sup> Chemische Valenz- und Bindungslehre, Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft, 1928, S. 201. Vgl. auch *Wiberg*, Z. anorg. Chem. **173**, 199 (1928).

angehört. Es scheint mir nun, dass die ganze Frage auf Grund der Oktett-Theorie relativ leicht gelöst werden kann, und zwar auf folgende Weise:

Der hypothetische Borwasserstoff  $BH_3$  müsste ein Gebilde mit sechs Aussenelektronen sein, deren drei aus dem Boratom, drei von den drei Wasserstoffatomen stammen. Dieses Gebilde kann ebenso wenig beständig sein, wie ein einzelnes Sauerstoffatom, das ebenfalls sechs Aussenelektronen hat und sich daher, wie Fig. 1 zeigt, zur Molekel polymerisiert.

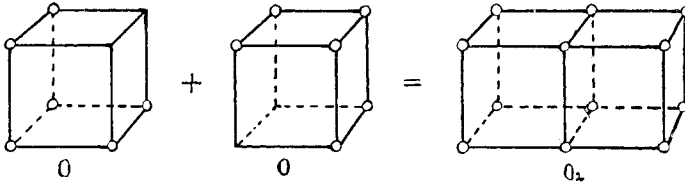


Fig. 1.

Im  $O_2$  ist durch sog. Kovalenz von vier Elektronen ein Gebilde entstanden, das aus zwei vollkommenen Oktetten besteht. Ganz analog kann nun die Polymerisation des  $BH_3$  zu  $B_2H_6$  gedacht werden, wie Fig. 2 zeigt:

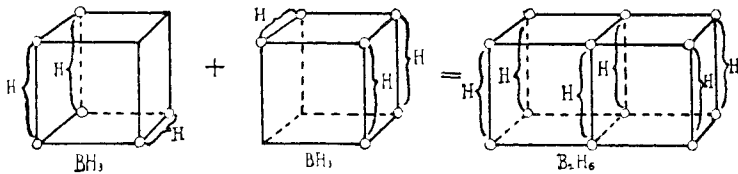


Fig. 2.

$B_2H_6$  hat, ebenso wie  $O_2$ , zwölf Aussenelektronen, von denen vier zwei Atomkernen angehören, also kovalent sind. In der bekannten Punkt-Schreibweise kann es daher durch die Formel  $\text{:B::B:}$  dargestellt werden. Was die Wasserstoffkerne anbetrifft, so sind sie hier, im gesättigten Borwasserstoff, je einem Elektronenpaar angeschlossen, deren es, wie man sieht, sechs gibt.

Die Konstitution des Tetraborans,  $B_4H_{10}$ , ist kaum schwieriger und nach den gleichen Prinzipien zu erklären. Die Formel des  $B_4H_{10}$  kann man zerlegen in  $B_2H_6 + B_2H_4$ . Es besteht also aus einem Diboran ( $B_2H_6$ ), mit dem ein zweites Diboran verbunden ist, welches letzteres aber zwei Wasserstoffatome verloren hat. Mit Hilfe dieser Verluststelle lagert sich der  $B_2H_4$ -Rest an ein Elektronenpaar des Diborans und es ergibt sich die Konstitutionsformel:

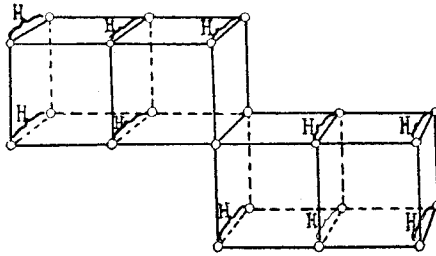
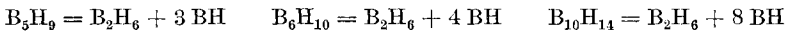


Fig. 3.  $B_4H_{10}$

in Übereinstimmung damit, dass  $B_4H_{10}$  im ganzen 22 AussenElektronen enthält, nämlich 12 von den vier Boratomen und 10 von den zehn Wasserstoffatomen. — Man kann  $B_4H_{10}$  auch auffassen als das verdoppelte einwertige Radikal  $B_2H_5$ . So wie etwa zwei einwertige Chloratome sich zur Molekel ergänzen, indem sich eine Oktettkante als gemeinsam ergibt, so liefert auch  $B_2H_5$  mit seinesgleichen eine Molekel mit gemeinsamer Kante.

Wir betrachten nunmehr die drei Borwasserstoffe  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$  und  $B_{10}H_{14}$ . Diese können sämtlich angesehen werden als  $B_2H_6, nBH$ , nämlich:



Die hier immer wieder auftretende Gruppe BH enthält vier AussenElektronen, drei vom Bor, eines vom Wasserstoff. Vier Elektronen können die Ecken einer Würfelfläche bilden, die dann mit denen einer anderen, schon vorhandenen, einen neuen, ganzen Würfel bilden:

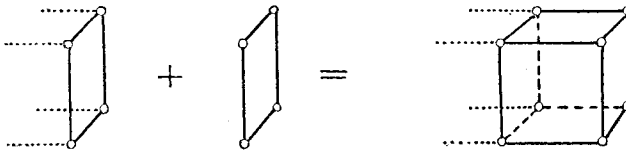


Fig. 4.

Jede neue BH-Gruppe baut also ein neues Oktett an und es besteht jeder dieser Borwasserstoffe aus soviel Würfeln, als er Boratome besitzt.  $B_5H_9$  mit seinen insgesamt 24 AussenElektronen kann z. B. durch die Fig. 5 wiedergegeben werden. Durch Kettenverzweigung sind hier

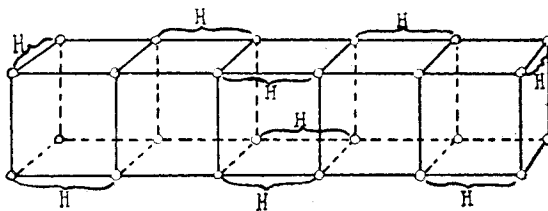


Fig. 5.  $B_5H_9$

auch Isomere denkbar, nach denen bisher aber wohl noch kaum gesucht worden ist. Auf die figürliche Wiedergabe der entsprechend vergrösserten Zellengebilde von  $B_6H_{10}$  und  $B_{10}H_{14}$  kann wohl verzichtet werden; sie entstehen durch weiteren Anbau von aus BH bestehenden Ergänzungsflächen. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass, wie schon von vielen Seiten angenommen, das Bor-Oktett keinen Würfel, sondern ein Tetraeder darstellt, an dessen Ecken je ein Elektronenpaar sich befindet. Es würde dann der Anbau einer BH-Gruppe die Bildung eines neuen Tetraeders bedeuten, das mit einer Kante des alten zusammenhängt.

In der Fig. 5 sind die Wasserstoffkerne bestimmten Elektronenpaaren zugewiesen und es waltet hierin eine gewisse Willkür. Ich möchte annehmen, dass man die Wasserstoffkerne hier ebensowenig einem bestimmten Elektronenpaar vergesellschaften kann, wie dies im unpolaren Halogenwasserstoff, z. B.  $H:\ddot{F}:$ , möglich ist.

So wie sich  $B_6H_{10}$  vom  $B_5H_9$  durch Anbau einer BH-Fläche ableitet, ist schliesslich das kürzlich entdeckte  $B_5H_{11}$  aus dem oben in der Fig. 3 gezeigten  $B_4H_{10}$  durch Addition von BH entstanden. Es lassen sich in dieser einfachen Weise in der Tat sämtliche, bisher bekannten Borwasserstoffe deuten.

Sehr interessant ist, dass Diboran,  $B_2H_6$ , imstande ist, zwei Natriumatome zu addieren. Wir verglichen oben  $B_2H_6$  mit der Sauerstoffmolekel und in der Tat nimmt ja auch eine solche zwei Natriumatome auf, indem sich damit Natriumperoxyd bildet. Es entspricht also das  $Na_2O_2$  dem  $Na_2(BH_3)_2$ . Die Additionsprodukte von Ammoniak an Borwasserstoffe dürften dagegen, wie dies schon von anderer Seite vorgeschlagen wurde, als salzartiger Natur betrachtet werden, wofür unter anderem ihre Schwerflüchtigkeit spricht.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

---



## Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes I<sup>1)</sup>

par Henri de Diesbach et Paul Gubser.

(17. X. 28.)

Parmi les nombreuses réactions que l'on peut effectuer au moyen d'aldéhyde formique, une des plus intéressantes est son addition à des amides ou imides d'acides. *Sachs*<sup>2)</sup> a constaté que l'aldéhyde formique s'additionne à la phtalimide en donnant un nouveau composé, la (N)-oxyméthyl-phtalimide(méthylol-phtalimide).

Ce fut le mérite de *Einhorn* et de ses élèves<sup>3)</sup>, d'avoir découvert et étudié systématiquement le pouvoir d'addition de l'aldéhyde formique aux amides d'acides organiques. Les nouveaux produits que nous appellerons pour simplifier „combinaisons méthylols“ du type général  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ , ont l'intéressante propriété de se condenser avec certaines combinaisons cycliques, par élimination d'une molécule d'eau.

*Tscherniac*<sup>4)</sup> avait déjà fait cette constatation pour la (N)méthylol-phtalimide. *Einhorn* montra que cette réaction est presque générale et en fit surtout usage pour préparer, en partant des combinaisons méthylols d'une part, du phénol et de ses dérivés d'autre part, des nouveaux produits du type:  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R' \cdot OH$  ( $R$  = radical cyclique ou acyclique,  $R'$  = radical cyclique).

Nous avons étendu cette réaction à différentes monoxy-anthraquinones et dioxy-anthraquinones et nous nous sommes servi dans ces essais de trois combinaisons méthylols: la (N)-méthylol-benzamide<sup>5)</sup>, la (N)-méthylol-trichloracétamide<sup>6)</sup> et la (N)-méthylol-phtalimide<sup>7)</sup>. Les résultats des condensations opérées dans l'acide sulfurique concentré se trouvent indiqués dans la partie expérimentale, les formules adoptées à la table I. Ces formules se basent sur les faits suivants:

Les préparations dérivant de la 2-oxy-anthraquinone donnent comme produit final d'oxydation l'acide 2-oxy-anthraquinone-(1-carbonique (Formule IV, table II). Cet acide a été, pour comparaison, syn-

<sup>1)</sup> Il nous est un agréable devoir d'exprimer ici notre reconnaissance à la Direction de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, qui a bien voulu mettre à notre disposition de nombreux produits chimiques.

<sup>2)</sup> B. **31**, 3230 (1898).

<sup>5)</sup> *Einhorn* et *Bischkopff*, A. **343**, 223 (1905).

<sup>3)</sup> A. **343**, 207 (1905); **361**, 113 (1908).

<sup>6)</sup> *Einhorn*, *ibid.* p. 22, 305.

<sup>4)</sup> D. R. P. 134 979; *Frdl.* **6**, 143.

<sup>7)</sup> *F. Sachs*, B. **31**, 3232 (1898).

thétisé par une méthode toute différente. Ceci prouve que l'attaque par la combinaison méthylol se fait en position 1. (Voir table I, formules IV, V, VI.)

Pour les dérivés de la 1-oxy-anthraquinone, il faut admettre que l'attaque se fait en position 4. En effet, si l'on essaie de condenser des 1-oxy-anthraquinones substituées en position 4, il n'y a pas de réaction avec les combinaisons méthylols. Ainsi, la 4-méthyl-1-oxy-anthraquinone, la 4-nitro-1-oxy-anthraquinone, la 1,4-dioxy-anthraquinone ne réagissent pas. Si, par contre, la position 4 est libre, la présence de la chaîne qui vient s'y souder peut, dans certains cas du moins, rendre le noyau anthraquinonique suffisamment labile pour qu'une seconde molécule de méthylol vienne se condenser en position 2. (Table I, formules I et II.) On doit raisonnablement admettre que cette supposition est juste puisqu'on ne constate pas cette réaction lorsque la position 2 est déjà occupée. (Table I, formule III.)

Pour les dioxy-anthraquinones (table I, formules VII—X), la preuve de la constitution n'a pas été faite, nous nous sommes contenté d'admettre ces formules par analogie.

Les produits ainsi obtenus sont surtout intéressants par le fait que ce sont des dérivés d'aminométhyl-anthraquinones. Or, jusqu'ici, on ne connaissait pas de dérivés anthraquinoniques de cette sorte, c'est-à-dire correspondant à la benzylamine. Nous espérons, par saponification de nos produits de condensation, obtenir ces amines. C'est dans ce but, du reste, que nous avons choisi comme composante la (N)méthylol-trichloracétamide  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Le reste trichloracétique est fort sensible à l'action de l'alcali et peut être facilement éliminé. Nous avons principalement étudié les saponifications des produits obtenus au moyen de la 2-oxy-anthraquinone ou de ses dérivés (table I, formules IV et V) et au moyen de la 1-oxy-2-méthyl-anthraquinone (table I, formule III). Or, si nous considérons ces formules, nous constatons que le reste *R*, après saponification, représente la chaîne  $\text{CH}_2\text{—NII}_2$ . Cette chaîne présente deux caractéristiques à retenir: un atome de carbone en position 1, puis le groupement aminogène lié à cet atome de carbone. Ces deux caractéristiques sont la cause des résultats surprenants que nous avons obtenus. Résumons les données connues jusqu'à ce jour:

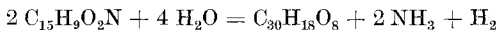
1. *L'atome de carbone en position 1.* — *A. Schaarschmidt*<sup>1)</sup> ayant préparé des 1-benzoyl-anthraquinones en condensant le chlorure de l'acide anthraquinone-1-carbonique avec le benzène ou ses dérivés, remarqua que si l'on réduit ces produits en solution d'acide sulfurique concentré par des métaux en poudre, on obtient une solution verte. En coulant cette solution dans l'eau, il se précipite un produit de réduction violet auquel *Schaarschmidt* attribua la formule d'une pinacone,

<sup>1)</sup> B. 48, 831, 973 (1915); 49, 386 (1916).



dérivé aminé. (Nous reviendrons sur ce sujet.) Ce dérivé aminé se transforme rapidement, dans la solution alcaline même, en dérivé isopyrrol-anthronique, par condensation interne. (Tables II, III et IV, formules I et II.) Nous ne pouvons affirmer que dans l'une des différentes phases de la réaction on ne soit en présence de radicaux du type B de *Scholl*. Les produits intermédiaires se dissolvent partiellement dans l'acétone ou dans les alcools avec une forte fluorescence ce qui pourrait faire supposer la présence de radicaux, mais le produit final ne présente plus cette propriété.

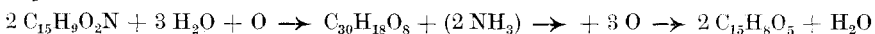
Les dérivés isopyrrol-anthroniques ainsi obtenus sont très peu stables. *Scholl* a déjà constaté que les corps du type C se transformaient par autoréduction en corps du type B. Or, dans les produits de *Scholl*, il y a un groupe CH—Ar, dans nos dérivés il y a un vrai groupe méthylène CH<sub>2</sub>. Un des hydrogènes est excessivement labile. Sa labilité peut être accrue suivant les substituants qui l'environnent. Tandis que le dérivé isopyrrol-anthronique préparé en partant de la 1-oxy-2-méthyl-anthraquinone (table III, formule II) peut encore être cristallisé dans le nitrobenzène, celui qui dérive de la 2-oxy-anthraquinone (table II) n'est plus stable au-dessus de 190°, car le groupe méthylène est voisin d'un groupe hydroxyle, et celui qui dérive de l'acide 2-oxy-anthraquinone-3-carbonique (table IV) se décompose déjà lentement à la température ordinaire, le groupe méthylène étant voisin d'un groupe hydroxyle et d'un groupe carboxylique. Si l'on chauffe ces dérivés isopyrrol-anthroniques à l'abri de l'air, soit pour eux-mêmes, soit en solution d'acide acétique glacial, deux molécules se soudent et il se forme un dérivé dianthraquinonyl-glycolique d'après le schéma :



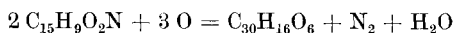
(Voir tables II et IV, formule III.)

On peut admettre que les deux atomes d'hydrogène se sont passagèrement additionnés à un carbonyle par noyau dans le sens indiqué par *Scholl* (autoréduction). Malheureusement, disons-le de suite, le peu de stabilité des produits monomoléculaires et la grande insolubilité des produits dimoléculaires (0,1—0,3 gr. par litre de nitrobenzène bouillant) ont rendu difficile et aléatoire l'étude du mécanisme des différentes réactions.

Si l'on saponifie les trichloracétyl-aminométhyl-monooxy-anthraquinones par l'alcali en présence d'oxygène, ou si l'on oxyde les dérivés isopyrrol-anthroniques qui se forment intermédiairement par des oxydants faibles, oxygène, eau oxygénée, acide nitreux, la réaction prend une direction toute différente. Une petite partie seulement de l'azote est éliminé à l'état d'ammoniac tandis que le dérivé glycolique obtenu est oxydé en deux molécules d'acide oxy-anthraquinone-carbonique, d'après le schéma



La réaction principale, par contre, se fait sans dégagement d'ammoniac et il se forme un dérivé dianthraquinonyl-éthylénique d'après le schéma



(Voir table II de I et II à VIII, table III de II à III, table IV de II à IV.)

Avant de donner une explication plausible de cette curieuse réaction, nous indiquons les raisons pour lesquelles nous attribuons à ces produits d'addition un groupement éthylénique (double liaison).

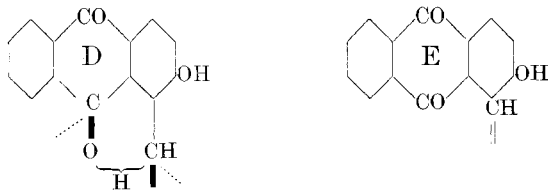
En premier lieu, ces produits sont des colorants ayant une forte affinité pour la fibre végétale, surtout le dérivé VIII (table II). Or, d'après la formule admise, nous avons un isomère dihydroxylé de l'antraflavone (2,2'-dianthraquinonyl-éthylène) qui est un colorant. Remarquons en passant que les dérivés glycoliques dont il a été parlé plus haut, n'ont aucun pouvoir tinctorial.

En second lieu, les produits montrent un pouvoir additionnel, pour les halogènes par exemple<sup>1)</sup>.

En troisième lieu, des oxydants même relativement faibles comme l'oxygène, de préférence ozonisé, l'eau oxygénée à chaud, le permanganate de potassium alcalin, scindent par attaque de la double liaison le colorant en deux molécules d'acide (voir table II de VIII à IV, table III de III à IV, table IV de IV à V).

Ces dérivés éthyléniques ont également une propriété remarquable: ils se dissolvent généralement en bleu dans les alcalis, couleur qui vire au brun si l'on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée. Si l'on teint du coton dans la cuve verte d'hydrosulfite alcalin, la couleur de la fibre d'abord verte, vire au bleu à l'air (teinte qui devient violette dans les acides) et ce n'est qu'après un long temps, ou par des oxydants, que la couleur du coton devient brune. Ces changements de couleur semblent avoir pour cause la formation d'un radical dans le genre de ceux décrits par *Scholl*. La double liaison, ayant des affinités de reste, joue ici le rôle de l'oxygène du groupe benzoyle des oxanthyryles (type A) de *Scholl* qui présentent des teintes analogues. Nos produits ne se dissolvent, il est vrai, pas en vert, mais en bleu dans l'acide sulfurique concentré, mais il serait possible que cette réduction n'ait lieu que dans un seul des noyaux du colorant. Il semble du reste s'établir un équilibre entre les deux formes et nous ne sommes pas arrivés à les séparer. La benzylation, par exemple, ne réussit pas en solution alcaline et ne fournit en solution pyridinique qu'un seul dérivé dibenzoylé soit du type  $E + E$ .

<sup>1)</sup> Cette étude fera l'objet d'une prochaine communication.



Nous aurions:  $D + E =$  sel alcalin bleu,  $E + E =$  sel alcalin brun et  $D + D =$  sel alcalin vert et solution verte dans l'acide sulfurique concentré.

Cette dernière modification peut être facilement obtenue en traitant à froid les produits par la phénylhydrazine.

*Essai de préparation de produits aminés libres.* — Nous avons vu plus haut, que lorsqu'on saponifie les trichloracétyl-aminométhyl-anthraquinones par les alcalis, il se forme d'abord des produits aminés instables qui se transforment très vite par condensation interne en dérivés isopyrrol-anthroniques. Il y a pourtant un moyen d'isoler, si ce n'est les amines libres, du moins un de leurs dérivés assez curieux.

Si l'on dissout à chaud un produit de condensation d'une oxy-anthraquinone avec la méthylol-phthalimide (voir table II et III, formule V) dans de l'alcali à 10%, on voit se déposer à froid un sel cristallin rouge, qui n'est pas le sel alcalin du produit originel. En traitant ce sel par l'acide chlorhydrique, on obtient un produit jaune qui se trouve être un produit d'addition de l'amine cherchée avec de l'acide phtalique (table II et III, formule VI). Ce n'est pas le sel de la base et de l'acide phtalique, puisque cet acide n'est éliminé ni par un acide minéral, ni par l'alcali. Par contre on peut, en chauffant faiblement ce produit d'addition avec de l'acide acétique, remplacer l'acide phtalique par l'acide acétique, pour obtenir un nouveau produit d'addition. Dans les dissolvants organiques ces composés montrent une certaine fluorescence; faut-il admettre la présence d'un radical stable, capable d'additionner une molécule d'acide organique, faut-il y voir une analogie avec le produit d'addition de l'acide acétique avec l'anile de la 2-oxy-anthraquinone (1,4) ?<sup>1)</sup> Toutes ces suppositions manquent encore de base expérimentale. Par benzylation on obtient l'amine benzoylée, ce qui prouve que le groupe aminogène est libre (voir partie expérimentale, n<sup>o</sup> 23).

Si l'on chauffe ces produits d'addition à haute température à l'abri de l'air, soit pour eux-mêmes, soit dans des dissolvants, ils perdent leur molécule d'acide et se transforment par condensation de deux molécules d'amine en un dérivé hydrogéné de la dianthraquinonyl-éthylène-diamine correspondante, un atome d'hydrogène de chaque groupe méthylène étant éliminé pour exercer une action réductrice sur le carbonyle qui lui est voisin. Cette supposition est justifiée par

<sup>1)</sup> *Lagodzinski, A. 344, 86 (1906).*

la couleur verte des solutions dans l'acide sulfurique concentré des produits fraîchement préparés (voir tables II et III, formule VII).

Ces formules expriment le fait de l'autoréduction, par contre, nous devons encore faire toutes nos réserves sur l'existence comme tels ou sur la nature des groupes  $\text{NH}_2$ . En effet, si l'on ajoute à la solution sulfurique verte du produit du sulfate de nitrosyle, la couleur vire au bleu, mais le produit ne contient ni plus, ni moins d'azote que précédemment; il ne semble y avoir eu qu'élimination des hydrogènes. Le même phénomène se produit si on laisse longtemps le produit à l'air ou surtout à la lumière. Il se dissout alors également en bleu dans l'acide sulfurique et les alcalis. Si on ajoute à la solution alcaline de l'eau oxygénée, il se forme un sel d'alcali brun très difficilement soluble. Nous avons donc là différentes modifications comparables à celles que nous avons indiquées pour les dérivés dianthraquinonyl-éthyléniques. Il semblerait que le groupe  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$  devrait encore avoir des affinités de reste, ou exister sous une autre forme.

Nous n'avons réussi à benzoyler de façon satisfaisante que le produit réduit, soit fraîchement préparé. Il additionne quatre groupes benzoyliques que nous supposons être attachés aux quatre groupes hydroxyliques à l'exclusion des groupes aminogènes, les modifications oxydées du produit originel n'ayant pu être benzoylées. Ce dérivé tétra-benzoylé est le seul qui ait été assez stable pour servir à une détermination de poids moléculaire, tous les autres dérivés benzoylés décrits dans ce travail se décomposant trop facilement pour donner des résultats exacts<sup>1)</sup>.

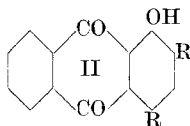
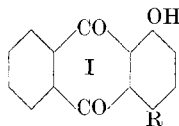
Si nous avons déjà donné ici quelques indications sur ces dérivés aminés dont l'étude se poursuit, c'est parce que l'on peut les transformer en dérivés éthyléniques (table II de VII à VIII; table III de VII à III). Ceci s'effectue en chauffant à l'ébullition le dérivé réduit avec du nitrobenzène, ou en chauffant les produits non réduits, c'est-à-dire se dissolvant en bleu dans l'acide sulfurique concentré, à haute température, de préférence avec des agents déshydratants et oxydants. Il se forme probablement par élimination d'eau un dérivé di-(isopyrrol-anthronique) très peu stable qui perd son azote et s'oxyde en dérivé éthylénique. C'est bien un même dérivé di-(isopyrrol-anthronique) qui doit se former aussi lorsque deux molécules de dérivés isopyrrol-anthroniques se soudent sous l'influence d'un oxydant. La concordance des deux méthodes rend plausible cette explication. Des dérivés dioxy-anthraquinoniques nous avons étudié le dérivé de l'hystazarine. (Voir table IV, formules VI et VII). Il n'y a pas de formation de colorant, mais nous avons pu isoler seulement un produit intermédiaire précédent la formation d'un glycol qui n'a pu être isolé lui-même, une décomposition totale ayant lieu auparavant.

<sup>1)</sup> Les méthodes de *Rast* dans le camphre n'ont pu être utilisées vu la mauvaise solubilité de tous les produits.

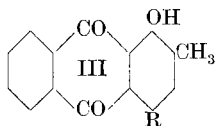
Table I.

Condensations des oxy-anthraquinones avec les combinaisons méthylols  
 $R = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$  ou  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$  ou  
 $C_6H_4 = (CO)_2 = N - CH_2 - OH$

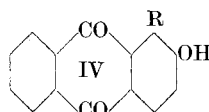
1-oxy-anthraquinone 2 types



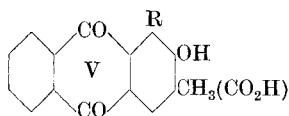
1-oxy-2-méthylantraquinone 1 type



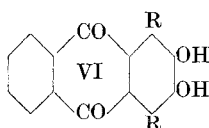
2-oxy-anthraquinone 1 type



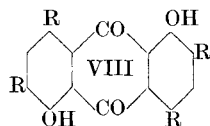
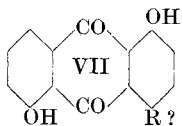
2-oxy-3-méthyl(carboxyl)-antraquinone 1 type



2,3-dioxy-anthraquinone 1 type



1,5-dioxy-anthraquinone 2 types



1,8-dioxy-anthraquinone 2 types

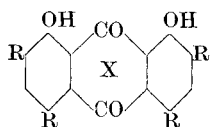
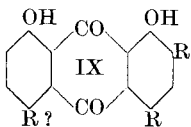




Table II.

Décomposition des dérivés de la 1-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone

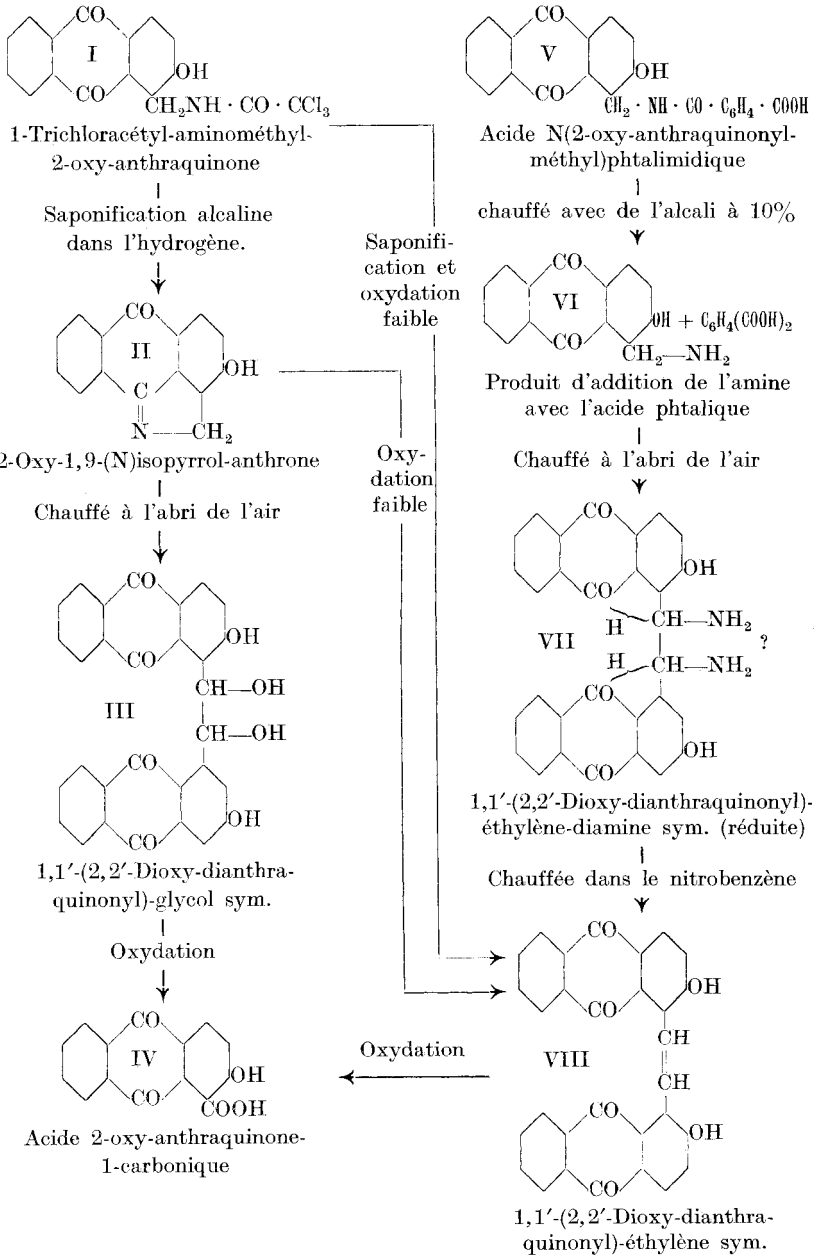
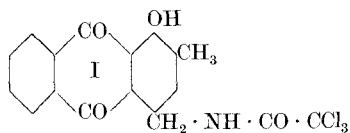


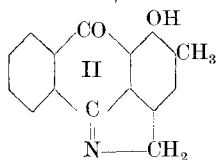
Table III.

Décomposition des dérivés de la 4-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone



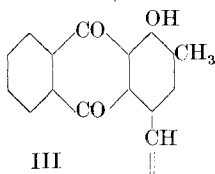
4-Trichloracétyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone

Saponification alcaline dans l'hydrogène



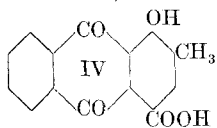
1-Oxy-2-méthyl-4,10-(N)-isopyrrol-anthrone

Oxydation faible

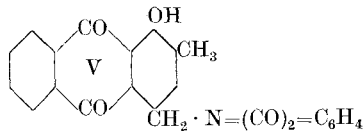


4,4'(1,1'-Dioxy-2,2'-diméthyl-dianthraquinonyl)-éthylène sym.

Oxydation

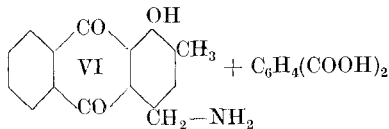


Acide non identifié.



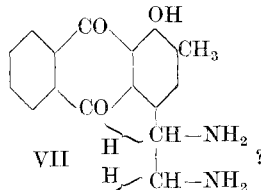
4-Phtaloyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone

chauffée avec de l'alcali à 10%



Produit d'addition de l'amine avec l'acide phtalique

Chauffé à l'abri de l'air

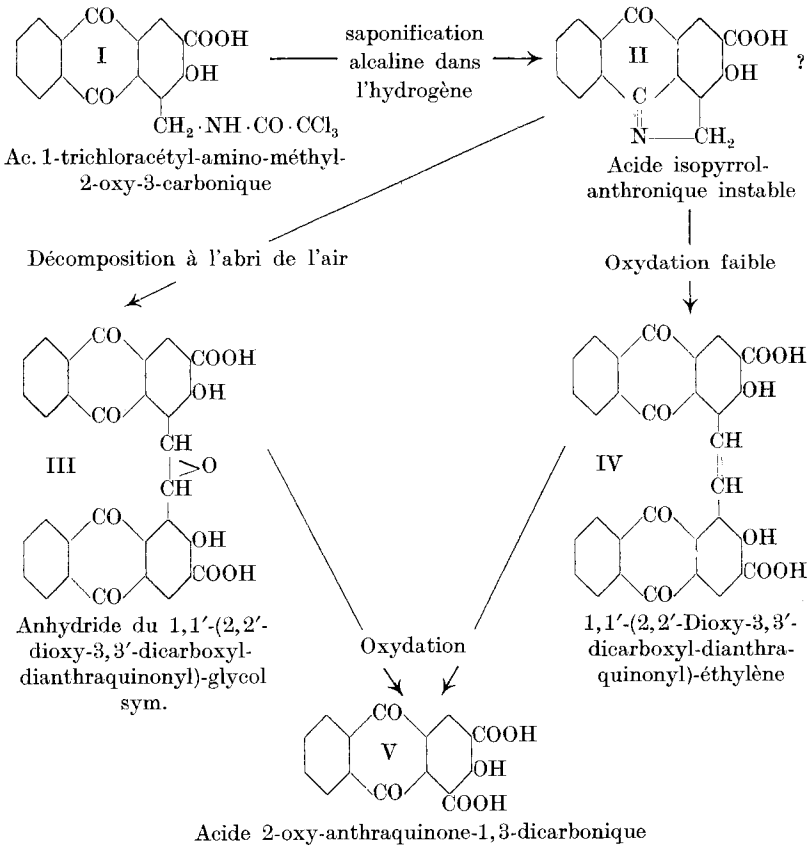


4,4'(1,1'-Dioxy-2,2'-diméthyl-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine (réduite)

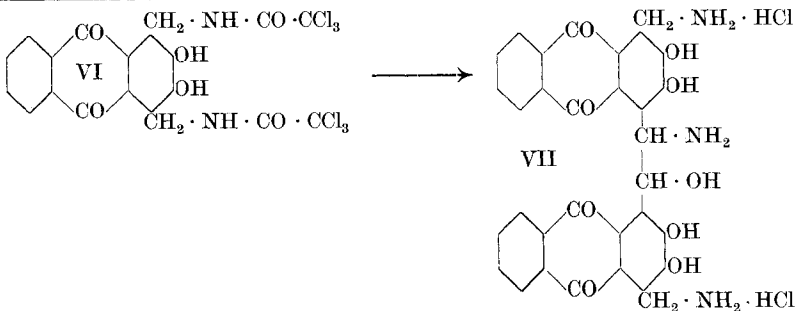
Chauffé dans le nitrobenzène

Table IV.

Décomposition du dérivé de l'acide 1-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone-3-carbonique



Décomposition du dérivé de l'hystazarine dans l'alcali à 60°, isolé comme sel chlorhydrique



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Avec la collaboration de René de Landerset et Hans Lempen.*

1. *1-Trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone*  
(table II, formule I).

On dissout 2 gr. de 2-oxy-anthraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute, en refroidissant avec de l'eau, peu à peu 1,8 gr. de méthylol-trichloracétamide. Après l'avoir laissé reposer deux jours, on coule la solution sur de la glace, on essore et on lave le précipité jaune qui s'est formé et on le sèche sur de la porcelaine déglourdie. La substance finement pulvérisée est ensuite extraite au Soxhlet avec de l'eau pour enlever les produits originels, puis avec du benzène qui dissout peu à peu tout le produit ne laissant que quelques impuretés. Après avoir distillé le benzène, on cristallise dans l'acide acétique glacial avec adjonction de noir animal.

La 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone forme des cristaux jaune verdâtre qui fondent à 215° en se décomposant. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et l'alcool et facilement soluble dans les autres dissolvants organiques. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est brun rouge, dans les alcalis caustiques rouge.

0,1842 gr. ont donné 6,2 cm<sup>3</sup>. N<sub>2</sub> (18°, 712 mm.)  
C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé N 3,51 Trouvé 3, 62%

2. *1-Benzoyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone* (table I, type IV).

On dissout 2 gr. de 2-oxy-anthraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et on ajoute en refroidissant 1,4 gr. de méthylol-benzamide. On opère ensuite comme il a été indiqué sous 1). La 1-benzoyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone cristallise dans l'acide acétique glacial ou dans la pyridine en belles aiguilles jaunes fondant à 250° avec décomposition. Elle se dissout dans les dissolvants organiques comme le produit précédent. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge brun, et brune dans les alcalis caustiques.

0,1426 gr. subst. ont donné 5,3 cm<sup>3</sup>. N<sub>2</sub> (16°, 708 mm.)  
C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N Calculé N 3,92 Trouvé 4,01%

3. *N-(2-Oxy-1-anthraquinonylméthyl)-phtalimide* (table I, type IV)  
*et acide N-(2-oxy-1-anthraquinonylméthyl)-phtalamidique*  
(table II, formule V).

On introduit peu à peu dans une solution refroidie de 2 gr. de 2-oxy-anthraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré 1,7 gr. de méthylol-phtalimide. Après deux jours on coule sur de la glace, on filtre et on lave le précipité qui s'est formé. Après l'avoir cuit plusieurs fois avec de l'eau pour enlever les produits originels, on extrait le produit sec au Soxhlet avec du benzène. Une partie de la substance entre en

solution. Après évaporation du benzène on cristallise le produit obtenu dans l'acide acétique glacial avec adjonction de noir animal.

a) La N-(2-oxy-1-anthraquinonylméthyl)-phtalimide ainsi obtenue forme des cristaux jaune brun fondant à 265° avec décomposition. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge brun, dans les alcalis caustiques en brun rouge. Dans les dissolvants organiques sa solubilité est analogue à celle des produits précédents.

0,1756 gr. subst. ont donné 5,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 709 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N Calculé N 3,65 Trouvé 3,65%

b) La partie qui n'a pu se dissoudre dans le benzène est cristallisée dans l'acide acétique glacial. Il se dépose des cristaux verdâtres qui perdent une mol. d'eau vers 190° et se transforment ainsi dans le produit précédent pour fondre à 265°. Les résultats d'analyse prouvent que l'on se trouve en présence de l'acide N-(2-oxy-1-anthraquinonylméthyl)-phtalamidique. La proportion de ce deuxième produit croît, si le mélange s'est échauffé durant la condensation ou si l'on a laissé s'élever la température en coulant le mélange sulfurique sur peu de glace. Peu soluble dans les solvants organiques de point d'ébullition bas, il se dissout difficilement dans l'acide acétique, et mieux dans les dissolvants organiques de point d'ébullition élevé.

0,1726 gr. subst. ont donné 0,4370 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0589 gr. H<sub>2</sub>O

0,2016 gr. subst. ont donné 6,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 710 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N Calculé C 68,86 H 3,77 N 3,49%  
 Trouvé „ 68,91 „ 3,82 „ 3,85%

#### 4. 4-Trichloracétyl-aminométhyl-1-oxy-anthraquinone (table I, type I).

On ajoute en refroidissant à une solution de 2 gr. de 1-oxy-anthraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré 3,6 gr. de méthylol-trichloracétamide. On opère ensuite comme il a été indiqué à l'exemple 1. On cristallise le produit dans l'acide acétique glacial. Il forme des cristaux jaunes fondant à 197°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune rougeâtre, dans les alcalis caustiques rouge clair.

0,1428 gr. subst. ont donné 0,6489 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1096 gr. H<sub>2</sub>O

0,1644 gr. subst. ont donné 5,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 708 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé C 51,10 H 2,50 N 3,66%  
 Trouvé „ 50,85 „ 2,09 „ 3,82%

*Remarque.* — Si l'on ne suit pas bien les conditions prescrites, on obtient facilement un corps soluble dans l'alcool, fondant à 108°, duquel il est très difficile d'obtenir le produit pur fondant à 197°. Une étude de ces produits secondaires n'a pas été entreprise.

#### 5. 4-Benzoyl-aminométhyl-1-oxy-anthraquinone (table I, type I) et 2,4-bis(benzoyl-aminométhyl)-1-oxy-anthraquinone (table I, type II).

On introduit peu à peu en refroidissant, dans une solution de 2 gr. de 1-oxy-anthraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré 3 gr. de méthylol-benzamide. Après deux jours on coule sur de la glace,

on essore et on cuit le précipité avec beaucoup d'eau. Pour séparer les deux produits de réaction, on extrait la masse séchée et pulvérisée avec du benzène dans un appareil Soxhlet. La partie qui s'est dissoute dans le benzène est cristallisée dans l'acide acétique glacial.

La 4-benzoyl-aminométhyl-1-oxy-anthraquinone ainsi obtenue forme des cristaux jaune brunâtre fondant à 208° avec décomposition. Elle est peu soluble dans l'éther et l'alcool, assez soluble dans le benzène et très soluble dans l'acide acétique glacial. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est orange, dans les alcalis caustiques, rouge.

0,1728 gr. subst. ont donné 5,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 702 mm.)

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N Calculé N 3,92 Trouvé 4,08%

La partie qui est restée insoluble dans le benzène est cristallisée dans l'acide acétique glacial. On obtient des cristaux jaune verdâtre fondant à 276° avec décomposition: c'est la 2,4-bis(benzoyl-aminométhyl)-1-oxy-anthraquinone. Ses solubilités, sauf dans le benzène, sont analogues à celles du produit précédent.

0,1345 gr. subst. ont donné 7,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 700 mm.)

C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,71 Trouvé 5,68%

6. *2,4-Bis(phtaloyl-aminométhyl)-1-oxy-anthraquinone et acide bis(N)-(1-oxy-anthraquinonyl-2,4-méthyl)-phtalamidique.*

(Table I, type II.)

On ajoute à une solution de 2 gr. de 1-oxy-anthraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré 3,4 gr. de méthylol-phtalimide. On opère ensuite comme il a été indiqué à l'exemple précédent. La partie soluble dans le benzène est la 2,4-bis(phtaloyl-aminométhyl)-1-oxy-anthraquinone. Cristallisée dans l'acide acétique glacial, elle forme des cristaux jaunes fondant à 295°, qui se dissolvent en jaune dans l'acide sulfurique concentré et en rouge dans les alcalis caustiques.

0,1902 gr. subst. ont donné 9,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 706 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,17 Trouvé 5,16%

Le produit insoluble dans le benzène forme, après cristallisation dans l'acide acétique glacial, des aiguilles jaunes qui fondent, si on les chauffe rapidement, vers 178°. C'est l'acide diphtalamidique correspondant. Avec le temps, plus rapidement à 150°, il s'anhydrise en perdant deux molécules d'eau.

0,1542 gr. subst. ont donné 7,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 700 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 4,84 Trouvé 4,98%

Détermination d'eau: 0,6200 gr. subst. à 150° ont perdu 0,0400 gr.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> Calculé 2 H<sub>2</sub>O 6,23 Trouvé 6,45%

7. *4-Trichloracétyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone.*

(Table III, formule I.)

On dissout 1 gr. de 1-oxy-2-méthylantraquinone dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute en refroidissant avec de l'eau

1,6 gr. de méthylol-trichloracétamide. Après deux jours de repos on coule sur de la glace, on essore, on lave et l'on sèche le précipité. Après cristallisation dans l'acide acétique glacial, la 4-trichloracétyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone forme des aiguilles jaunes fondant à 239°. Elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans l'acide acétique glacial. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune, dans les alcalis caustiques jaune rougeâtre.

0,1765 gr. subst. ont donné 0,1830 gr. AgCl  
 $C_{18}H_{12}O_4NCl_3$  Calculé Cl 25,81 Trouvé 25,65%

8. *4-Phtaloyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone.*  
 (Table III, formule V.)

La condensation et les opérations subséquentes s'effectuent aux mêmes conditions que pour le n° 7. On cristallise le produit qui est peu soluble dans l'acide acétique, soit dans le nitrobenzène, soit dans un mélange à parties égales d'acide acétique et de cyclohexanol (Hexaline).

La 4-phtaloyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone forme des aiguilles jaunes fondant à 285°. Sa solution est jaune dans l'acide sulfurique concentré, rougeâtre dans les alcalis.

0,1286 gr. subst. ont donné 4,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 715 mm.)  
 $C_{24}H_{15}O_5N$  Calculé N 3,52 Trouvé 3,82%

*Remarque.* — La 1-oxy-2-méthylantraquinone n'a pas réagi avec la (N)méthylol-benzamide.

9. *1-Trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-3-méthylantraquinone.*  
 (Table I, type V.)

La condensation s'effectue toujours dans les mêmes conditions. On prend 1,2 gr. de méthylol-trichloracétamide pour 1 gr. de 3-oxy-2-méthylantraquinone. On extrait les impuretés par cuisson dans de l'alcool étendu et on cristallise dans l'acide acétique glacial. La 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-3-méthylantraquinone forme des aiguilles jaune brun fondant à 227°. Elle est très difficilement soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique glacial et les dissolvants de point d'ébullition élevé. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge orangé, dans les alcalis, rougeâtre.

0,1787 gr. subst. ont donné 6,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 694 mm.)  
 $C_{18}H_{12}O_4NCl_3$  Calculé N 3,39 Trouvé 3,60%

10. *1-Phtaloyl-aminométhyl-2-oxy-3-méthylantraquinone.*  
 (Table I, type V.)

On prend 1,1 gr. de méthylol-phtalimide pour 1 gr. de 3-oxy-2-méthylantraquinone et on travaille comme précédemment. On purifie également le produit brut par cuisson avec de l'alcool étendu et par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

La 1-phthaloyl-aminométhyl-2-oxy-3-méthylantraquinone forme des aiguilles jaune verdâtre fondant à 244°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est brune, dans les alcalis, rouge. Les autres solubilités sont analogues à celles des produits similaires.

0,1183 gr. subst. ont donné 4,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 701 mm.)

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N    Calculé N 3,52    Trouvé 3,79%

11. *Acide 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxyanthraquinone-3-carbonique.*  
(Table IV, formule I.)

On prend 1,07 gr. de méthylol-trichloracétamide pour une solution de 1 gr. d'acide 2-oxy-antraquinone-3-carbonique dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré.

Le produit de condensation, après avoir été lavé avec de l'alcool bouillant, est cristallisé dans un mélange d'acide acétique et de cyclohexanol.

L'acide 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-antraquinone-3-carbonique forme des aiguilles jaune verdâtre qui se décomposent sans fondre vers 260°. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial, mais facilement soluble dans un mélange d'acide acétique et de cyclohexanol, dans le cyclohexanol et le nitrobenzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune, dans les alcalis, orange.

0,1481 gr. subst. ont donné 4,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 703 mm.)

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NCl<sub>3</sub>    Calculé N 3,16    Trouvé 3,19%

12. *Acide 1-phthaloyl-aminométhyl-2-oxy-antraquinone-3-carbonique.*  
(Table I, type V.)

La condensation et la purification du produit se fait comme dans l'exemple précédent. L'acide obtenu forme des cristaux jaune verdâtre fondant à 290°. Il montre des solubilités analogues à celles du produit précédent.

0,1498 gr. subst. ont donné 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 705 mm.)

C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N    Calculé N 3,27    Trouvé 3,45%

13. *1,4-Bis(trichloracétyl-aminométhyl)-2,3-dioxy-antraquinone.*  
(Table IV, formule VI.)

On ajoute à une solution de 1 gr. d'hystazarine dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré 2 gr. de méthylol-trichloracétamide en refroidissant et en remuant avec un agitateur. Après deux jours de repos on coule sur de la glace, on cuit après filtration et lavage le produit obtenu avec de l'alcool bouillant et on cristallise le résidu dans un mélange d'acide acétique et de cyclohexanol. La 1,4-bis(trichloracétyl-aminométhyl)-2,3-dioxy-antraquinone forme des cristaux jaune verdâtre fondant à 253°. Peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial, elle se dissout mieux dans un mélange d'acide acétique et de cyclohexanol, très facilement dans le cyclohexanol ou dans le nitrobenzène.



Sa solution dans l'acide sulfurique concentré et dans les alcalis caustiques est rougeâtre.

0,1318 gr. subst. ont donné 6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 701 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé N 4,75 Trouvé 4,94%

14. *1,4-Bis(phtaloyl-aminométhyl)-2,3-dioxy-anthraquinone.*

(Table I, type VI.)

On prend 1,85 gr. de méthylol-phtalimide pour 1 gr. d'hystazarine dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et on opère comme dans l'exemple précédent. Le produit forme des cristaux verdâtres fondant à 272°. Ses solubilités dans les dissolvants organiques sont analogues à celle du produit précédent. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est brun, dans les alcalis caustiques bleu verdâtre.

0,1305 gr. subst. ont donné 6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 717 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,01 Trouvé 5,15%

15. *Condensations de l'anthrurufine avec les combinaisons méthylols.*

L'anthrurufine ne réagit pas avec la méthylol-benzamide, elle réagit avec une molécule de méthylol-phtalimide et avec quatre molécules de méthylol-trichloracétamide. Ces différences sont probablement dues à l'influence du groupe hydroxylique en position 5 sur la position 4, les combinaisons méthylols ne réagissant pas toutes avec la même facilité. Les procédés étant analogues à ceux des exemples précédents il est inutile de les détailler. Les produits de réaction ont été cristallisés dans un mélange de cyclohexanol et d'acide acétique. On obtient:

a) La 4-(?)phtaloyl-aminométhyl-1,5-dioxy-anthraquinone (Table I, type VII) qui forme des tablettes jaunâtres qui se décomposent sans fondre à 230°.

0,1234 gr. subst. ont donné 3,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 709 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N Calculé N 3,5 Trouvé 3,44%

b) La 2,4,6,8-tétra(trichloracétyl-aminométhyl)-1,5-dioxy-anthraquinone (table I, type VIII) qui forme des cristaux jaunes qui se décomposent sans fondre vers 275°.

0,1240 gr. subst. ont donné 7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 700 mm.)

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>12</sub> Calculé N 5,97 Trouvé 6,15%

16. *Condensation de la chryszazine avec les combinaisons méthylols.*

Ici, la position des groupes hydroxyles n'a pas d'influence sur la marche de la condensation. La chryszazine réagit avec trois molécules de méthylol-benzamide (la 1-oxy-anthraquinone 1 fois ou 2 fois), et avec quatre molécules de méthylol-phtalimide ou de méthylol-trichloracétamide. Les opérations sont les mêmes que dans les exemples précédents. On obtient:

a) La 2,4,5-tri(benzoyl-aminométhyl)-1,8-dioxy-anthraquinone (Table I, type IX), cristaux brun foncé se décomposant sans fondre vers 250°.

0,1015 gr. subst. ont donné 6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 719 mm.)

C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 6,57 Trouvé 6,50%

b) La 2,4,5,7-tétra(phtaloyl-aminométhyl)-1,8-dioxy-anthraquinone (Table I, type X), cristaux jaunes sans point de fusion caractéristique.

0,1800 gr. subst. ont donné 10,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 705 mm.)

C<sub>50</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> Calculé N 6,39 Trouvé 6,49%

c) La 2,4,5,7-tétra(trichloracétyl-aminométhyl)-1,8-dioxy-anthraquinone (table I, type X), cristaux jaune orangé se décomposant à 260°.

0,2004 gr. subst. ont donné 0,3660 gr. AgCl

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>12</sub> Calculé Cl 45,41 Trouvé 45,18%

17. 2-Oxy-1,9-(N)isopyrrol-anthrone. (Table II, formule II.)

On introduit dans 100 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique à 10% 2 gr. de 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone (n<sup>o</sup> 1) et l'on maintient dans une atmosphère d'hydrogène pendant 4 heures à une faible ébullition. Après refroidissement on acidule avec de l'acide chlorhydrique en excès et on essore le précipité brunâtre qui s'est formé. Les deux opérations ont aussi lieu dans une atmosphère d'hydrogène. Le résidu, encore humide, est extrait à l'alcool dans un Soxhlet jusqu'à ce que l'alcool ne soit plus que faiblement coloré. On sèche le résidu dans le vide.

Le 2-oxy-1,9-(N)-isopyrrol-anthrone n'a pas de point de fusion caractéristique. Il se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré et dans les alcalis, sa cuve d'hydrosulfite est rouge brun. Il est très peu stable et se modifie au dessus de 100<sup>o</sup> même dans les dissolvants organiques comme l'acide acétique, la pyridine, le nitrobenzène (voir plus bas.) On a dû l'analyser sans autre purification. Les chiffres pour le carbone ne sont en général pas très bons. Cependant la comparaison avec le produit similaire (voir n<sup>o</sup> 25) qui a pu être cristallisé dans le nitrobenzène justifie suffisamment la formule donnée à ce produit. Vu son peu de stabilité, il n'a pas été possible de faire une détermination de poids moléculaire et l'on peut se demander s'il ne faut pas donner au produit nouveau une formule double. Cependant nous penchons pour la formule monomoléculaire, nous appuyant principalement sur les colorations de ses solutions sulfurique, alcaline et dans l'hydrosulfite. Comme on le verra, les produits dans lesquels deux molécules se sont jointes pour former des dérivés de l'éthane ou de l'éthylène donnent des teintes toutes différentes.

0,1148 gr. de subst. ont donné 6,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15<sup>o</sup>, 712 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N    Calculé N 5,95    Trouvé 5,89%

*Remarque.* — Si au lieu de chauffer pendant 4 heures la 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone dans l'alcali comme il a été indiqué plus haut, on ne la chauffe que quelques minutes à 70<sup>o</sup> environ, le produit de réaction est alors en grande partie l'amine correspondante que l'on précipite sous forme de produit d'addition de la solution par l'acide acétique. Ce produit ne peut être isolé ainsi. Il se dissout dans les dissolvants comme les alcools méthylique ou éthylique ou l'acétone avec une intense fluorescence. Nous indiquerons plus bas (n<sup>o</sup> 23) une autre manière d'isoler cette amine de façon plus satisfaisante.

18. 2-Benzoyloxy-1,9-(N)isopyrrol-anthrone.

Dans une suspension de 1 gr. de 2-oxy-1,9-(N)isopyrrol-anthrone dans 100 cm<sup>3</sup> de pyridine on introduit en agitant énergiquement et en refroidissant avec de la glace 20 cm<sup>3</sup> de chlorure de benzoyle. Après une heure d'agitation on coule la solution dans 4 litres d'eau froide et

on acidule par de l'acide chlorhydrique en excès. Il se dépose une huile brune qui se solidifie après quelques heures. On filtre, on lave à l'eau et on sèche le produit dans un dessiccateur. Lorsqu'il est desséché, on triture le produit avec de l'éther jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'acide benzoïque et on cristallise rapidement dans le nitrobenzène (solubilité à l'ébullition 1 gr. dans 150 cm<sup>3</sup>). Il y a malheureusement une décomposition assez marquée.

Insoluble dans les alcalis, l'alcool et l'éther, le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge violacé et en vert dans le nitrobenzène. Il est décomposé à chaud par l'acide acétique glacial ou la pyridine, et n'a pas de point de fusion caractéristique.

0,1821 gr. de subst. ont donné 8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 701 mm.)

C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N    Calculé N 4,13    Trouvé 4,67%

19. *1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-glycol sym.* (Table II, formule III.)

On cuit au réfrigérant ascendant pendant 8 heures et si possible à l'abri de l'air une suspension de 1 gr. de 2-oxy-1,9-(N)-isopyrrol-anthrone dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial. On essore à chaud et on lave avec de l'acide acétique chaud. Le résidu est cristallisé dans le nitrobenzène (solubilité à l'ébullition 0,15 gr. par litre). Comme cette purification n'a lieu qu'avec d'énormes pertes, on peut pour les réactions se servir du produit brut. Le nouveau dérivé glycolique est insoluble dans les dissolvants organiques sauf le nitrobenzène qui se colore en vert. Sa solution est violet pâle dans l'acide sulfurique concentré et bleue dans les alcalis, sa cuve d'hydrosulfite est violette.

0,1704 gr. de subst. ont donné 0,4418 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0491 gr. H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>    Calculé C 71,14    H 3,55%

Trouvé „ 70,74    „ 3,22%

20. *1,1'-(2,2'-Dibenzoyldioxy-dianthraquinonyl)-dibenzoylglycol.*

Comme preuve de constitution, le dérivé glycolique a été benzoylé en solution pyridinique comme il a été procédé au n<sup>o</sup> 18. Le nouveau dérivé tétrabenzoylé, qui n'est pas très stable, peut être cristallisé dans le nitrobenzène dans lequel il se dissout en rouge violacé (solubilité à l'ébullition 1 gr. dans 100 cm<sup>3</sup>). Il est insoluble dans les alcalis et soluble en vert foncé dans l'acide sulfurique concentré. Il est très hygroscopique. Séché à l'air il donne des résultats d'analyse correspondant à l'addition de 12 mol. d'eau.

0,1032 gr. de subst. ont donné 0,2330 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0511 gr. H<sub>2</sub>O

C<sub>58</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub> + 12 H<sub>2</sub>O    Calculé C 61,05    H 5,26%

Trouvé „ 61,59    „ 5,54%

Séché à 125° les résultats furent les suivants:

0,0960 gr. de subst. ont donné 0,2647 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0343 gr. H<sub>2</sub>O

C<sub>58</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>    Calculé C 75,40    H 3,07%

Trouvé C 75,22    „ 3,99%

21. 1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène sym.  
(Table II, formule VIII.)

Ce produit peut se préparer suivant deux méthodes:

*1ère méthode.* — On chauffe une solution de 2 gr. de 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone dans 100 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique à 10% pendant 4 heures à l'ébullition en faisant passer un fort courant d'oxygène. La solution d'abord rouge devient brun sale et dépose un précipité brunâtre. Il se dégage dès le commencement du gaz ammoniac. On essore et on lave le précipité avec une solution de soude caustique à 10% (la solution filtrée contient de l'acide 2-oxy-anthraquinone-1-carbonique, voir n<sup>o</sup> 22). On cuit le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on l'extrait après filtration avec de l'acide acétique glacial bouillant et on cristallise dans le nitrobenzène. (Solubilité à l'ébullition 0,1 gr. par litre.)

Le rendement est de 66% environ. Le reste du produit original a été transformé en acide anthraquinone-carbonique. La quantité de gaz ammoniac dégagée qui a été recueillie et titrée correspond exactement à celle de l'acide anthraquinone-carbonique.

*2ème méthode.* — On dissout 2 gr. de 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone dans 100 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique à 10% et on chauffe à 80° environ. La saponification se fait immédiatement avec dégagement de chloroforme. On remarque aussi l'odeur caractéristique de carbylamine. On acidule avec de l'acide chlorhydrique en excès et on refroidit. Il se forme un précipité rouge brun. On ajoute 3 gr. de nitrite de sodium solide et on agite. Le précipité devient brun noirâtre et change de consistance. On chauffe alors pour chasser les vapeurs nitreuses, on filtre et on lave à l'eau chaude qui dissout l'acide oxy-anthraquinone-carbonique; on lave ensuite avec de l'alcool bouillant, puis avec de l'acide acétique chaud et on cristallise dans le nitrobenzène. Là, de nouveau, la purification n'a lieu qu'avec de fortes pertes. Aussi peut-on sans inconvénient pour toutes les réactions se servir du produit non cristallisé.

*Remarque.* — Dans ces deux méthodes on peut remplacer sans inconvénient le 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone par le 2-oxy-1,9-(N)-isopyrrol-anthrone (n<sup>o</sup> 17).

Le 1,1'-(2,2'-dioxy)-dianthraquinonyl-éthylène forme une poudre cristalline bleue aux reflets bronzés, insoluble dans les dissolvants organiques ordinaires, ne fondant pas encore au dessus de 400°. Les dissolvants de haut point d'ébullition comme le nitrobenzène et le trichlorobenzène en dissolvent de très petites quantités en se colorant en rouge. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu intense; elle vire au vert par l'adjonction de poudre de cuivre. Sa solution dans les alcalis caustiques est bleue et le sel ainsi obtenu difficilement soluble. Si l'on ajoute à cette solution quelques gouttes d'eau oxygénée, la

coloration vire au brun et le sel déposé se dissout également en brun dans l'eau. Le dérivé éthylénique se dissout par contre en vert dans une solution alcoolique bouillante de potasse ou de soude caustique. Il est également réduit par la phénylhydrazine à froid. Sa cuve d'hydrosulfite est verte. Dans cette cuve, le coton se teint en vert, coloration qui vire au bleu au contact de l'air. Après un certain temps, plus rapidement par l'emploi d'agents oxydants, la teinte bleue vire au brun. Le colorant possède une grande affinité pour la fibre végétale. Ainsi, il peut arriver que si la préparation du colorant n'a pas été bien conduite, il se forme une certaine quantité de dérivé glycolique (n<sup>o</sup> 19). La cuve d'hydrosulfite est alors bleue au lieu de verte. Si l'on introduit dans cette cuve une quantité suffisante de coton, celui-ci se colore en vert, tandis que le liquide vire au violet, couleur de la cuve du dérivé glycolique qui n'a pas de propriétés tinctoriales.

Les oxydants transforment le colorant en acide 2-oxy-anthraquinone-1-carbonique (voir n<sup>o</sup> 22).

I. 0,2192 gr. subst. ont donné 0,6025 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0689 gr. H<sub>2</sub>O

II. 0,1736 gr. subst. ont donné 0,4881 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0562 gr. H<sub>2</sub>O

$C_{30}H_{16}O_8$	Calculé C 76,27	H 3,39%
Trouvé „	76,73; 76,29	„ 3,51; 3,53%

*Dérivé dibenzoylé.* — On le prépare en traitant par le chlorure de benzoyle une suspension du colorant comme il a été indiqué sous n<sup>o</sup> 18. On peut le cristalliser avec de grandes pertes dans le nitrobenzène, qui prend une coloration violette. L'acide sulfurique concentré le dissout en vert sombre. Séché à l'air il garde 3 mol. d'eau. Si l'on essaie de le sécher à 125<sup>o</sup>, il se modifie et ne donne plus de résultats satisfaisants à l'analyse.

0,1396 gr. subst. ont donné 0,3792 gr. CO<sub>2</sub> et 0,9549 gr. H<sub>2</sub>O

$C_{44}H_{24}O_8 + 3 H_2O$	Calculé C 71,9	H 4,08%
Trouvé „	71,4	„ 4,80%

## 22. Acide 2-oxy-anthraquinone-1-carbonique. (Table II, formule IV.)

Cet acide se trouve comme produit secondaire dans la préparation du colorant éthylénique. Si dans la première méthode indiquée pour la préparation du colorant, on continue pendant une journée à faire passer le courant d'oxygène dans la solution alcaline bouillante, on voit peu à peu le sel de sodium du colorant qui était précipité se redissoudre et l'on a, à la fin de l'opération, une solution rouge. Les acides minéraux précipitent de cette solution le nouveau produit. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante et très soluble dans les dissolvants organiques. On le cristallise de préférence dans l'acide acétique de 30%.

L'acide 2-oxy-anthraquinone-1-carbonique forme des cristaux jaune rougeâtre fondant à 237<sup>o</sup> avec perte d'anhydride carbonique. A cette température il se forme de la 2-oxy-anthraquinone qui sublime. Il

se dissout en jaune rouge dans les alcalis et les carbonates alcalins et en brun dans l'hydrosulfite.

0,1854 gr. subst. ont donné 0,4674 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0507 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C	67,16	H	2,98%
	Trouvé „	67,21	„	3,06%

Comme preuve de constitution nous avons préparé d'après *Schaarschmidt*<sup>1)</sup> l'amide de l'acide 2-amino-antraquinone-1-carbonique. En ajoutant à la solution de ce produit dans l'acide sulfurique concentré du sulfate de nitrosyle et chauffant cette solution un quart d'heure à 90° on obtient un acide identique au nôtre. Par ce fait, il est prouvé que le groupe carboxylique est en position 1 et que l'attaque des combinaisons méthylols se fait également en position 1 dans la 2-oxy-antraquinone.

*Remarque.* — Si l'on oxyde le colorant éthylénique de la même façon, mais après qu'il a été isolé, la marche de la réaction est la même, mais elle est beaucoup plus lente, probablement parce que le produit n'est pas sous une forme si fine. Le permanganate de potassium conduit au même résultat, mais l'oxydation est trop violente. Il en est de même de l'eau oxygénée à chaud.

### 23. 1-Aminométhyl-2-oxy-antraquinone. (Table II, formule VI.)

Nous avons indiqué sous n° 17 que cette amine ne pouvait être préparée directement par saponification de son dérivé trichloracétylé. On peut, par contre, l'isoler sous forme de produits d'addition de la façon suivante.

On dissout 2 gr. d'acide N-(2-oxy-1-antraquinonylméthyl)-phtalimidique (n° 3) dans une très petite quantité de solution de soude caustique à 10% en chauffant à 85° environ. Par refroidissement se déposent de beaux cristaux rouges que l'on essore et lave avec de la soude caustique à 10%. Les cristaux, encore humides, sont suspendus dans une grande quantité d'alcool méthylique auquel on a ajouté 2% environ d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe à l'ébullition. Les cristaux rouges se transforment en une poudre cristalline jaune. On essore à chaud et on lave avec de l'alcool méthylique bouillant. Le produit ne peut être cristallisé. Il a donné à l'analyse les résultats suivants.

0,2632 gr. subst. ont donné 0,6362 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0890 gr. H<sub>2</sub>O

0,1708 gr. subst. ont donné 5,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 706 mm.)

C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> N	Calculé C	65,87	H	4,05	N	3,34%
	Trouvé „	65,95	„	3,78	„	3,35%

Ces résultats font supposer la présence d'un produit d'addition d'une mol. de l'amine cherchée avec une mol. d'acide phtalique. Cette supposition est appuyée par les faits suivants:

Si l'on chauffe le produit, de préférence dans le vide, on voit bientôt sublimer de l'anhydride phtalique. L'amine se transforme en un produit dimoléculaire qui sera décrit plus bas.

On peut facilement remplacer l'acide phtalique par l'acide acétique de la façon suivante: On chauffe le produit d'addition de l'acide phta-

<sup>1)</sup> A. 405, 116 (1924).

lique avec de l'acide acétique glacial. On voit vers 100° le produit jaune entrer subitement en solution, on coule alors la solution brune dans de l'eau. Comme il n'y a pas en général de précipitation, on agite cette solution aqueuse avec du chloroforme. Celui-ci enlevant à l'eau une grande partie de l'acide acétique, le produit de réaction se dépose dans l'eau sous forme d'une émulsion rouge. On sépare la couche de chloroforme, on filtre la solution aqueuse et on sèche dans le vide.

0,0910 gr. subst. ont donné 0,2180 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0434 gr. H<sub>2</sub>O

0,1033 gr. subst. ont donné 4,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 705 mm.)

C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 65,17	H 4,79	N 4,47%
	Trouvé „ 65,38	„ 5,33	„ 4,52%

La preuve que le groupement aminogène est à l'état libre dans ces produits d'addition peut être donnée de la façon suivante: On dissout 1 gr. du produit d'addition de l'amine avec l'acide phtalique dans 100 cm<sup>3</sup> de pyridine et l'on ajoute en refroidissant avec de la glace 10 cm<sup>3</sup> de chlorure de benzoyle. On coule dans l'eau, acidule avec de l'acide chlorhydrique, filtre, sèche le résidu dans le vide et enlève l'acide benzoïque en excès par lavage à l'éther. Le résidu est cristallisé dans beaucoup d'alcool. Il forme des aiguilles jaune pâle fondant à 196°. Le groupe aminogène et le groupe hydroxylique ont été benzoylés. On est en présence de la 1-benzoyl-aminométhyl-2-benzoyl-oxy-anthraquinone.

0,1688 gr. subst. ont donné 5,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 698 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N Calculé N 3,0 Trouvé 3,24%

La preuve de constitution est donnée par le fait que si on benzoyle en solution de pyridine le groupe hydroxylique de la 1-benzoyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone (n° 2) on obtient identiquement le même produit.

#### 24. 1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sym. (Table II, formule VII.)

On chauffe pendant 4 heures en tube scellé à 170° une suspension de 2 gr. du produit d'addition de la 1-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone et de l'acide phtalique dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 90%. Il se dépose un produit cristallin bleu à reflets bronzés. On essore et on lave avec de l'acide acétique chaud. On obtient le même résultat si l'on chauffe le produit originel avec de l'eau à 160—180° ou si l'on chauffe dans le vide le produit sec à cette même température. Dans ce cas on remarque la sublimation de l'anhydride phtalique. Cependant ces deux dernières méthodes donnent un produit moins pur.

Le nouveau produit, fraîchement préparé, se dissout en vert foncé dans l'acide sulfurique concentré. Par addition de quelques gouttes de sulfate de nitrosyle à cette solution, la couleur devient immédiatement bleue. Le produit fraîchement préparé se dissout faiblement dans la pyridine qu'il colore en bleu; il se dissout également dans les alcalis caustiques avec coloration bleue. Sa cuve d'hydrosulfite est verte, quelquefois bleue, par le fait de la présence du dérivé glycolique (n° 19) qui se forme en petite quantité par l'effet de l'alcali. Si l'on chauffe le produit fraîchement préparé avec du nitrobenzène, celui-ci se colore d'abord faiblement en vert, puis à l'ébullition la coloration vire au rouge

et dans la solution filtrée se dépose un produit exempt d'azote qui a été reconnu pour être le 1,1'-(2,2'-dioxo-dianthraquinonyl)-éthylène (n<sup>o</sup> 21).

Les propriétés du produit deviennent toutes différentes, si on le laisse quelques semaines à l'air. Il se dissout directement en bleu dans l'acide sulfurique concentré, ne se dissout que faiblement dans les alcalis avec coloration bleue ou brunâtre, de même dans la pyridine, il est insoluble et reste inchangé par cuisson dans le nitrobenzène. Réduit à froid par la phénylhydrazine, il reprend les propriétés du produit fraîchement préparé.

Analyse du produit fraîchement préparé:

0,1203 gr. subst.	ont donné	0,3143 gr. CO <sub>2</sub>	et	0,0461 gr. H <sub>2</sub> O
0,1165 gr. subst.	ont donné	6,0 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 708 mm.)	
C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Calculé	C 71,41	H 3,96	N 5,55%
C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Calculé	„ 71,14	„ 4,34	„ 5,53%
	Trouvé	„ 71,27	„ 4,29	„ 5,45%

Les propriétés du produit se dissolvant en vert dans l'acide sulfurique concentré nous font préférer la formule C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.

*Benzoylation.* — Si l'on benzoyle le produit fraîchement préparé en suspension pyridinique, comme il a été indiqué sous n<sup>o</sup> 18, on obtient un dérivé qui contient deux groupes benzoyliques par noyau anthraquinonique. Ce produit se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré et peut être cristallisé dans le nitrobenzène qui le dissout avec une belle couleur violette (solubilité 2 gr. dans 100 cm<sup>3</sup> à l'ébullition). C'est le plus stable des produits de ce genre que nous ayons obtenus. Il a même été possible d'exécuter un essai d'ébullioscopie dans le nitrobenzène.

0,1206 gr. subst.	ont donné	3,4 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(16°, 707 mm.)
0,1668 gr. subst.	19 cm <sup>3</sup> de nitrobenzène,	élévation du point d'ébullition	0,03°
C <sub>58</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	Calculé	N 3,04%	poids mol. 920.
	Trouvé	„ 3,03%	„ „ 895.

Le produit oxydé, c'est-à-dire se dissolvant en bleu dans l'acide sulfurique concentré ne se benzoyle pas dans ces conditions.

## 25. 1-Oxy-2-méthyl-4,10-(N)-isopyrrol-anthrone. (Table III, formule II.)

On chauffe pendant trois heures au réfrigérant ascendant, dans un courant d'hydrogène, une solution de 2 gr. de 1-oxy-2-méthyl-4-(trichloracétyl-aminométhyl)anthraquinone (n<sup>o</sup> 7) dans 100 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 10%. Après refroidissement on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave le résidu avec de l'alcool et de l'éther. On cristallise le produit dans le nitrobenzène, qui le dissout en se colorant en vert. Cet isopyrrol-anthrone montre plus de stabilité que le dérivé similaire de la 2-oxy-anthraquinone. Il se dissout en brun dans l'acide sulfurique concentré, en bleu dans les alcalis et en rouge dans



une solution alcaline d'hydrosulfite. Les oxydants le transforment en dérivé éthylénique (n<sup>o</sup> 26).

0,1075 gr. subst. ont donné 0,3024 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0415 gr. H<sub>2</sub>O

0,1069 gr. subst. ont donné 5,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 703 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N    Calculé C 76,78    H 4,18    N 5,62%

                  Trouvé „ 76,74    „ 4,32    „ 5,35%

26. *4,4'-(1,1'-Dioxy-2,2'-diméthyl-dianthraquinonyl)-éthylène sym.*  
(Table III, formule III.)

On chauffe pendant 4 heures au réfrigérant ascendant dans un courant d'oxygène une solution de 1 gr. de 4-trichloracétyl-amino-méthyl-1-oxy-2-méthylantraquinone (n<sup>o</sup> 7) dans 50 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 10%. Le sel de sodium du produit de réaction se dépose pendant l'opération. On l'essore, on le cuit avec de l'acide chlorhydrique et on purifie en lavant avec de l'alcool et de l'acide acétique. On le cristallise dans le nitrobenzène qui le dissout très peu en prenant une coloration brun rouge.

Le nouveau dérivé éthylénique forme des aiguilles bronzées qui se dissolvent en bleu dans l'acide sulfurique concentré. Le sel de sodium est bleu et très difficilement soluble. L'hydrosulfite donne une coloration verte, mais le sel vert ainsi obtenu est assez insoluble, aussi le produit se prête peu à la teinture.

0,1434 gr. subst. ont donné 0,4040 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0556 gr. H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>    Calculé C 76,80    H 4,00%

                  Trouvé „ 76,85    „ 4,33%

27. *1-Oxy-2-méthyl-4-aminométhyl-anthraquinone.* (Table III, form. VI.)

Ce produit a pu être isolé dans la forme de son produit d'addition avec l'acide phtalique. On chauffe une solution de 2 gr. de 4-phtaloyl-aminométhyl-1-oxy-2-méthylantraquinone (n<sup>o</sup> 8) dans 50 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 10% jusqu'à 90°. On ajoute un peu de sel et on refroidit. Après avoir essoré le sel de sodium rouge qui s'est déposé, on le redissout dans peu d'eau et on acidule cette solution avec de l'acide chlorhydrique; il se précipite un produit jaune verdâtre que l'on essore et lave soigneusement. On peut le cristalliser dans l'alcool méthylique, à condition qu'il n'y ait plus trace d'acide minéral. Le produit d'addition de l'amine et de l'acide phtalique ainsi obtenu a des propriétés analogues à celles du produit décrit sous n<sup>o</sup> 23. Il est soluble en brun jaunâtre dans l'acide sulfurique concentré, en rouge dans les alcalis et en brun dans l'hydrosulfite alcalin. Si on le chauffe, il perd de l'anhydride phtalique.

0,1784 gr. subst. ont donné 5,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 692 mm.)

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N    Calculé N 3,35    Trouvé 3,27%

28. 4,4'-(1,1'-Dioxy-2,2'-méthyl-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sym.  
(Table III, formule VII.)

On chauffe 1 gr. du produit d'addition décrit sous n° 27 en tube scellé avec 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 90% pendant 4 heures à 170°. On essore et on lave avec de l'acide acétique bouillant. Le produit bleu aux reflets bronzés que l'on obtient, se dissout, fraîchement préparé, en vert dans l'acide sulfurique concentré et en bleu si on l'a laissé à l'air quelques semaines.

0,1293 gr. subst. ont donné 6,7 cm<sup>3</sup> N (16°, 694 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,26%

Trouvé „ 5,48%

29. Essai de préparation de l'acide 1-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone-3-carbonique.

Si l'on chauffe dans une solution de soude caustique à 10% de l'acide 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone-3-carbonique (n° 11) dans un courant d'hydrogène, la solution prend une coloration rouge cerise. Si l'on acidule avec de l'acide acétique, il précipite un produit rouge brun que l'on sépare par filtration. Ce produit se dissout en grande partie dans le carbonate de sodium avec une coloration rappelant celle de la fluorescéine. En solution acide il teint la laine en rouge brunâtre, coloration qui passe au brun par traitement au bichromate de potassium. Ce produit qui est sans doute l'acide cherché ou le dérivé isopyrrol-anthrannique correspondant est très peu stable. Séché dans le vide il perd rapidement son azote comme le prouvent les analyses exécutées à quelques jours de distance.

0,1642 gr. subst. ont donné 4,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 712 mm.)

0,1533 gr. subst. ont donné 2,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 708 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N Calculé N 4,71%

Trouvé „ 2,79; 1,62%

Le produit qui se forme dans cette décomposition est le suivant:

30. Anhydride du 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dicarboxyl-dianthraquinonyl)-glycol sym. (Table IV, formule III.)

La décomposition indiquée ci-dessus peut être activée si l'on fait bouillir le produit aminé dans de l'acide acétique glacial. Le nouveau produit se présente sous forme d'une poudre noirâtre, insoluble dans les dissolvants organiques. Il se dissout en brun sale dans l'acide sulfurique concentré et en bleu violacé dans les alcalis. Sa cuve d'hydro-sulfite est violette. Il n'a pas de propriétés tinctorielles. Ces propriétés indiquent la présence d'un dérivé glycolique, quoique l'analyse indique un atome d'oxygène en moins que ne le demande la théorie. Nous penchons pour la formule d'un anhydride glycolique pour des raisons d'analogie et parce que toute autre formule ne saurait s'expliquer. La présence des groupes carboxyliques peut modifier les propriétés de la chaîne

des deux atomes de carbone. Dans une publication postérieure nous montrerons que des substituants dans les noyaux anthraquinoniques peuvent avoir une grande influence sur cette chaîne.

0,1302 gr. subst. ont donné 0,3170 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0378 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> O <sub>11</sub>	Calculé C 66,66	H 2,77%
	Trouvé „ 66,42	„ 3,24%

31. 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dicarboxyl-dianthraquinonyl-éthylène sym.

(Table IV, formule IV.)

On dissout dans 50 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique à 10% 2 gr. de l'acide 1-trichloracétyl-aminométhyl-2-oxy-anthraquinone-3-carbonique (n<sup>o</sup> 11) et l'on chauffe jusqu'à 70°. On refroidit rapidement et on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite lentement 0,5 gr. de nitrite de sodium, on chauffe à l'ébullition, on filtre et on lave à l'eau chaude. Le contenu du filtre est repris par une solution tiède de carbonate de sodium à 10%, dans laquelle le produit de réaction forme un sel insoluble. On sépare le liquide par filtration et l'on reprend le contenu du filtre par de l'eau bouillante. De la solution bleue on précipite par addition d'acide minéral le produit de réaction. L'acide obtenu est lavé à l'eau, l'alcool et l'éther et séché dans le vide. Le dérivé éthylénique ainsi préparé forme une poudre noirâtre insoluble dans les dissolvants organiques. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleue, dans les alcalis bleu violacé. Sa cuve d'hydrosulfite est verte et teint faiblement le coton en bleu. L'acide ainsi obtenu contient deux molécules d'eau.

0,1463 gr. subst. ont donné 0,3481 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0430 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Calculé C 64,46	H 3,35%
	Trouvé „ 64,91	„ 3,28%

Desséché à 150° il perd son eau de cristallisation:

0,1596 gr. subst. ont donné 0,4030 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0497 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub>	Calculé C 68,60	H 2,86%
	Trouvé „ 68,88	„ 3,48%

Le chiffre un peu élevé pour l'eau, s'explique par le fait que le produit est excessivement hygroscopique. Si l'on n'exécute pas la pesée très rapidement on n'arrive pas à la constance de poids. Le produit laissé une demi-heure à l'air a repris les 2 mol. d'eau.

32. Acide 2-oxy-anthraquinone-1,3-dicarbonique. (Table IV, formule V.)

Cet acide se trouve comme produit secondaire dans la préparation précédente. On peut aussi l'obtenir en oxydant par le permanganate de potassium ou l'eau oxygénée en solution alcaline le 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dicarboxyl)-dianthraquinonyl-éthylène (n<sup>o</sup> 31). Cet acide forme une poudre jaune assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et les dissolvants organiques. On le cristallise de préférence dans l'acide chlorhydrique dilué. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune, les alcalis en rouge. Il se décompose vers 250°.

0,1282 gr. subst. ont donné 0,2904 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0294 gr. H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Calculé C 61,53	H 2,56%
	Trouvé „ 61,79	„ 2,56%

33. *Sel chlorhydrique du 1,1'-(2,2', 3,3'-tétraoxy-4,4'-bis(aminométhyl)-dianthraquinonyl)α-oxy-β-aminoéthane.* (Table IV, formule VII.)

On chauffe une solution de 2 gr. du produit de condensation de l'hystazarine avec la méthylol-trichloracétamide (n° 13) dans 50 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique à 10% pendant 2—3 minutes à 60°. On refroidit rapidement la solution qui sent légèrement le chloroforme et l'ammoniac. Par addition d'un fort excès d'acide chlorhydrique concentré se précipite un produit noirâtre que l'on essore fortement. On reprend le précipité dans de l'eau bouillante, on filtre de quelques impuretés et on sature la solution verte refroidie par de l'acide chlorhydrique gazeux. Le sel chlorhydrique qui se précipite est séparé de la solution et séché dans le vide. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est violette. Les alcalis le transforment dans le sel alcalin de la base correspondante avec une coloration bleu foncé. Sa cuve d'hydrosulfite est violette. Les essais faits pour obtenir un colorant ou un dérivé glycolique en partant de ce produit ont échoué.

Pour l'analyse le produit a été séché dans le vide sur de la potasse caustique.

0,1492 gr. subst. ont donné 0,3160 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0621 gr. H<sub>2</sub>O

0,1388 gr. subst. ont donné 8,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 708 mm.)

0,1325 gr. subst. ont donné 0,0565 gr. AgCl

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> Calculé C 57,48 H 4,04 N 6,28 Cl 10,62%

Trouvé ,, 57,78 ,, 4,65 ,, 6,34 ,, 10,55%

Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg, Suisse.

**Recherches sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux<sup>1)</sup>**

par **E. Briner, G. H. Lunge et A. van der Wijk.**

(18. X. 28.)

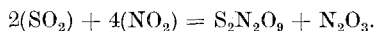
Les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux n'ont été jusqu'à présent qu'imparfaitement étudiées, bien que ces deux corps soient parmi les plus communs de la chimie minérale. En ce qui concerne le peroxyde d'azote notamment, on sait qu'actuellement il est obtenu industriellement en très grandes quantités comme produit intermédiaire de la fabrication de l'acide nitrique, soit par le procédé à l'arc, soit par le procédé de l'oxydation de l'ammoniac.

Comme recherches antérieures sur le sujet traité ici, nous citerons tout d'abord celles, déjà anciennes, dues à *La Provostaye*<sup>2)</sup>. *La Provostaye*

<sup>1)</sup> Certains résultats de ces recherches ont déjà fait l'objet de communications à la Société de Physique et d'Hist. nat. de Genève; voir *Comptes Rendus* de cette Société; t. **43**, p. 167 (1926) et t. **44**, p. 182 (1927).

<sup>2)</sup> *Ann. chim. physique*, [2] **73**, 372 (1840).

indique que l'anhydride sulfureux et le peroxyde d'azote (à cette époque désigné du nom d'acide hypoazotique), mis en présence à l'état sec et à la pression ordinaire, ne réagissent pas. C'est pourquoi cet auteur fut amené à faire réagir ces deux corps à l'état liquide, c'est-à-dire sous pression de leur tension de vapeur. Il se forme alors peu à peu un corps blanc, surmonté d'un liquide vert. En même temps la pression augmente considérablement dans le tube. Quelques-uns des tubes remplis par *La Provostaye* ont même éclaté. Cet auteur attribue la forte pression produite à la formation de  $N_2O_3$  (corps appelé à cette époque acide azoteux). Quant au corps solide blanc, les analyses qu'il a effectuées l'ont conduit à lui attribuer la composition  $S_2N_2O_6$ , d'où résulte pour la réaction l'équation :



On verra, par les essais relatés plus loins, que cette équation doit être modifiée pour correspondre à la réalité.

Dans un des nombreux articles que le Professeur *Lunge* et son collaborateur *Berl* ont consacré à la théorie de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, nous trouvons<sup>1)</sup> quelques brèves indications sur les résultats d'un essai de réaction entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux à basse température. *Lunge* et *Berl* ont enregistré dans ces conditions la formation d'un corps blanc qui, dissous dans l'acide sulfurique, donne une solution capable de réduire le permanganate, réaction qui permet aux auteurs de conclure à la formation de sulfate de nitrosyle.

Un autre travail, beaucoup plus récent est dû à *W. Manchot*, *J. König* et *S. Reinliiger*<sup>2)</sup>. Ces expérimentateurs ont étudié la réaction de l'anhydride sulfurique sur l'oxyde d'azote et obtenu un corps de formule brute  $S_2O_7N$ . Selon eux, ce même corps se forme aussi par la réaction à chaud (au-dessus de  $160^0$ ) de l'anhydride sulfureux sur le peroxyde d'azote, tandis que, toujours d'après ces auteurs, ces deux derniers composés, à la température ordinaire, n'entreraient pas en combinaison pour donner un produit de réaction solide. Sur ce dernier point, notre étude a démontré, ainsi qu'on le lira plus loin, qu'en attendant suffisamment longtemps, le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux finissent par réagir déjà à la température ordinaire.

Dans cette revue, nous laisserons de côté les autres composés renferment le soufre, l'azote et l'oxygène obtenus par des voies différentes<sup>3)</sup>. Nous ne parlerons pas non plus des divers acides nitrosulfoniques dont l'existence a été envisagée par *Lunge* et ses élèves, d'une part, et par *Raschig*, d'autre part pour interpréter le mécanisme des réactions dans

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **19**, 890 (1906).

<sup>2)</sup> B. **59**, 2672 (1926).

<sup>3)</sup> Tel notamment l'anhydride mixte  $SO_3-N_2O_5$ , préparé par *A. Pictet* et *Karl*, Arch. Gen. [4] **26**, 437 (1907).

les chambres de plomb; car si, dans les chambres de plomb, le gaz sulfureux se trouve bien en présence du peroxyde d'azote, il est aussi en présence de la vapeur d'eau, laquelle modifie complètement la nature des réactions entre ces deux corps.

En définitive, aucune étude méthodique du système réactionnel *peroxyde d'azote — anhydride sulfureux* n'a été faite depuis les recherches de *La Provostaye*, et celles-ci ont été effectuées en 1840 avec les moyens d'investigation relativement restreints dont on disposait à ce moment.

Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de ce système en nous servant de la technique moderne mise en œuvre pour les manipulations des gaz liquéfiés et corrosifs. On trouvera dans les pages suivantes la description resumée<sup>1)</sup> des méthodes expérimentales que nous avons utilisées, ainsi que l'exposé des résultats obtenus.

## I. RÉACTION DU PEROXYDE D'AZOTE AVEC L'ANHYDRIDE SULFUREUX EN PHASE LIQUIDE.

*Préparation des corps réagissants.* L'anhydride sulfureux préparé par la réaction de l'acide sulfurique sur le bisulfite de sodium a été purifié par distillation fractionnée dans un appareil approprié. Le produit obtenu, très pur et parfaitement sec, est conservé dans une ampoule qui reste immergée dans un récipient *Dewar* rempli avec de la gelée carbonique. Le robinet de l'ampoule est lubrifié avec une graisse à base de caoutchouc; il est pourvu d'une pince de serrage.

Pour la préparation du peroxyde d'azote, nous avons à notre disposition une quantité de peroxyde d'azote industriel<sup>2)</sup> contenant de l'eau saturée d'acide nitrique. La purification de ce corps présente certaines difficultés; le peroxyde d'azote attaque en effet toutes les graisses, de sorte qu'il est impossible d'opérer dans un appareil parfaitement étanche. Nous avons cependant réussi à obtenir, en partant du peroxyde industriel, un peroxyde parfaitement pur et sec en nous servant d'un appareil à distillation continue établi par *J. Lugrin*<sup>3)</sup>. Le produit pur et sec est conservé à l'état liquide dans des ampoules spéciales placées dans une glacière.

Dans quelques cas nous avons conservé pendant plusieurs mois du peroxyde d'azote et de l'anhydride sulfureux liquides dans des ampoules renfermant du pentoxyde de phosphore, afin d'obtenir une dessiccation pratiquement complète. Nous n'avons pas observé d'action spéciale de cette dessiccation énergique sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux.

*Mise en présence de l'anhydride sulfureux et du peroxyde d'azote, tous deux à l'état liquide.*

Dans ce but, les deux corps sont distillés dans le tube laboratoire (A) à l'aide de l'appareil représenté schématiquement par la figure (1). Le tube laboratoire consiste en une ampoule cylindrique en verre, reliée par un tube capillaire à un manomètre à air comprimé, contenant de l'acide sulfurique. Pendant le remplissage, l'acide sulfurique du manomètre est immobilisé en le congelant dans le coude inférieur du tube manométrique. Ce dispositif est soudé à l'appareil de remplissage, qui comprend l'ampoule à anhydride sulfureux liquide (C. fig. 1) et l'ampoule à peroxyde. Lors du remplissage, ces deux gaz circulent encore une fois dans des tubes à pentoxyde de phosphore. En outre, le peroxyde passe dans un tube à chicane, qui doit arrêter les fragments de graisse décomposée, provenant du robinet de l'ampoule à peroxyde.

<sup>1)</sup> Pour plus de détails, voir *G. H. Lunge*, Thèse, Genève, 1928.

<sup>2)</sup> Ce produit nous a été obligeamment fourni par la Société „L'Azote Français“, qui le prépare par le procédé à l'arc dans son usine de la Roche-de-Rame.

<sup>3)</sup> Pour la description de l'appareil, voir *J. Lugrin*, Thèse, Genève, 1928.

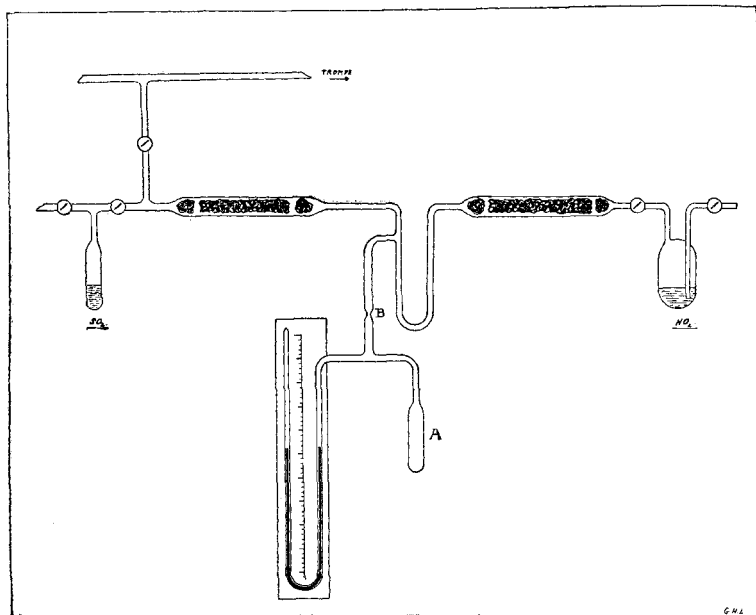


Fig. 1.

L'opération commence par l'évacuation du système à travers la canalisation de la trompe. L'ampoule (A) est ensuite refroidie par le mélange carbonique, et le peroxyde est distillé dans cette ampoule jusqu'à une certaine hauteur. On ferme le robinet de l'ampoule à peroxyde et le refroidit de nouveau dans la glace. Puis on aspire le peroxyde gazeux qui se trouve dans la canalisation. On opère de la même façon avec l'anhydride sulfureux qui vient par conséquent se condenser au-dessous du peroxyde dans l'ampoule (A). La hauteur du liquide permet d'estimer la quantité d'anhydride sulfureux introduit dans le système. Il est nécessaire d'introduire une petite quantité d'air dans l'ampoule laboratoire, afin d'éviter au moment de la fermeture, l'écrasement du verre par la pression atmosphérique, ce qui entraîne inévitablement la rupture de l'appareil. Cet air est admis à travers les tubes à peroxyde, après quoi, on détache le tube laboratoire de l'appareil à distillation, en fermant le tube (B) au chalumeau.

*Observations faites lors de la réaction.*

On retire le système (A) du bain réfrigérant et on suit la réaction au manomètre, en laissant l'ampoule revenir à la température ordinaire; après que l'équilibre thermique a été atteint, on constate que la pression continue à s'accroître progressivement. Cet accroissement est lent tant que la pression reste au-dessous d'environ 4 atmosphères. A partir de ce moment, la courbe de la pression en fonction de la durée change de direction, et la plus grande partie de la réaction semble s'accomplir dans un temps relativement court, accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. La pression s'élève rapidement à des valeurs très élevées qui atteignent l'ordre de 100 atmosphères, lorsque l'ampoule (A) est suffisamment remplie; aussi est-il indispensable de prendre les pré-

cautions habituelles contre les explosions; celles-ci se sont d'ailleurs produites assez fréquemment au début du travail. La position des courbes de pression varie avec le degré de remplissage et la proportion des constituants, mais l'allure générale est conservée dans tous les cas (fig. 2).

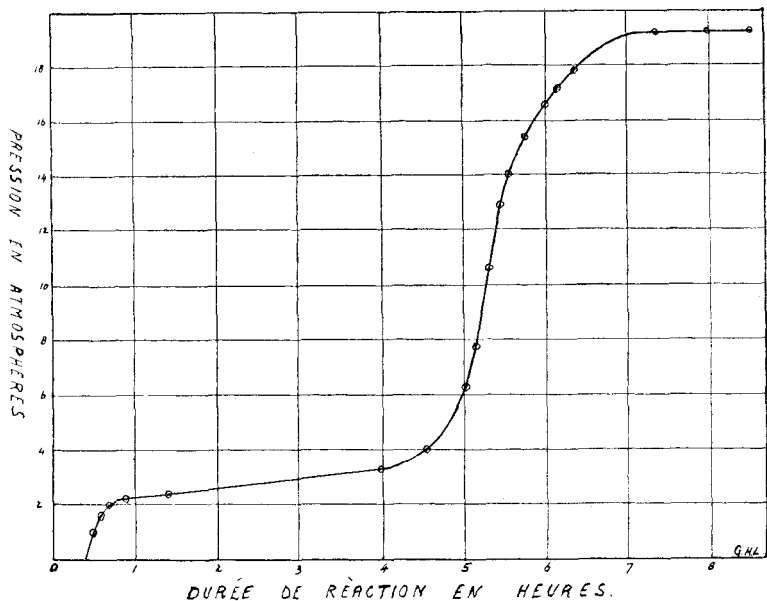


Fig. 2.

En même temps que la pression s'élève, on voit apparaître dans l'ampoule (A) des cristaux blancs, tandis que le liquide, rouge-brun au début, vire au vert et, si on a pris un excès d'anhydride sulfureux, se décolore finalement.

Lorsqu'on prend deux volumes d'anhydride sulfureux liquide et un volume de peroxyde liquide, on obtient à la fin uniquement une masse cristalline, parfaitement blanche.

#### *Analyse des produits de la réaction <sup>1)</sup>*

*Analyse du corps solide.* L'ampoule contenant les cristaux est plongée dans l'air liquide pour réduire la pression en dessous d'une atmosphère. On peut alors la disjoindre et on la place immédiatement dans un dessiccateur dans lequel on fait le vide et contenant du pentoxyde. Les cristaux forment dans l'ampoule une masse solide dure et blanche, que l'on ne peut extraire qu'en brisant l'ampoule. Cette masse est broyée rapidement dans un mortier d'agate et conservée à l'abri de l'humidité.

Le soufre est dosé gravimétriquement par précipitation sous forme de sulfate de baryum. La teneur en azote a été établie soit au moyen du nitromètre de *Lunge*,

<sup>1)</sup> M. André Mirimanoff, 1<sup>er</sup> Assistant, a bien voulu nous prêter son concours pour l'exécution de plusieurs des analyses dont il est question ici; nous l'en remercions très vivement.



soit en se servant de la méthode dite du „nitron“. Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau ci-dessous :

N <sup>o</sup>	% S trouvé	% N trouvé	% O par diff.	Composition moyenne		
				% en poids	rapp. mol.	en mol. gr.
1	27,3	11,9 <sup>o</sup>	60,8	S = 27,2	: 32 = 0,85	1,00
2	27,0	11,8 <sub>6</sub>	61,1	N = 11,8 <sub>8</sub>	: 14 = 0,84	1,00
3	27,5	11,8 <sub>3</sub>	61,1	O = 60,9	: 16 = 3,80	4,47
4	27,3	11,9 <sub>6</sub>	60,7	Total: 100,—		

De ces résultats découle pour le corps solide la formule brute  $S_2N_2O_9$ <sup>1)</sup>.

*Détermination de l'acidité totale.* Nous entendons par là l'acidité telle qu'on l'obtiendrait si l'on pouvait dissoudre le corps solide dans l'eau sans perdre de gaz nitreux. Pour éviter cette perte, nous avons opéré la détermination soit avec une solution des cristaux dans une quantité connue d'acide sulfurique absolu, soit dans une dissolution aqueuse faite en flacon fermé en présence d'eau oxygénée, ce qui a pour effet de retenir les gaz nitreux sous forme d'acide nitrique. Ces deux méthodes comportent des causes d'erreur qui rendent impossible une analyse rigoureusement exacte.

Si nous admettons comme moyenne des expériences les plus concordantes qu'une normalité acide correspond à 40,9 grammes du corps, la molécule-gramme  $S_2N_2O_9$  (236) équivaudrait à 5,8 normalités. Or, d'après l'analyse, la molécule contient 2 atomes de soufre et 2 atomes d'azote, c'est-à-dire 6 normalités si l'on attribue 2 normalités à chaque atome de soufre et une normalité à chaque atome d'azote. Etant donné les difficultés de l'analyse, la concordance peut être considérée comme suffisante.

*Détermination de l'acidité nitreuse.* Ainsi que nous l'avons constaté, le contact de la substance avec l'eau provoque le dégagement de gaz nitreux. Il était donc à prévoir qu'une solution des cristaux dans l'acide sulfurique réagirait avec le permanganate de potassium.

Nous avons trouvé ainsi qu'une molécule-gramme du corps (236 gr.) réagit avec 1,85 atome-grammes d'oxygène. Lorsqu'on dissout le corps dans l'eau, on obtient avec du chlorure de baryum la réaction de l'ion sulfurique; l'ion sulfureux n'est pas présent, ce qui est tout à fait naturel puisqu'il y a solution des composés oxygénés de l'azote. L'oxygène du permanganate ne peut donc servir qu'à oxyder l'acide nitreux en acide nitrique. On doit donc trouver pour chaque atome d'azote un atome d'oxygène fixé, soit 2 pour la molécule-gramme  $S_2O_9N_2$ . En raison des pertes inévitables, en gaz nitreux, la correspondance avec le chiffre expérimental 1,85 peut être considérée comme suffisante.

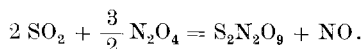
*Analyse du gaz dégagé dans la réaction; essais qualitatifs.* Il a été reconnu que le gaz est condensé complètement à la température de l'air liquide. Mais à la température de  $-140^\circ C$ , réalisée dans un bain de chlorure d'éthyle en fusion, le produit condensé se vaporise en un gaz incolore. Ce gaz ne donne aucune réaction avec le pyrogallol, mais

<sup>1)</sup> Les méthodes d'analyses utilisées par *La Provostaye*, quoique moins exactes, avaient conduit cet expérimentateur à une formule semblable.

en le mettant en présence de l'oxygène, il donne lieu à la formation des vapeurs brunes du peroxyde d'azote. C'est donc de l'oxyde d'azote, dont le point d'ébullition est effectivement plus bas ( $-154^{\circ}$ ) que la température de fusion du chlorure d'éthyle. D'autre part, il ne peut s'être formé du protoxyde d'azote parce que ce dernier corps, dont le point d'ébullition est à  $-90^{\circ}$ , serait condensé à la température de  $-140^{\circ}$ . D'ailleurs, après le dégagement de l'oxyde d'azote, il ne se produit pas de nouveau dégagement de gaz lorsqu'on élève la température jusqu'à celle de la neige carbonique ( $-80^{\circ}$ ).

L'unique produit gazeux qui résulte de la réaction de l'anhydride sulfureux sur le peroxyde d'azote est donc l'oxyde d'azote.

*Essais quantitatifs.* Nous avons mesuré, à l'aide d'un dispositif approprié, le volume d'oxyde d'azote dégagé lors de la formation d'une quantité déterminée de produit solide. Ce volume représente assez exactement en poids l'oxyde d'azote libéré selon la réaction :



Cette équation exprime donc bien globalement le phénomène chimique. La réduction du peroxyde d'azote va jusqu'au stade NO et ne s'arrête pas à la formation de  $\text{N}_2\text{O}_3$ , comme le supposait *La Provostaye*.

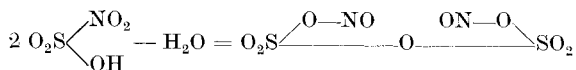
*Constitution du composé solide telle qu'elle résulte de analyses.*

Par l'analyse élémentaire (dosage du soufre et de l'azote) nous avons trouvé la formule brute  $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ . Une molécule-gramme de cette substance réagit avec 6 molécules-grammes de soude caustique. D'autre part, l'oxydation par le permanganate comporte la fixation de 2 atome-grammes d'oxygène par molécule-gramme de  $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ . On en a conclu que les 2 azotes étaient contenus dans le corps à l'état nitreux. Des 6 molécules de soude caustique, 2 doivent donc se combiner avec l'azote nitreux pour donner du nitrite de sodium, et les 4 restantes doivent former du sulfate de sodium. On peut donc admettre que la molécule  $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$  contient 2 groupes  $\text{SO}_3$  et un groupe  $\text{N}_2\text{O}_3$ , ce qui conduit à la formule  $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ .

Etant donné les propriétés réactionnelles de ce corps, on serait donc conduit à le considérer comme un anhydride de l'acide nitrosyl-sulfurique.

Cette constitution concorderait avec les résultats obtenus par *G. A. Elliott, L. L. Kleist, F. J. Wilkins* et *H. W. Webb*<sup>1)</sup> et plus anciennement par *Michaelis* et *Schumann*<sup>2)</sup>, résultats qui ont conduit ces auteurs à conclure qu'un corps  $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$  se produisait dans la déshydratation par la chaleur de l'acide nitrosylsulfurique.

En attribuant à l'acide nitrosyl-sulfurique la formule qui est généralement admise, on est conduit à représenter par le processus ci-après sa transformation en corps  $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$  par perte d'une molécule d'eau.



<sup>1)</sup> Soc., **128**, 1219 (1926).

<sup>2)</sup> B. **7**, 1075 (1874).

Dans l'état actuel de nos connaissances, ces formules ne peuvent être envisagées que provisoirement, car les particularités de la décomposition du corps  $S_2N_2O_9$  par la chaleur suggèrent encore la possibilité d'autres formules développées.

*Propriétés de la solution sulfurique du corps  $S_2N_2O_9$ . Cryoscopie.*

Il était intéressant de comparer le poids moléculaire (236) de ce corps tel qu'il découle de l'analyse élémentaire avec celui qui résulte d'essais physico-chimiques. Dans ce but, nous nous sommes adressés en premier lieu à la méthode cryoscopique.

Le seul solvant qui paraisse dissoudre la substance sans décomposition est l'acide sulfurique concentré.

Cet acide, à la concentration 100%, a été utilisé quelquefois déjà comme dissolvant cryoscopique. Sa constante cryoscopique, déterminée par *Poma*<sup>1)</sup>, a été trouvée égale à 70.

Pour préparer l'acide à la concentration 100%, nous avons suivi les prescriptions indiquées par *Poma*: nous avons ajouté, dans l'éprouvette cryoscopique elle-même, à de l'acide fumant légèrement (petit excès d'anhydride sulfurique) de l'eau, goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide se congèle à la température de 10,43°. L'éprouvette cryoscopique employée dans nos essais, représentée par la figure 3, a été établie pour éviter toute absorption d'eau ultérieure par la solution qui, ainsi qu'il fallait s'y attendre, est extrêmement hygroscopique.

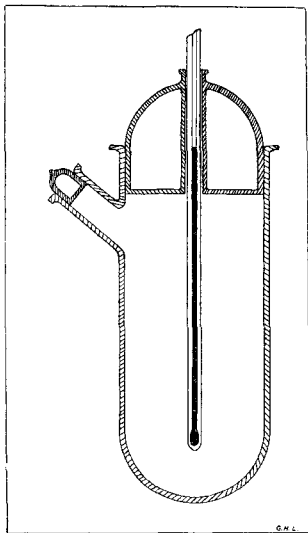


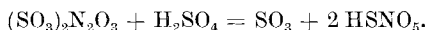
Fig. 3.

Avec ce dispositif, nous avons obtenu des poids moléculaires variant de 79 à 88, donc de beaucoup inférieurs au poids moléculaire correspondant à la formule  $S_2N_2O_9$ . Les variations trouvées indiquent donc que l'acide sulfurique a décomposé la substance.

<sup>1)</sup> G. 40, I. 603 (1910) et J. chim. phys., 10, 178, (1912).

Pensant que cette décomposition pouvait être de nature électrolytique, nous avons comparé la conductibilité d'une solution de  $S_2N_2O_9$  dans l'acide sulfurique pur avec celle de cet acide seul. Nous avons constaté que la solution avait une conductibilité plus faible que celle de l'acide, ce qui prouve qu'il ne s'est pas produit de dissociation électrolytique.

D'autre part, nous avons remarqué que les chiffres obtenus par la méthode cryoscopique se groupent autour de la valeur moyenne 80, qui est à peu près le tiers du poids moléculaire 236 de  $S_2N_2O_9$ . Pour interpréter ce résultat, on peut envisager une décomposition selon la réaction globale :



Elle aboutirait à la formation de 3 molécules à partir de  $S_2N_2O_9$  : une molécule de  $SO_3$  et 2 molécules de  $HNO_3$  (acide nitrosyl-sulfurique). Ce mécanisme est conciliable avec le fait que  $N_2O_3$  réagit avec l'acide sulfurique selon :



la molécule d'eau dégagée par cette réaction se combinant avec l'une des 2 molécules de  $SO_3$  disponibles dans le composé  $S_2N_2O_9$ .

Cette interprétation cadrerait aussi avec l'hypothèse que le corps est un anhydride de l'acide nitrosyl-sulfurique, qui est soluble, comme on sait, dans l'acide sulfurique concentré.

#### *Poids moléculaires déduits de la densité de vapeur.*

Nous avons utilisé à cet effet la méthode classique de *Victor Meyer*. Pour vaporiser la substance, il a été nécessaire de porter la température à environ 500° en plaçant l'ampoule d'évaporation dans un four électrique à résistance. Les chiffres obtenus dans ces essais se groupent autour de 150 environ. Mais ils n'ont pas une signification bien précise car il se produit une décomposition qui se manifeste d'une manière très nette par une coloration des gaz en brun, due à la mise en liberté de peroxyde d'azote.

La substance  $S_2N_2O_9$  se décompose donc à la température des essais en dégageant du peroxyde d'azote, et les poids moléculaires trouvés par la méthode de *Victor Meyer* sont inférieurs au poids moléculaire réel.

#### *Etude de la décomposition de $S_2N_2O_9$ par la chaleur.*

Ces constatations faites, nous avons entrepris une série d'expériences destinées à nous renseigner sur la nature des produits de cette décomposition.

Dans un premier essai, une certaine quantité du produit  $S_2N_2O_9$  a été placée dans une ampoule chauffée progressivement par un petit four électrique à résistance. Cette ampoule a été soudée à un tube en relation avec un récipient refroidi dans la gelée carbonique et communiquant avec l'air atmosphérique à travers un tube rempli de pentoxyde de phosphore. La fusion du produit s'observe à environ 230°. Vers 300°, la distillation commence. En même temps, le dégagement de peroxyde, déjà perceptible à partir de 100°, s'accroît et l'appareil se remplit de vapeurs rouges. Sur les parois refroidies de l'appareil, on voit apparaître une substance blanche cristalline. Nous avons recueilli ces cristaux et déterminé leur teneur en azote par la méthode du nitromètre. Suivant les échantillons analysés, cette teneur a varié de 9,83% à 9,87%.

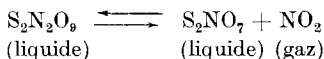
Dans une autre expérience, nous avons distillé le produit dans un appareil constitué par trois tubes en U. Le produit fut placé dans le premier U et distillé successivement dans le second et dans le troisième. La teneur en azote du produit solide obtenu était légèrement supérieure à celle de l'expérience précédente ( $N_2 = 10,32\%$ ), mais néanmoins nettement inférieure à la teneur de la substance primitive ( $12\%$ ).

La réaction aboutissant à cette perte d'azote semble avoir lieu surtout dans la phase liquide. En effet, en faisant passer la vapeur du corps par un tube chauffé à l'aide d'un second four respectivement à  $400^\circ C$  et à  $500^\circ C$ , nous obtenons un produit solide contenant  $10,05\%$  et  $9,8\%$  d'azote. En redistillant le produit obtenu à  $400^\circ C$  dans le vide, la teneur en azote s'abaisse par contre à  $8,9\%$  et en distillant directement le  $S_2N_2O_9$  dans le vide, on obtient une substance contenant  $8,7\% N_2$ .

La perte d'azote dépend donc de la température, mais surtout de la pression. C'est ainsi qu'en chauffant une ampoule à parois épaisses (contenant  $0,2$  gr. de substance) pendant deux heures à  $400^\circ C$ , on obtient un solide qui contient  $10,4\%$  d'azote. La durée de chauffe n'augmente donc pas la perte d'azote.

D'autre part, le résidu d'une distillation à  $400^\circ C$ , arrêtée après distillation de  $50\%$  environ de la substance, montrait une teneur de  $10,46\%$  d'azote. Ces chiffres nous amènent à supposer que la décomposition du  $S_2N_2O_9$  est une réaction équilibrée. Cette manière de voir explique l'influence relativement faible de la température; car les expériences effectuées à  $400^\circ C$  ou à  $500^\circ C$  ont donné des produits presque identiques. Dans le cas d'une réaction réversible, en effet, on pourrait attribuer ce résultat à la recombinaison des produits de décomposition dans les parties plus froides de l'appareil.

En présence de ces faits et d'autres encore sur lesquels nous n'insistons pas davantage ici<sup>1)</sup>, nous sommes conduits à admettre que la décomposition de  $S_2N_2O_9$  s'effectue réversiblement selon le processus:



Le produit obtenu est un mélange du corps  $S_2NO_7$  découvert par *Manchot* et ses collaborateurs et du corps  $S_2N_2O_9$  étudié par *La Provostaye*. A  $400^\circ C$ , le système en équilibre comporterait environ  $65\%$  de  $S_2N_2O_9$ , ce qui correspond à une teneur de  $10,3\%$  d'azote.

Il faut mentionner que le corps  $S_2NO_7$  doit être relativement stable; en effet, si ce corps se décomposait, le gaz  $NO$  produit se trouverait en présence de peroxyde d'azote  $NO_2$  résultant de la décomposition de  $S_2N_2O_9$ . En se condensant, ce mélange donnerait lieu à la formation d'anhydride nitreux  $N_2O_3$ , liquide bleu foncé dont la moindre trace colorerait en bleu-vert le système condensé. Or nous n'avons jamais constaté la présence de cette coloration, même avec le refroidissement rapide réalisé dans nos essais. La stabilité du corps  $S_2NO_7$  découle aussi du fait que *Manchot* et ses collaborateurs ont pu le distiller à la pression ordinaire à une température de  $300^\circ$  environ.

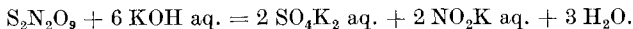
*La tonalité thermique de la réaction. Données sur le mécanisme de la réaction.*

Comme nous l'avons constaté, la réaction de formation de  $S_2N_2O_9$  à partir des deux gaz liquéfiés est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur qu'il était intéressant de connaître. A cet effet, nous avons eu recours à 2 méthodes, la méthode indirecte et la méthode directe.

<sup>1)</sup> Pour plus de détails, voir *G. H. Lunge*, Thèse, Genève 1928.

La première de ces 2 méthodes seule nous a fourni des résultats suffisamment précis.

*Méthode indirecte.* Elle consiste à faire réagir le produit  $S_2N_2O_9$  avec de la potasse caustique diluée. La réaction se poursuit selon l'équation:



Pour qu'elle soit complète, il est indispensable, ainsi que nous l'avons vu, d'opérer dans un système complètement fermé. Sans cette précaution, une partie de l'azote se dégage sous forme de gaz nitreux. D'autre part, l'extrême hygroscopicité du produit nécessite aussi quelques précautions spéciales. Après plusieurs tentatives, nous nous sommes arrêté à l'appareil représenté par la figure 4.

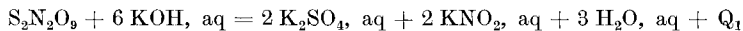
Un gros tube de verre contient une ampoule à parois minces avec la substance, et une autre ampoule également à verre mince avec un léger excès d'une solution diluée de potasse caustique. Dans sa partie inférieure, le tube externe porte une pointe de verre, sur laquelle reposent les deux ampoules. L'autre extrémité du tube est fermée au chalumeau et le tout plongé dans un vase Dewar rempli d'huile et muni d'un agitateur, un thermomètre et un fil formant résistance électrique. Ce système placé dans un endroit protégé, on attend suffisamment longtemps pour permettre à l'équilibre thermique de s'établir. Cette condition réalisée, le thermomètre n'indiquant plus de variation pendant une demi-heure, on sort rapidement le tube et brise brusquement les deux ampoules y contenues; ensuite, le tube est immédiatement replacé dans le calorimètre. Les indications du thermomètre sont suivies pendant environ  $\frac{3}{4}$  d'heure, après quoi la température reste pratiquement constante. Ensuite, à l'aide du fil résistant, on détermine un dégagement de chaleur de telle façon que les variations du thermomètre ressemblent autant que possible à celles de l'expérience précédente. L'énergie mise en jeu est mesurée par un voltmètre, et un ampèremètre placé dans un circuit de chauffage.

<i>Expérience</i>	<i>Calibrage</i>
Poids de la substance = 1,0086 gr.	Voltage moyen 2,11 V.
Sol. de KOH, 10 gr. ds 25 cm <sup>3</sup> d'eau	Intensité moyenne 0,427 A.
	Durée 40 min.
Elévation de la température 1,08°.	Elévation de la temp. 1,74°

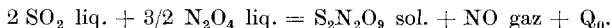
Par molécule-gramme, le dégagement de chaleur:

$$Q_1 = \frac{2,11 \times 0,427 \times 40 \times 60 \times 1,08 \times 236}{1,008 \times 4,18 \times 1,74} = 74 \text{ Calories/mol.-gr.}$$

A l'aide des données fournies par les tables de *Landolt-Börnstein-Roth*, 4me édition, nous avons obtenu la chaleur de formation  $Q_0$ , de  $S_2N_2O_9$ , par application de la loi de *Hess* à l'équation thermochimique:



Les chaleurs de formation adoptées pour ce calcul sont pour KOH, aq: 17,1 Cal.; pour  $K_2SO_4$ , aq: 337,7 Cal.; pour  $KNO_2$ , aq: 88,9 Cal.; pour l'eau: 68,4 Cal. On trouve ainsi pour la chaleur de formation de  $S_2N_2O_9$ ,  $Q_0 = 283$  Cal. On calculera de même, en se servant de la loi de *Hess*, la tonalité thermique  $Q'_0$  de la réaction entre l'anhydride sulfureux et le peroxyde d'azote, d'après l'équation thermochimique ci-dessous:



En prenant pour la chaleur de formation de l'anhydride sulfureux liquide, la valeur 74,7 Cal., pour celle du peroxyde liquide 2,6 Cal. et pour celle de NO gaz -21,6 Cal., on trouve pour la chaleur de la réaction ci-dessus  $Q'_0 = 112$  Cal. par mol.-gr.

La réaction entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux, tous deux à l'état liquide, peut donc être classée dans la catégorie des réactions fortement exothermiques.

*Méthode directe.* Nous avons essayé de mesurer la tonalité thermique de la réaction directement en plongeant une ampoule contenant les deux gaz liquéfiés, et pourvue d'un manomètre, dans un calorimètre formé par un vase *Dewar* rempli d'eau et muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre. Mais, par suite de la grande lenteur de

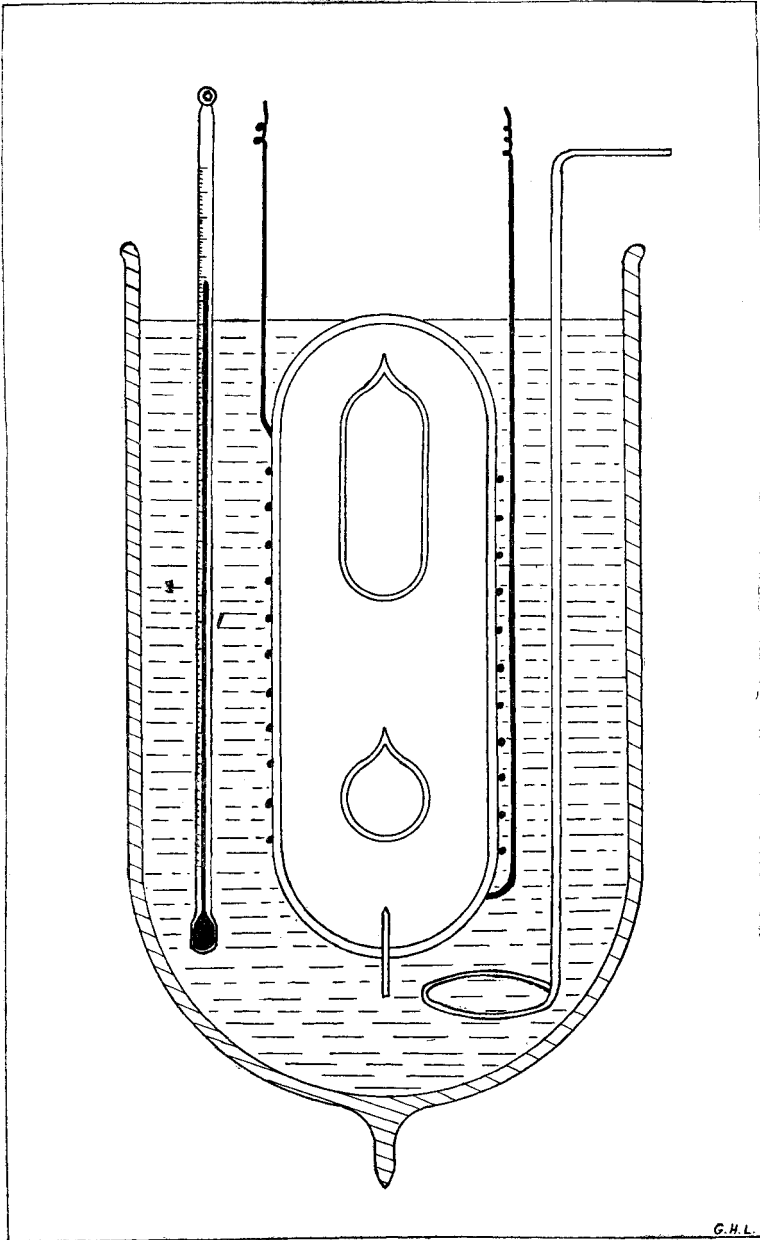


Fig. 4.

G.H.L.

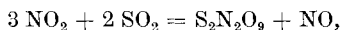
la réaction et malgré les corrections apportées par l'observation d'un deuxième dispositif calorimétrique témoin, les pertes de chaleur rendent cette méthode par trop inexacte. Des perfectionnements auraient pu sans doute lui être apportés, mais comme les pressions développées dans l'ampoule sont relativement élevées, d'où risque d'explosion<sup>1)</sup>, nous avons renoncé à l'employer. Le résultat obtenu dans un essai (67 Cal.) étant, pour les raisons indiquées, bien inférieur à la réalité, nous nous en tenons pour la tonalité thermique de la réaction considérée au chiffre 112 Cal. donné par la méthode indirecte.

*Données sur le mécanisme de la réaction.*

Si la méthode calorimétrique directe ne nous a pas donné satisfaction, elle nous a par contre fourni quelques précisions intéressantes sur les réactions complexes qui s'opèrent dans le mélange des deux gaz liquéfiés. Elle nous a permis en effet de comparer la courbe des températures du calorimètre renfermant l'ampoule avec la courbe des pressions régnant dans l'ampoule telles qu'elles sont données par les manomètres. On a constaté que, dès le début, la température du calorimètre s'élève régulièrement, tandis que la pression (voir la courbe de la figure 5) ne monte que lentement à 4 atmosphères. Puis, la pression croît rapidement tandis que l'augmentation de température est moins forte.

On pourrait bien supposer que la pression n'augmente pas au début parce que l'oxyde d'azote formé est absorbé par le peroxyde d'azote en excès. Mais l'absence d'oxyde d'azote est attestée par le fait que la phase liquide pendant cette période est très peu colorée; or l'oxyde d'azote, s'il s'en était dégagé, aurait formé, avec le peroxyde, de l'anhydride nitreux  $N_2O_3$ , qui aurait communiqué à la phase liquide sa coloration bleu intense très caractéristique. De ce fait on peut donc tirer la conclusion que la plus grande partie de la chaleur de réaction (au moins les deux tiers) se dégage pendant la première période. Dans cette période, on voit se former un produit solide dans lequel nous avons cru pouvoir distinguer 2 substances, l'une d'apparence cristalline et l'autre moins blanche et gélatineuse. Ces corps solides baignent dans un liquide peu coloré mais qui, après 4 heures, commence à virer au vert, devient d'un bleu pur (formation d'anhydride nitreux) pour se décolorer complètement ensuite. Dans l'ampoule on ne trouve finalement que de l'anhydride sulfureux et si ce corps est en excès suffisant, de l'oxyde d'azote et le produit solide  $S_2N_2O_9$ .

Si donc la réaction correspond globalement au processus



en réalité, les réactions intermédiaires sont beaucoup plus complexes<sup>2)</sup>. Des recherches ultérieures devront être faites pour d'obtenir des précisions plus complètes sur ce point.

<sup>1)</sup> Effectivement des explosions se sont produites à plusieurs reprises avec destruction plus ou moins complète de tout le dispositif calorimétrique.

<sup>2)</sup> Différentes hypothèses peuvent être envisagées, entre autres la participation des deux corps, dont l'un,  $SO_4N$  a été préparé par *Muthmann et Kleber* (B. 29, 340 (1896)), et l'autre,  $SO_6N$  a été obtenu très anciennement par *Weltzien* (A. 115, 213 (1860)).



*Propriétés chimiques du corps S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.*

Nous résumons ci-après les résultats de nos essais entrepris pour établir le comportement du corps S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> vis-à-vis de divers liquides:

En présence de

H<sub>2</sub>O: Décomposition avec dégagement de gaz nitreux, puis dissolution complète.

NaOH aq.: Même comportement qu'avec l'eau.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.: Dissolution lente sans perte de gaz; très soluble, des solutions à 25% ont pu être préparées.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dil.: Même comportement qu'avec l'eau.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: Même comportement qu'avec l'eau.

CS<sub>2</sub>: Insoluble et sans réaction visible.

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: Dissolution instantanée, liquide vert sans dégagement de SO<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub>.

CCl<sub>4</sub>: Insoluble et sans réaction.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Décomposition avec production de résines; celles-ci sont dues probablement à l'intensité des réactions de sulfonation.

II. RÉACTION DU PEROXYDE D'AZOTE AVEC L'ANHYDRIDE  
SULFUREUX EN PHASE GAZEUSE.

Comme nous l'avons vu, la réaction en phase liquide aboutit à la formation exclusive de S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et d'oxyde d'azote. Il nous a paru intéressant d'examiner également les produits obtenus en faisant réagir le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux en phase gazeuse. Selon *La Provostaye* et *Manchot* et ses collaborateurs, ces deux corps ne réagissent pas à l'état gazeux à la température ordinaire. *Manchot* indique qu'à partir de 200° la réaction est déclenchée et aboutit à la formation de S<sub>2</sub>NO<sub>7</sub>. Les expériences que nous avons effectuées n'ont pas confirmé complètement ces indications; ainsi qu'on le verra dans les essais qui vont être décrits, la réaction a même lieu à la température de 0°, et le produit obtenu n'est pas le S<sub>2</sub>NO<sub>7</sub> mais bien le corps S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

*Formation de S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> à la température ordinaire.* Au lieu de l'ampoule manométrique employée dans les expériences précédentes, nous avons soudé à l'appareil de remplissage un ballon de 600 cm<sup>3</sup>, muni d'un robinet. Après évacuations répétées, ce ballon a été rempli à un tiers d'atmosphère de peroxyde d'azote et à deux tiers d'atmosphère d'anhydride sulfureux. Le récipient a été ensuite détaché de l'appareil et le robinet immergé dans la paraffine pour assurer une étanchéité parfaite. Des précautions ont été prises pour assurer un degré de pureté très élevé aux gaz.

Après deux heures, on constate déjà la formation de cristaux blancs en taches sur les parois. Cette formation est très visible après vingt-quatre heures. Après ce temps, la coloration brune du mélange des gaz a sensiblement diminué d'intensité. Cette coloration a presque entièrement disparu après six mois; les cristaux couvrent alors complètement les parois du ballon. Après une année de contact, la coloration brune indiquant la présence de peroxyde d'azote a complètement disparu. Nous avons alors mis le ballon en communication avec la trompe, afin d'éliminer l'excès d'anhydride sulfureux. L'ampoule a été pesée, puis on y a introduit un excès de soude caustique; ainsi on évite toute perte de gaz nitreux. La solution a été analysée pour établir la teneur du produit solide en soufre et en azote; on a trouvé pour cette teneur S: 28%; N (par la méthode *Devarda*): 11,8%.

La composition du corps solide formé est donc identique à celle du corps obtenu par la réaction en phase liquide et sous pression.

Contrairement aux indications de nos prédécesseurs, le peroxyde d'azote réagit déjà à la température ordinaire, quoique lentement, avec le gaz sulfureux, et le produit de cette réaction est la substance solide de formule brute  $S_2N_2O_9$ .

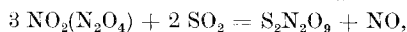
Un appareil identique au précédent a été rempli, toujours à la pression atmosphérique, avec lequel il est en contact, sa surface a été recouverte d'une petite colonne de paraffine. Afin d'immobiliser le mercure pendant le remplissage, qui comporte l'évacuation du tube, la colonne de paraffine a été refroidie énergiquement au moyen de la neige carbonique solide. Pour mesurer la pression à l'intérieur du tube laboratoire pendant la réaction, il suffit de chauffer légèrement la paraffine, ce qui rend possible le déplacement libre du mercure. Les déterminations de la pression ont été faites, le tube laboratoire étant maintenu aux températures de  $0^{\circ}$ ,  $19^{\circ}$ ,  $59^{\circ}$  et  $80^{\circ}$ . La composition du mélange était toujours 2 volumes d'anhydride sulfureux pour un volume de peroxyde d'azote; la pression initiale était d'environ 730 mm., mesurée à la température ordinaire,  $19^{\circ}$ .

*Vitesse et mécanisme de la réaction entre les gaz.*

Etant donné les résultats obtenus par l'étude de la vitesse de réaction en phase liquide, il était tout indiqué de faire des expériences analogues sur la réaction entre les gaz.

Le tube laboratoire employé dans ces essais est relié à un manomètre à mercure, dont l'autre branche est à l'air libre. Pour protéger le mercure contre l'attaque par le peroxyde, avec lequel il est en contact, sa surface a été recouverte d'une petite colonne de paraffine. Afin d'immobiliser le mercure pendant le remplissage, qui comporte l'évacuation du tube, la colonne de paraffine a été refroidie énergiquement au moyen de la neige carbonique solide. Pour mesurer la pression à l'intérieur du tube laboratoire pendant la réaction, il suffit de chauffer légèrement la paraffine, ce qui rend possible le déplacement libre du mercure. Les déterminations de la pression ont été faites, le tube laboratoire étant maintenu aux températures de  $0^{\circ}$ ,  $19^{\circ}$ ,  $59^{\circ}$  et  $80^{\circ}$ . La composition du mélange était toujours 2 volumes d'anhydride sulfureux pour un volume de peroxyde d'azote; la pression initiale était d'environ 730 mm., mesurée à la température ordinaire,  $19^{\circ}$ .

Comme on le voit ici (fig. 5) par l'éloignement des courbes qui représentent la contraction subie par le volume gazeux en fonction de la durée, la réaction a un coefficient de température assez grand, ce qui indique plutôt une réaction d'ordre peu élevé. Toutes ces courbes tendent vers un palier; mais ce palier ne correspond pas du tout à la transformation complète du système. En effet, si l'on calcule d'après les conditions de remplissage la contraction qui résulterait d'une transformation complète, selon l'équation chimique:



on trouve que les paliers correspondent à une transformation portant sur une fraction seulement du peroxyde mis en œuvre, malgré que l'anhydride sulfureux ait toujours été en excès.

Nous avons constaté ainsi que le palier apparent correspond:

à $0^{\circ}$	à une réaction portant sur	11,5%	du peroxyde mis en œuvre						
,, $19^{\circ}$	,, ,, ,, ,,	,,	,,	28 %	,,	,,	,,	,,	,,
,, $59^{\circ}$	,, ,, ,, ,,	,,	,,	45 %	,,	,,	,,	,,	,,
,, $80^{\circ}$	,, ,, ,, ,,	,,	,,	50 %	,,	,,	,,	,,	,,

Nous disons palier apparent parce qu'en réalité la seconde partie de la courbe n'est pas rigoureusement horizontale; la réaction semble se poursuivre encore, mais avec une lenteur si grande, que l'on pourrait presque parler d'un arrêt.

Nous devons noter aussi que le produit solide obtenu à  $80^{\circ}$  possède une teneur en azote de 10,7%, donc sensiblement inférieure à celle du corps

$S_2N_2O_9$  (11,9%). Cette diminution résulte, soit de la décomposition de  $S_2N_2O_9$  dont il a été question plus haut et qui donne le corps  $S_2NO_7$ , soit de ce que, à cette température déjà, le peroxyde et le gaz sulfureux donnent des produits moins azotés que  $S_2N_2O_9$  (voir plus loin).

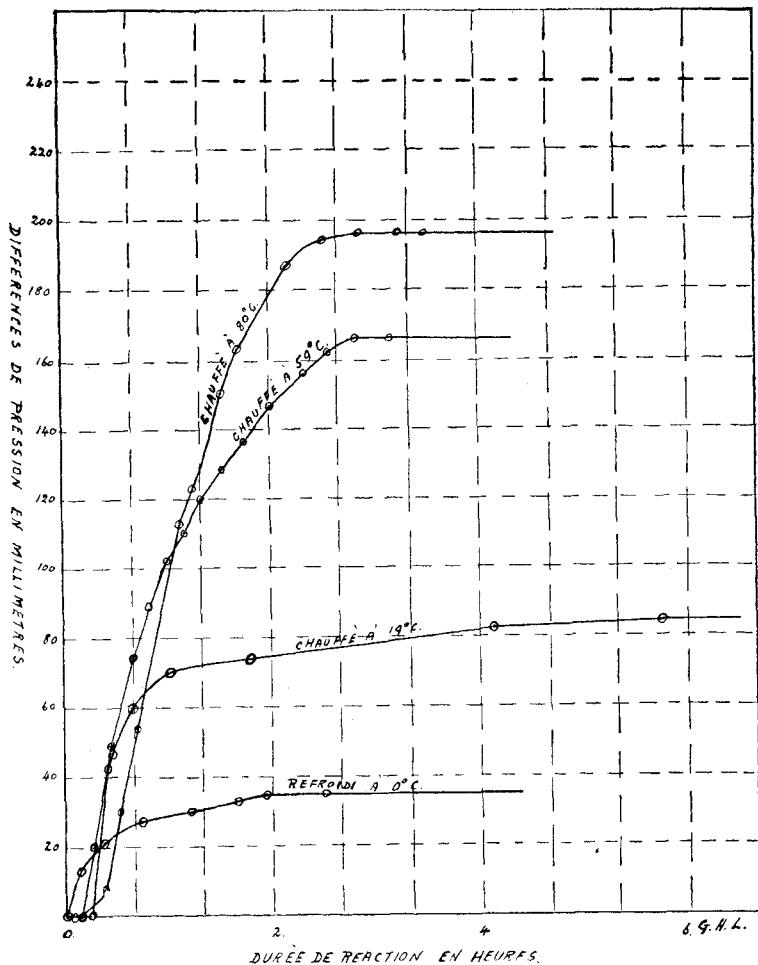


Fig. 5.

Pour nous assurer du ralentissement anormal que subit la réaction lorsque les pressions partielles des constituants réactionnels ont suffisamment diminué, nous avons rempli un tube-laboratoire non plus à la pression de 1 atmosphère, mais à la pression de  $\frac{1}{2}$  atmosphère, le mélange renfermant toujours un volume de peroxyde d'azote<sup>1)</sup> pour

<sup>1)</sup> Nous employons souvent le terme peroxyde d'azote parce qu'il ne préjuge en rien de la proportion de molécules  $N_2O_4$  et  $NO_2$  qui se trouvent en présence.

2 volumes de gaz sulfureux. Ce tube laboratoire, chauffé pendant 12 heures à  $350^{\circ}$ , n'a pas montré les moindres traces de réaction. Il a été ramené ensuite à la température ordinaire et, après une semaine, nous n'avons pas observé non plus la formation de corps solide, et la coloration brune du gaz n'a pas changé.

Ces faits sont à rapprocher d'autres phénomènes du même genre constatés déjà anciennement par plusieurs chimistes et étudiés par *P. Duhem*<sup>1)</sup> sous le nom de faux équilibre. Se basant sur l'absence de réaction constatée contre toute attente dans certains systèmes (par exemple la formation de l'hydrogène sulfuré, expérience de *Pélabon*), cet auteur admet la persistance des faux équilibres, qu'il attribue à l'intervention de résistances passives, comparées, quant à leur action, au frottement en mécanique. Mais les idées de *P. Duhem* sont loin d'être admises universellement. Plus récemment, différents auteurs ont fait des recherches sur d'autres réactions qui ne satisfont pas non plus à la loi d'action des masses, considérée comme loi statistique. Tels sont les états stationnaires, enregistrés par *E. Baur* et ses collaborateurs<sup>2)</sup>, atteints pour certains systèmes dans un sens et non dans l'autre; telle est aussi la réaction de décomposition de l'anhydride nitrique  $N_2O_5$  qui, selon les recherches de *Bodenstein* et *G. Sprenger*<sup>3)</sup>, n'est que partielle aux très faibles pressions.

En tous cas, nous ne pouvons pas, comme nous l'avons pensé tout d'abord, interpréter le ralentissement de la réaction entre le peroxyde d'azote et le gaz sulfureux par la forte diminution de concentration que subit le corps  $N_2O_4$  du fait, en premier lieu de la consommation du peroxyde d'azote par la réaction même, et en second lieu de la dissociation en  $NO_2$  de  $N_2O_4$  par abaissement de la pression partielle du peroxyde d'azote. Cette diminution aurait déterminé en effet un ralentissement s'accroissant régulièrement et non pas la production d'un palier dans la courbe, c'est-à-dire un changement complet d'allure. Il faut exclure aussi l'intervention d'un équilibre au sens ordinaire du mot entre le corps  $S_2N_2O_9$  et la phase gazeuse, car le corps  $S_2N_2O_9$  a été conservé pendant 6 mois dans le vide, en ampoule fermée reliée à un manomètre de précision, sans qu'aucun changement de pression n'ait pu être constaté.

Avant de chercher une explication satisfaisante de ce phénomène et avant d'essayer de lui appliquer les interprétations proposées pour des phénomènes analogues: résistance passive (*Duhem*), réaction par

<sup>1)</sup> Voir les différentes éditions de l'ouvrage «Thermodynamique et Chimie» dont il est l'auteur.

<sup>2)</sup> Voir *E. Baur* «Sur la relation entre l'équilibre chimique et la cinétique chimique», rapport présenté au congrès de Chimie physique, Paris, octobre 1928, et *Z. physikal. Ch.* **134**, 87 (1928).

<sup>3)</sup> Voir *M. Bodenstein* «La décomposition du pentoxyde d'azote», rapport présenté au Congrès de Chimie physique, Paris, octobre 1928.

chaînes (*Bodenstein*) ou autres, nous nous proposons de procéder à plusieurs séries d'essais méthodiques pour préciser les conditions dans lesquelles se produit le ralentissement ou éventuellement l'arrêt de la réaction entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux en phase gazeuse.

*Action d'un catalyseur.* Afin d'examiner cette action, nous avons introduit une petite quantité d'amiante platiné dans un tube laboratoire renfermant un mélange gazeux de peroxyde d'azote (un volume) et d'anhydride sulfureux (2 volumes). En présence de ce catalyseur, la réaction est si rapide, même à une demi-atmosphère, qu'il a été impossible d'obtenir les courbes de variation de la pression. Il faut remarquer qu'en présence de ce catalyseur et à la température de la chambre, la contraction dans un tube, rempli à la pression totale d'une atmosphère, était de 210 millimètres; cette contraction était atteinte en moins d'une heure, et restait pratiquement constante pendant vingt-quatre heures. Comme dans le cas de la réaction sans catalyseur, nous arrivons à une sorte de palier, qui ne correspond cependant pas à la réaction complète, car celle-ci exige une contraction d'environ 300 mm. La réaction a donc la même allure que sans catalyseur; mais, avec catalyseur, elle est incomparablement plus rapide et va sensiblement plus loin. Dans les deux cas la coloration caractéristique de l'oxyde d'azote a complètement disparu. Un autre point remarquable est que, même en présence du catalyseur, on voit apparaître les cristaux uniformément répartis sur toute la paroi du tube.

Dans l'étude ultérieure projetée, il conviendra de reprendre aussi un examen plus approfondi du rôle des catalyseurs dans cette réaction.

Conditions de chauffage	Observations	% N dans le solide
1. Pendant 2 h. à 200° C.	Après chauffage liquide visqueux et transparent dans l'ampoule. Après repos de 2 jours à la température ordinaire, la plus grande partie du liquide s'est transformée en cristaux blancs opaques et durs. Le peroxyde a disparu déjà après le chauffage.	9,6
2. Pendant 2 h. à 300° C.		7,3
3. Pendant 2 h. à 300° C.		7,2
4. Pendant 2 h. à 300° C.	Après le chauffage, même aspect que plus haut. Cette ampoule a été ouverte immédiatement. Coloration de NO <sub>2</sub> au moment d'entrée de l'air. Au même moment, le liquide visqueux se transforme en masse cristalline.	11,37
5. Pendant 2 h. à 300° C.	Mêmes observations. Ampoule ouverte dans le vide.	9,2

*Réaction entre le peroxyde d'azote et le gaz sulfureux en tubes fermés.*

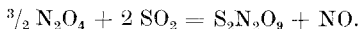
Les constatations signalées plus haut nous ont amenés à étudier la marche de la réaction à des températures plus élevées. Dans ce but, une série d'ampoules de 20 cm. environ de longueur sur 3 cm. de diamètre ont été remplies à  $\frac{2}{3}$  d'atmosphère de gaz sulfureux et  $\frac{1}{3}$  d'atmosphère de peroxyde d'azote. Les ampoules, scellées au chalumeau, ont été placées ensuite dans un four électrique porté à la température voulue. Les résultats et observations de cette série d'essais sont consignés dans le tableau de la page 1142.

Ainsi qu'on le voit, le chauffage a pour effet de produire des solides moins riches en azote que le corps  $S_2N_2O_9$ . Cependant les teneurs en azote du produit solide de la réaction ne sont pas constantes. Si, dans les essais 2 et 3, la teneur en azote se rapproche de celle du corps  $S_2NO_7$  étudié par *Manchot* et ses collaborateurs, dans l'essai 5, elle est supérieure. Quant à l'essai 4, on peut admettre que l'entrée en jeu de l'oxygène de l'air a donné, avec l'oxyde d'azote, du peroxyde, lequel a réagi avec le corps  $S_2NO_7$  pour former, en partie du moins, le corps  $S_2N_2O_9$ . Il est probable néanmoins que d'autres corps azotés, dont le rôle et la nature devront être précisés, se produisent intermédiairement.

## RESUMÉ.

Des méthodes de travail ont été élaborées pour l'étude des réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux, soit en phase liquide, soit en phase gazeuse.

En phase liquide, c'est-à-dire sous pression, la réaction a lieu suivant le processus global:



Le corps  $S_2N_2O_9$  (déjà étudié anciennement par *La Provostaye*) se comporte vis-à-vis de l'eau, des alcalis et de l'anhydride sulfureux comme un anhydride de l'acide nitrosyl-sulfurique. Ce corps est stable à la température ordinaire, même dans le vide. La chaleur le décompose principalement en corps  $S_2NO_7$  et en peroxyde d'azote; cette réaction présente une certaine réversibilité.

La réaction de formation de  $S_2N_2O_9$  à partir de l'anhydride sulfureux liquide et de peroxyde d'azote liquide est très exothermique; sa chaleur a été évaluée à 112 Cal.

En phase gazeuse, la réaction entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux s'effectue assez lentement à la température et à la pression ordinaires, plus rapidement aux températures supérieures. Les produits de la réaction à 80° et au-dessus ont une teneur moyenne en azote inférieure à celle du corps  $S_2N_2O_9$ . Les courbes représentatives de la marche de cette réaction aboutissent à des paliers, bien avant qu'elle soit achevée. Cette allure anormale se retrouve dans une absence

de réaction, si les gaz sont mis en contact à des pressions suffisamment basses. En présence de catalyseurs, la réaction est très rapide mais sans être complète, même aux faibles pressions.

Diverses autres particularités du corps  $S_2N_2O_9$  et de sa réaction de formation ont été enregistrées et discutées.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université  
de Genève, Juillet 1928.

### Recherches sur l' $\alpha$ -chloronaphtalène III.

#### Etude sur la sulfonation

par P. Ferrero et G. Bolliger.

(18. X. 28.)

L'étude de la sulfonation de l' $\alpha$ -chloronaphtalène a été reprise parallèlement à celle de la nitration, celle-ci ayant fait ici-même l'objet d'une précédente publication<sup>1)</sup>.

Pour la littérature concernant la préparation et la substitution de l' $\alpha$ -chloronaphtalène, nous renvoyons aux travaux publiés en collaboration avec MM. *Wunenburger*<sup>2)</sup> et *Fehlmann*<sup>3)</sup>.

On a essayé de tourner la difficulté d'obtention de l' $\alpha$ -chloronaphtalène par chloruration des acides naphtalène-sulfoniques, voir à ce sujet les travaux de *Rudolph*<sup>4)</sup>, mais ces recherches ne semblent pas avoir conduit au résultat attendu<sup>5)</sup>.

Sur la sulfonation proprement dite du chloronaphtalène les données de la littérature sont fort peu précises, souvent même contradictoires, voici les principaux travaux parus :

*Zinin*<sup>6)</sup> le premier s'est occupé de la question et signale la formation du dérivé 1,4-chlorosulfoné lorsqu'on chauffe l' $\alpha$ -chloronaphtalène avec de l'acide sulfurique concentré à 140°. Plus tard, *Arnell*<sup>7)</sup>, en répétant cet essai, mais à 160°, constate la présence d'acide 1,5-chlorosulfoné à côté de l'acide 1,4. Il observe, ainsi qu'*Armstrong* et *Wynne*<sup>8)</sup>, une isomérisation du dérivé 1,4 en 1,5 par élévation de la température. *Armstrong* et *Williamson*<sup>9)</sup> obtiennent l'acide 1,4-chlorosulfonique en sulfonant à froid le chloronaphtalène par de la chlorhydrine sulfurique.

<sup>1)</sup> P. Ferrero et C. Caflisch, Helv. **11**, 795 (1928).

<sup>2)</sup> Helv. **11**, 416 (1928).      <sup>3)</sup> Thèse, Genève 1928.

<sup>4)</sup> D. R. P. 103 980, 101 349, 103 983, 104 902 (1898).

<sup>5)</sup> B. **55**, 45 (1922).

<sup>6)</sup> B. **1** [2], **39**, 62 (1883).      <sup>7)</sup> B. **16**, 570 (1883).

<sup>8)</sup> Proc. chem. Soc. (1890) 86; et B. **24** R., 714 (1891).

<sup>9)</sup> Proc. chem. Soc. (1886) 233; et (1887) 145.

Oehler<sup>1)</sup> a repris l'étude de cette sulfonation, mais à plus haute température, il parvient, à côté des isomères 1,4 et 1,5, aux acides 1,6 et 1,7-chlorosulfonés et aux acides polysulfonés.

On ne trouve aucune indication sur les proportions des isomères obtenues dans les diverses conditions réalisées, ni sur leurs rendements, leurs propriétés ou modes de séparation.

Notre intention était de nous limiter à la monosulfonation, et d'étudier de façon systématique l'influence des facteurs pouvant intervenir dans cette réaction, mais dès nos premiers essais d'orientation nous avons dû nous rendre compte de l'insuffisance des méthodes décrites, tout spécialement en ce qui concerne l'analyse et la séparation des produits de réaction.

Aussi nous a-t-il fallu préciser avant tout les propriétés des divers isomères susceptibles d'être obtenus, les propriétés et solubilités de leurs principaux sels devaient également être établies, afin d'élaborer un mode de séparation.

Nous avons préparé tout d'abord des isomères purs de référence, et contrôlé les constantes de leurs principaux dérivés.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### 1) PRÉPARATION DES ACIDES CHLOROSULFONÉS PAR LA MÉTHODE DE SANDMEYER.

Nous avons préparé les naphtylaminés correspondants à l'état de grande pureté. Nous avons opéré en général sur  $\frac{2}{5}$  de molécule des amines sulfonées, et avec une solution habituelle de chlorure cuivreux à 10%, correspondant à 80 gr. de sulfate de cuivre cristallisé<sup>2)</sup>.

##### a) Préparation de l'acide 1,4-chlorosulfoné.

On opère la diazotation de l'acide naphthionique par coulée dans de l'acide chlorhydrique, refroidi, de la solution du mélange, en proportions voulues, de naphthionate et de nitrite de sodium.

La réaction avec la solution bouillante de chlorure cuivreux est très rapide, l'acide chlorosulfoné, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, précipite, on le filtre et l'essore.

Cet acide doit être purifié; on le redissout dans peu d'eau, filtre les impuretés insolubles, puis précipite par de l'acide chlorhydrique concentré. Cette opération est répétée trois fois, on obtient alors un produit pur donnant des dérivés corrects.

##### b) Préparation de l'acide 1,5-chlorosulfoné.

La diazotation de l'acide *Laurent* est plus rapide que celle de l'acide naphthionique, mais on procède pour les diverses phases de la préparation, et pour la purification du produit brut exactement comme pour l'acide 1,4.

##### c) Préparation de l'acide 1,6-chlorosulfoné.

L'acide de *Clève* diazoté copulant sur lui-même, il est nécessaire d'employer un excès de nitrite de sodium pour éviter cette copulation. Un excès de 5% est déjà suffisant.

<sup>1)</sup> D. R. P. 76 396, 74 744, 76 230 (1893).

<sup>2)</sup> Pour les détails d'ordre expérimental se référer à la thèse de M. *Bolliger* (Genève 1928).



La préparation de cet acide est, par ailleurs, semblable à celle des acides 1,4- et 1,5-chlorosulfonés.

## 2) DÉRIVÉS DES ACIDES CHLOROSULFONÉS 1,4 ET 1,5.

Il fallait, étant donné les imprécisions de la littérature, et pour identifier les acides, vérifier les constantes de leurs principaux dérivés: les sulfochlorures, les sulfamides et les dichloronaphtalènes correspondants. Nous nous sommes limité ici aux deux isomères 1,4 et 1,5, les seuls qui soient obtenus dans les sulfonations à température modérée que nous nous proposons d'étudier en premier lieu.

L'obtention de ces dérivés ne présente pas de difficultés particulières lorsqu'on emploie des acides sulfonés purs, les rendements sont à peu près théoriques.

### a) *Les sulfochlorures.*

Pour l'un et l'autre des isomères on prend, par exemple, 18 gr. d'acide libre et les traite au bain-marie par 40 gr. de pentachlorure de phosphore et 50 gr. d'oxychlorure. Après réaction on précipite sur de la glace pilée, le produit solidifié est lavé jusqu'à réaction neutre, enfin recristallisé dans de l'acide acétique glacial.

### b) *Les sulfamides.*

3 gr. du sulfochlorure sont traités à chaud par 50 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré, à froid le sulfamide cristallise en cristaux microscopiques, difficilement solubles dans les divers dissolvants organiques, on le recristallise dans de l'alcool éthylique bouillant.

### c) *Les dichloronaphtalènes.*

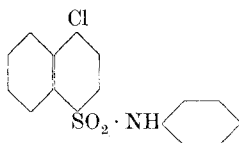
Ils sont préparés à partir des sulfochlorures, qui sont chauffés à une température supérieure à leur point de fusion en présence d'un grand excès de pentachlorure de phosphore. Ainsi l'on traite 2 gr. du sulfochlorure pendant une heure à 160—180° avec 10 gr. de pentachlorure de phosphore. Après refroidissement on reprend la masse avec de l'eau; et entraîne le dichloronaphtalène à la vapeur d'eau. On le recristallise alors dans de l'alcool méthylique bouillant.

### d) *Les sulfanilides.*

Les sulfochlorures des acides 1,4- et 1,5-chlorosulfonés ayant pratiquement le même point de fusion, il faut recourir pour la détermination de ces deux isomères à un second dérivé. Comme les dichloronaphtalènes sont longs à préparer, et que les sulfamides ont l'inconvénient de présenter de trop faibles solubilités et des points de fusion trop élevés, nous avons essayé d'obtenir un autre dérivé qui soit rapidement et facilement accessible: les sulfanilides. Ces corps n'ont pas été décrits pour les acides chlorosulfonés 1,4 et 1,5. Ils ont l'avantage de cristalliser très facilement.

5 gr. du sulfochlorure sont traités par six fois leur poids d'aniline. Une vive réaction se produit et la température atteint 42°. La réaction calmée, on chauffe encore le tout une heure au bain-marie. A la masse refroidie on ajoute alors de l'acide chlorhydrique dilué pour enlever l'aniline en excès, puis on neutralise, le sulfanilide brut se solidifie; rapidement théorique de 6 gr. On le recristallise jusqu'à point de fusion

constant dans de l'alcool éthylique ou du nitrobenzène, il forme des prismes épais bien constitués. D'après son analyse qualitative et quantitative, sa constitution correspondrait à la formule:



Le sulfanilide de l'acide 1,5 se prépare de la même manière, il cristallise en courtes aiguilles groupées en mâcles, son analyse conclut à la même constitution.

Points de fusion:

	Sulfo- chlorure	Sulfamide	Sulf- anilide	Dichloro- naphtalène
Ac. 1,4	94—95°	185°	145—146°	65—66°
Ac. 1,5	95—96°	226°	138°	105—107°

### 3) SOLUBILITÉS DES PRINCIPAUX SELS DES ACIDES 1,4- ET 1,5-CHLORO-SULFONIQUES.

*Les acides libres* sont des substances facilement cristallisables, non hygroscopiques et très solubles dans l'eau.

Ils sont aisément, mais non totalement, précipités de leurs solutions aqueuses par les acides chlorhydrique et phosphorique.

Ils sont par contre totalement précipités de leurs solutions aqueuses, même diluées, sous forme de leurs sels alcalins, par adjonction d'une solution concentrée d'un chlorure alcalin.

Dans le but d'établir un mode de séparation des deux acides 1,4 et 1,5, nous avons étudié les solubilités dans l'eau, à froid et à chaud, de toute une série de leurs sels.

Les sels suivants ne présentent à ce point de vue que peu d'intérêt, les différences de solubilités entre les deux isomères étant très peu marquées:

Le sel de *plomb* est peu soluble à froid et à chaud, ainsi que le sel *mercureux*;

le sel *ferrique* est très soluble à froid et à chaud;

le sel de *cuivre* peu soluble à froid et très soluble à chaud, il cristallise en belles paillettes bleu-verdâtre, mais en présence d'un excès de carbonate de cuivre les paillettes se désagrègent en une poudre bleue insoluble, un sel basique de cuivre probablement.

Les sels de *zinc*, de *cadmium*, de *manganèse*, de *nickel*, de *cobalt* et d'*argent* sont peu solubles à froid et très solubles à chaud.

Les sels de zinc et de cadmium cristallisent en paillettes incolores bien formées;

le sel de manganèse se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline blanche;

le sel de nickel cristallise en paillettes verdâtres, le sel de cobalt en paillettes d'un rose tendre;

le sel d'argent cristallise sous forme de longues aiguilles.

Les sels *alcalins* et *alcalino-terreux* montrent certaines différences de solubilités entre les isomères, aussi avons-nous déterminé plus exactement ces solubilités, à la température ordinaire et à l'ébullition (appareil muni d'une jaquette d'eau bouillante).

Voici les chiffres trouvés:

1) Solubilités dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau à 18°, en gr.,

	Na	K	Ca	Ba	Pb
Ac. 1,4	1,79	0,73	0,19	0,08	0,28
Ac. 1,5	4,37	3,12	0,98	0,64	0,29

2) Solubilités à 98°,

	Na	K	Ca	Ba	Pb
Ac. 1,4	env. 40	env. 40	0,84	0,46	—
Ac. 1,5	env. 45	env. 45	5,39	4,33	—

D'une façon générale les sels de l'acide 1,4 sont moins solubles que ceux de l'acide 1,5, mais ici aussi les différences sont trop peu marquées pour permettre une séparation efficace des isomères, on ne peut guère envisager qu'une cristallisation fractionnée des sels de potassium, ou une extraction fractionnée, à chaud, des sels de calcium ou de baryum.

Quand à baser un mode de séparation sur la différence de *réactivité du chlore* des divers isomères, comme nous l'avons fait pour les chloro-nitro-naphtalènes, il n'y faut pas songer. Ainsi, en traitant un mélange des deux acides 1,4 et 1,5 selon les données du D. R. P. 77 446 d'*Oehler* (par une solution de soude caustique à 25% à 220°, en autoclave), on constate un remplacement du chlore par l'hydroxyle chez les deux acides. Les dérivés obtenus présentent en outre plus de complexité que ne l'indique le brevet.

En opérant en présence d'une solution ammoniacale à 25% à 200°, d'après le D. R. P. 72 336, du même auteur, nous n'avons pu observer la formation d'amine. Ce problème de la substitution du chlore mérite d'être complètement repris pour lui-même.

#### 4. QUELQUES SULFONATIONS DE L'*α*-CHLORONAPHTALÈNE.

L'*α*-chloronaphtalène employé a été préparé dans le laboratoire même, selon le procédé catalytique en phase dissoute de MM. *Ferrero* et *Fehlmann*.

Le produit est soigneusement rectifié, la fraction passant dans l'intervalle de température de 121 à 125°, à la pression de 12 mm., est conservée. Cette fraction est exempte de naphtalène et ne contient que peu (1 à 2%) de produits plus fortement chlorés. Ces impuretés cependant ne gênent pas la sulfonation, elles sont presque exclusivement constituées par du dichloronaphtalène 1,4, lequel, dans les conditions où nous opérons, n'est pas sulfoné; on l'élimine après sulfonation par entraînement à la vapeur d'eau. Cette observation confirme les données du D. R. P. 234 912, selon lequel le dichloronaphtalène 1,4 n'est pas attaqué par une sulfonation modérée.

Les sulfonations ont été exécutées en faisant couler l'un des acides sulfuriques (concentré à 66 Bé, monohydrate, chlorhydrine sulfurique) dans l' $\alpha$ -chloronaphtalène, ou inversement l' $\alpha$ -chloronaphtalène dans l'un des acides. Dans un cas comme dans l'autre on obtient les mêmes produits, pour autant que l'analyse permet de le constater. Il faut souligner cependant que dans le second cas l'opération et plus vite achevée.

Les essais ont été conduits dans des conditions rigoureuses de constance de température, facteur très important. Pour les basses températures nous avons réalisé la chose au moyen de liquides à points d'ébullition convenablement choisis ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 56^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 78^\circ$ , et  $\text{H}_2\text{O} = 98^\circ$ ) et d'un appareil muni d'une jaquette extérieure.

Notons que dans les conditions de travail décrites la sulfonation s'est toujours montrée quantitative en ce qui concerne le monochloronaphtalène; la durée de la réaction peut, par contre, beaucoup varier en fonction de la concentration des acides employés ou de la température.

La masse des acides sulfonés, après élimination des produits inattaqués par distillation à la vapeur d'eau, est traitée par les méthodes connues:

a) Par addition d'acide chlorhydrique concentré, ou phosphorique; on obtient les acides sulfoniques libres à l'état très pur, leurs dérivés montrent des points de fusion corrects, mais les rendements sont faibles, la précipitation est très incomplète.

b) Par addition, après forte dilution, et à chaud, de solutions concentrées de chlorures alcalins, les sels potassique ou sodique des acides sulfonés précipitent presque quantitativement à froid; mais on obtient un mélange d'isomères qu'il est très difficile de fractionner, on ne peut obtenir des produits purs, même par recrystallisations répétées.

c) Par neutralisation de l'acide sulfurique au moyen de baryte, élimination de l'acide en excès sous forme du sel insoluble de baryum, et extraction des isomères sulfonés comme sels alcalins, par traitement avec un carbonate alcalin (l'extraction comme sels de baryum se montre trop laborieuse). Il faut opérer avec de grands volumes de liquide, l'opération n'est pas quantitative, mais les résultats sont cependant supérieurs à ceux obtenus en a), on isole des isomères assez purs et exempts de sels minéraux. Il est préférable de neutraliser la masse sulfonée par de la baryte, le carbonate de baryum provoquant de trop abondantes mousses, on ne se sert de ce dernier que pour achever la réaction.

C'est finalement cette troisième méthode qu'il nous a fallu adopter.

Remarquons que lorsqu'un acide chlorosulfonique recrystallisé conduit à un sulfochlorure bien cristallin, et de point de fusion à peu près correct, il se trouve déjà à un état de grande pureté.

### 1) Sulfonation à température ordinaire.

50 gr. d' $\alpha$ -chloronaphtalène sont introduits dans un flacon contenant 150 gr. d'acide sulfurique concentré à 66 Bé, et agités à la température de 18—20°. Les deux liquides émulsionnent peu à peu; au bout d'un jour, le mélange se solidifie, la sulfonation est complète. La masse est alors traitée selon c), par recrystallisations successives il est possible d'isoler 30 gr. de chlorosulfonate de sodium 1,4, ce qui correspond à un rendement de 31%. Par forte concentration des eaux-mères, il précipite encore un produit organique très soluble, cristallisant sous

forme de poudre fine. Nous n'avons pu en obtenir des dérivés cristallisés à point de fusion correct.

Si cet essai est repris, mais cette fois avec 100 gr. d'acide monohydrate, la sulfonation est beaucoup plus rapide et se trouve déjà complète après une heure. Le rendement en chlorosulfonate 1,4, à l'état pur, reste le même.

### 2) Sulfonation à 56°.

50 gr. d'*a*-chloronaphtalène sont introduits peu à peu dans 100 gr. d'acide sulfurique concentré maintenu à 56°. Pour achever la sulfonation, ajouter encore quelques grammes de monohydrate. Durée de l'essai:  $\frac{3}{4}$  d'heure. La masse est traitée comme plus haut, les acides sont isolés sous forme de leurs sels de potassium. Le rendement en sulfonate de potassium 1,4 est de 60 gr., soit de 70%. Des eaux-mères, fortement concentrées, précipitent un produit très soluble, mal cristallisé, qui ne conduit à aucun dérivé défini. L'analyse de ce sel soluble, séché à poids constant, donne les résultats suivants:

$C_{10}H_6Cl \cdot SO_3K$	Calculé	C 42,75	H 2,15	Cl 12,62	S 11,43	K 13,93	O 17,10%
	Trouvé	„ 40,71	„ 2,45	„ 12,09	„ 10,53	„ 15,94	„ 18,28%

### 3) Sulfonation à 78°.

Nous avons procédé exactement comme précédemment.

Rendement 45 gr., soit 57% en chlorosulfonate de potassium 1,4. Par forte évaporation des eaux-mères, on isole également un corps qui se comporte comme plus haut.

### 4) Sulfonation à 98°.

50 gr. d'*a*-chloronaphtalène sont coulés dans 100 gr. d'acide sulfurique concentré, durée de l'essai:  $\frac{3}{4}$  d'heure.

Rendement: 30 gr. de chlorosulfonate de sodium 1,4, soit 31%.

### 5) Sulfonations aux températures de 140°, 150° et 160°.

Des masses sulfonées obtenues à 140 et 150°, il a été impossible d'isoler, par recristallisations, un acide chlorosulfoné conduisant à des dérivés cristallins dont on puisse prendre un point de fusion.

La sulfonation à 160°, par contre, fournit un mélange d'isomères dont nous avons pu extraire un sel de potassium qui donne:

un sulfochlorure qui fond à 112°,

et un dichloronaphtalène fondant à 48°,

et correspondant à l'acide chlorosulfoné 1,6.

Nous n'avons cité ici que les sulfonations les plus caractéristiques, mais dans aucun des essais réalisés nous n'avons pu isoler d'acide 1,5. Ses solubilités devraient permettre de le trouver dans les dernières fractions de cristallisation.

6) *Sulfonation avec de la chlorhydrine sulfurique.*

En vue de reproduire les essais déjà cités d'*Armstrong* et *Williamson*, nous avons procédé à une sulfonation avec de la chlorhydrine sulfurique: On introduit, en  $\frac{3}{4}$  d'heure environ, 50 gr. d' $\alpha$ -chloronaphtalène dans 100 gr. de chlorhydrine; il faut refroidir. Nous avons maintenu la température à 30°. La réaction achevée, le produit se présente sous forme d'une masse insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques, ayant les caractéristiques d'un sulfochlorure. Par purification nous n'avons pu obtenir un produit de point de fusion net, ce qui prouve la difficulté de cette purification des sulfochlorures. La saponification en milieu alcalin donne, à côté d'un acide chlorosulfoné, du chlorure de potassium. La réaction conduit donc bien au sulfochlorure, et non à l'acide sulfoné. Nous avons recristallisé plusieurs fois dans de l'eau le sel de potassium obtenu, la purification est ici plus aisée, puis retransformé dans le sulfochlorure, ce dernier a alors un point de fusion de 94°, qui correspond au dérivé 1,4 chlorosulfonique.

Si nous résumons les résultats, nous constatons dans tous nos essais de sulfonation la formation de l'acide 1,4-chlorosulfonique. Son rendement en produit pur isolé atteint un maximum de 70% pour une sulfonation à 56°. Lorsqu'on opère en présence d'acide sulfurique monohydrate, les résultats sont semblables à ceux que l'on obtient en présence d'acide à 66° Bé, mais la réaction est plus rapide.

Contrairement à ce qui est indiqué, dans aucune de nos sulfonations nous n'avons trouvé, ou du moins pu isoler d'acide 1,5-chlorosulfonique. A 160°, par contre, nous avons identifié la formation d'acide 1,6-chlorosulfonique.

Dans les diverses sulfonations effectuées entre 20 et 100°, on peut, par forte concentration des eaux-mères de cristallisation de l'acide 1,4, isoler un sel alcalin d'acide chlorosulfonique, cristallisant très finement, différemment des acides 1,4 et 1,5, et présentant également des solubilités beaucoup plus grandes que celles de ces deux acides. Il est difficile d'obtenir ce produit à l'état pur. Son analyse permet de dire que l'on se trouve en présence d'un acide chlorosulfonique, mais les dérivés obtenus ne correspondent pas par leurs points de fusion à un isomère défini. Il pourrait peut-être s'agir d'un isomère non signalé dans la littérature.

En opérant au moyen de chlorhydrine sulfurique, on obtient le sulfochlorure 1,4, et non pas l'acide, comme il est indiqué.

D'une façon générale, cette sulfonation de l' $\alpha$ -chloronaphtalène se révèle beaucoup plus complexe que ne le laissait prévoir la littérature, ce qui souligne encore l'imprécision des méthodes décrites; ce travail ne constitue qu'une introduction au sujet, notre intention est de le poursuivre.

Laboratoires de Chimie technique et théorique  
de l'Université de Genève.

## Étude de la fusion alcaline des acides anthracène-mono-sulfoniques

par P. Ferrero et A. Conzetti.

(18. X. 28.)

Alors que dans les séries benzénique et naphthalénique la fusion alcaline des acides sulfoniques semble maintenant bien connue, à la suite, notamment, de mises au point dans les laboratoires industriels, celle des acides anthracéniques, par contre, n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucun travail systématique.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre cette étude et d'en comparer les résultats à ceux obtenus en série naphthalénique, particulièrement en ce qui concerne l'influence des divers facteurs intervenant, tels que: durée et température de la réaction, quantité et nature de l'alcali, concentration de la masse de fusion, que l'on opère dans l'autoclave ou non.

Les matières premières nécessaires à l'obtention des  $\alpha$ - et  $\beta$ -anthrols, but de notre travail, étaient les acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -anthracène-monosulfoniques, obtenus, dans de bonnes conditions, par réduction au zinc et à l'ammoniaque des acides anthraquinoniques correspondants.

La réduction de ces acides a été entreprise sur le dérivé  $\beta$ , le plus anciennement connu, au moyen d'acide iodhydrique et de phosphore, d'après Liebermann<sup>1)</sup>. On peut également opérer avec de l'amalgame de sodium. Enfin, plus tard, le même auteur s'est servi de poudre de zinc en milieu ammoniacal. L'acide  $\alpha$  a été réduit pour la première fois par Schmidt<sup>2)</sup>, au moyen d'ammoniaque et de poudre de zinc.

Nous avons adopté le procédé à la poudre de zinc en milieu ammoniacal, la réduction est progressive, mais en travaillant avec précautions on arrive à d'excellents rendements en acide anthracène-sulfonique.

### Préparation des acides $\alpha$ - et $\beta$ -anthracène-sulfoniques.

Schmidt réduit l'acide  $\alpha$ -anthraquinone-sulfonique selon la méthode suivante:

30 gr. du sel de potassium sont chauffés 12 heures au bain-marie avec 500 à 750 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 20%, en présence de 70 gr. de poudre de zinc.

Sircar<sup>3)</sup> achèverait la réduction en  $\frac{1}{2}$  heure; nous avons toujours constaté qu'il fallait au moins 3 à 4 heures, cette contradiction provient peut-être de la qualité de la poudre de zinc employée. La masse de réaction devient rapidement orange, puis finalement se dé-

<sup>1)</sup> A. 212, 44 (1882).

<sup>2)</sup> B. 37, 70 (1904).

<sup>3)</sup> Soc. 109, 774 (1916).

colore. On essore à chaud. Dans la solution filtrée refroidie le sel de potassium de l'acide  $\alpha$ -anthracène-sulfonique précipite.

Après plusieurs essais<sup>1)</sup> nous avons mis au point la méthode suivante:

Dans un ballon de 1000—1500 cm<sup>3</sup>, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à robinet (éventuellement d'un tube d'introduction pour l'ammoniac gazeux), on introduit 100 gr. d'antraquinone- $\alpha$ -sulfonate de potassium et 80 gr. de poudre de zinc. On coule alors lentement une solution ammoniacale à 20% jusqu'à obtention d'une masse épaisse, qui se colore instantanément en rouge. Chauffer au bain-marie et continuer l'adjonction d'ammoniaque, mais lentement, pour éviter une formation trop abondante de mousse et de débordement. Si après 3 heures la masse n'est pas devenue incolore, grise, ajouter encore 40 gr. de poudre de zinc, et le reste de l'ammoniaque, soit en tout 600 cm<sup>3</sup>. En général, après 3 heures, on constate une décoloration brusque. Par précaution la réduction est encore prolongée une heure. Essorer alors au vide sur un entonnoir de Büchner à filtration chaude, chauffé par de la vapeur d'eau. Rincer le ballon et le résidu par 1500 cm<sup>3</sup> environ d'eau bouillante. Le résidu gris-blanchâtre est constitué par un peu de zinc, d'oxyde et d'hydrate de zinc, une peu de substance organique, et ne peut être utilisé, pour une nouvelle réduction. La solution filtrée totale doit être claire, si elle ne l'était pas, la faire bouillir à nouveau et la refiltrer. Il faut en précipiter le zinc qui s'y trouve soit comme  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ , soit comme  $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Zn}$ ,  $2 \text{NH}_3, 1 \text{H}_2\text{O}^2)$ ; on y parvient en acidifiant par de l'acide acétique, et en traitant à chaud, pendant 10 minutes, par un courant d'hydrogène sulfuré. Essorer à chaud, reprendre le résidu par de l'eau chaude, il contient souvent jusqu'à 10% du sel de potassium de l'acide sulfonique. La solution filtrée totale (2200—2500 cm<sup>3</sup>) est alcalinisée par de la potasse, puis portée à l'ébullition pour chasser tout l'ammoniac, on la laisse finalement refroidir pendant la nuit. Le lendemain on essore la masse cristalline formée, elle correspond à 40—45 gr. d'acide sulfonique, soit environ les 50% du produit original. L'eau mère est concentrée de moitié, on essore le produit cristallin précipité, et poursuit ainsi la concentration en plusieurs fois, jusqu'à environ 500 cm<sup>3</sup>. Le produit qui précipite alors est foncé et ne peut être adjoint aux autres portions. Les différents précipités cristallins réunis pèsent environ 70 gr., ce qui correspond à un rendement de 85%.

L'acide  $\beta$ -antraquinone-sulfonique se réduit exactement suivant la même méthode, mais il faut prendre bien soin ici d'extraire complètement les résidus de zinc et de sulfure.

On constatera que ce mode de travail n'utilise que le tiers de l'ammoniaque et la moitié de la poudre de zinc indiqués dans la littérature, et ne demande que 4 heures au maximum. On peut encore, au lieu d'une solution ammoniacale, opérer en prenant de l'eau, et introduire un courant de gaz ammoniac, ce qui permet de régler aisément la marche de la réaction.

#### *La fusion alcaline des acides $\alpha$ - et $\beta$ -anthracène-sulfoniques.*

Lorsque *Linke*<sup>3)</sup> fit ses premières recherches sur les acides anthracène-sulfoniques, la fusion alcaline était connue, aussi l'entreprit-il sur les acides qu'il obtenait. Mais comme les produits préparés par *Linke* n'ont pas été plus tard considérés comme les acides sulfoniques de l'antra-*thracène*<sup>4)</sup>, les dérivés qu'il a obtenus par fusion alcaline n'ont pas été

<sup>1)</sup> Pour la description des recherches entreprises pour l'obtention de ces acides et la littérature concernant ces questions, se référer à la thèse de M. *Conzetti* (Genève 1928).

<sup>2)</sup> *Dienel*, B. **33**, 2863 (1905). <sup>3)</sup> J. pr. [2], **11**, 227 (1875).

<sup>4)</sup> *Liebermann* et *Boek*, B. **11**, 1613 (1878), et B. **12**, 592 (1879).



classés comme anthrols, mais simplement comme oxy-anthracènes. *Liebermann*<sup>1)</sup> qui, en collaboration avec *Hörmann*<sup>2)</sup> avait préparé les acides sulfoniques par réduction des acides anthraquinoniques correspondants, a repris cette fusion alcaline, il opère avec 8 parties en poids de potasse, vers 310°, dans un creuset en cuivre argenté. Enfin, plus tard, *Lagodzinski*<sup>3)</sup> a légèrement modifié la méthode de fusion de *Liebermann*.

Le dérivé  $\beta$ -sulfonique ayant été connu le premier, la fusion de l' $\alpha$  n'a été tentée que postérieurement par *Schmidt*<sup>4)</sup>. Cet auteur prend 5 parties de potasse au lieu des 7 à 8 nécessaires pour le dérivé  $\beta$ , et chauffe la masse à 170—180°, également dans un creuset.

*Dienel*<sup>5)</sup>, *Bezdzik* et *Friedländer*<sup>6)</sup>, ainsi que *Sircar*<sup>7)</sup>, ont trouvé que la température de fusion donnée par *Schmidt* n'était pas suffisante, ils ont opéré entre 250—260°, même 280—300°. La durée de l'opération est alors de 25 à 30 minutes. Pas d'indications précises sur les rendements.

### Partie expérimentale.

La fusion des acides anthracène-sulfoniques se fait, d'après la littérature, vers 300°, dans un *creuset*, et avec 8 parties en poids de potasse caustique pour une partie du sel alcalin de l'acide sulfonique, et dure une demi-heure.

Nous avons voulu opérer tout d'abord selon ces données.

En travaillant dans un creuset de fer on ne peut éviter une forte attaque qui a le désavantage d'introduire dans toutes les solutions une notable proportion de sels de fer. Aussi nous sommes-nous servi d'un creuset en argent muni d'un agitateur en cuivre argenté.

Nous n'indiquerons ici que les résultats obtenus :

#### 1) $\alpha$ -anthrol.

a) Dans les conditions de la littérature la fusion est incomplète, en prolongeant la réaction l'anthrol est oxydé.

b) En n'opérant qu'avec trois parties en poids de potasse caustique, mais en maintenant la fusion 3 heures et à 270°, on obtient un anthrol très pur avec un rendement de 90%. Avec une plus faible quantité d'alcali on ne peut plus travailler, même en élevant la température.

c) Avec de la soude caustique la température doit être plus élevée, à la température nécessaire à la fusion on ne peut éviter l'oxydation de l'anthrol.

#### 2) $\beta$ -anthrol.

a) On peut également réduire à trois parties en poids la quantité de potasse nécessaire, il faut opérer ici à 300°, la fusion ne demande qu'une demi heure.

<sup>1)</sup> A. **212**, 26 et 49 (1882).

<sup>2)</sup> B. **12**, 590 (1879).

<sup>3)</sup> A. **342**, 68 (1905).

<sup>4)</sup> <sup>5)</sup> et <sup>6)</sup> M. **30**, 873 (1909).

<sup>7)</sup> loc. cit.

b) Avec trois parties de soude caustique il faut fondre à 310° pendant une heure.

Nous avons pensé alors à opérer nos fusions dans l'*autoclave*, on y peut en général travailler avec un moins grand excès d'alcali et à une température plus basse que dans un creuset, du fait de la dilution et des pressions réalisées. Le gros avantage, en outre, est de travailler à l'abri de l'air. Autant de facteurs nouveaux dont nous devons tenir compte.

Il fallait, dans ce but, pouvoir réaliser des fusions dans des conditions rigoureusement comparables de chauffe et de température notamment, et c'est pourquoi nous avons fait appel à un modèle particulier de tubes-autoclaves permettant des fusions simultanées dans un même bain d'huile, et par la même une comparaison rigoureuse. Ils sont constitués par des tubes en acier coulé d'une longueur de 20 cm. et d'une capacité de 250 cm<sup>3</sup> environ, fermés par un couvercle à vis, le joint se fait sur une plaque de plomb.

Les quantités des réactifs employés sont exprimées, voir l'exemple qui suit, en poids par rapport à une partie d'acide  $\alpha$ -sulfonique originel (sel de potassium). Ainsi pour une partie d'anthracène- $\alpha$ -sulfonate de potassium (40 gr.) nous avons dissous dans un petit becher deux parties (80 gr.) de potasse dans de l'eau; dans cette solution on empâte le sel de potassium avec soin, de façon à avoir une masse parfaitement homogène. Si l'on néglige un bon mélange des produits, on risque d'avoir ensuite, après la fusion, des parties inattaquées et d'autres complètement brûlées. Le mélange est mis dans le tube; on rince la capsule contenant le mélange, de façon à ne pas perdre de substance, (eau totale, 3 parties).

Un bain d'huile, de dimensions suffisantes pour introduire plusieurs tubes à la fois, est porté à la température voulue, par exemple 230°. Le tube est plongé dans l'huile. Les températures de fusion indiquées sont toujours celles du bain d'huile. La constance de la température est assurée par un thermorégulateur à dilatation.

La fusion terminée, on sort le tube du bain.

La masse contenue dans le tube est versée dans une grande capsule. Le tube est bien rincé avec de l'eau chaude; dilution finale 800 cm<sup>3</sup> environ. La solution totale, encore chaude, est le plus rapidement possible neutralisée avec de l'acide chlorhydrique, pour éviter dans la masse alcaline diluée une oxydation à l'air. Si la fusion est bonne le produit a une couleur brune, si elle est trop poussée le produit est noirâtre.

Pour identifier dans la masse de fusion la présence d'anthrol nous avons eu à notre disposition la réaction de copulation avec les sels de diazonium, qui, ici, est très sensible. Nous nous sommes servi du chlorhydrate de diazonium de  $\beta$ -naphtylamine.

Cette méthode, par contre, ne s'est pas révélée possible pour le dosage quantitatif des anthrols, même en milieu alcalin la réaction demeure beaucoup trop lente.

Le dosage par bromuration au moyen du mélange bromure-bromate, en milieu sulfurique, n'est pas non plus praticable, les acides sulfoniques originels fixant également du brome.

Notre méthode de travail est basée sur l'insolubilité de l'anthrol dans l'eau et dans les solutions d'acide chlorhydrique. Les matières résineuses éventuellement formées sont également insolubles, tandis que l'anthracène-sulfonate de potassium (ou de sodium), qui subsiste sous forme de sel alcalin malgré le milieu acide, est relativement bien soluble à chaud dans la liqueur et peut être facilement séparé de l'anthrol insoluble.

L'anthrol précipité est filtré à chaud et, par précaution, on le lave encore avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante; dans le filtrat refroidi on retrouve l'acide sulfonique qui n'est pas entré en réaction. Pour le récupérer totalement on peut, ou bien concentrer, ou bien saler la solution filtrée. L'anthrol recueilli sur le filtre contient les produits résineux d'oxydation

éventuellement formés. Après avoir séché le tout au vide jusqu'à poids constant, nous prenions une partie aliquote et la recristallisions dans de l'alcool ou de l'acide acétique glacial, pour y déterminer l'anthrol pur, en vue du calcul du rendement.

Nous avons ainsi deux modes de contrôle du rendement en anthrol, l'un fourni par l'anthrol lui-même, l'autre par le sulfonate alcalin retrouvé. Ces données permettent d'exprimer avec une précision suffisante les rendements des fusions.

Signalons que nous avons souvent observé au moment où l'on ouvre le tube-autoclave et sur les parois de ce dernier, de petites paillettes brillantes de teinte violacée qui, après recristallisation dans l'acide acétique, ont un point de fusion de 212 à 213°, c'est de l'anthracène.

### I. FUSION DU DÉRIVÉ $\alpha$ -SULFONIQUE.

#### 1) Fusion avec la potasse caustique.

Les fusions ont été opérées tout d'abord avec de la potasse caustique, pour comparer les résultats à ceux obtenus dans un creuset et décrits dans la littérature.

Résumons les essais caractéristiques optima :

2 p. KOH, 3 p. H<sub>2</sub>O, 230°, 5 h. = 95%  $\alpha$ -anthrol  
 1 p. KOH, 2 p. H<sub>2</sub>O, 230°, 7 h. = 98%  $\alpha$ -anthrol

La température nécessaire à la fusion et la quantité d'alcali sont encore abaissées, la durée de la réaction, par contre, augmente, cette dernière est ici le facteur influant.

#### 2) Fusion avec la soude caustique.

Il était intéressant d'opérer avec de la soude caustique et de comparer les résultats aux précédents, la soude caustique étant la plus utilisée techniquement et le meilleur marché.

a) En opérant à la même température de 230°, même en prolongeant beaucoup la réaction, et en augmentant la quantité d'alcali, la fusion n'est que partielle. A 260°, par contre, et même à 250°, on constate de fortes oxydations, d'autant plus fortes que la quantité d'alcali est grande. La température de 240° est optima, on voit donc que cette dernière doit être exactement déterminée; les quelques chiffres qui suivent souligneront la chose :

2 p. NaOH, 3 p. H<sub>2</sub>O, 230°, 18 h. = 75% anthrol  
 2 p. NaOH, 3 p. H<sub>2</sub>O, 240°, 13 h. = 98% anthrol  
 2 p. NaOH, 3 p. H<sub>2</sub>O, 250°, 10 h. = 59% anthrol, forte oxydation.

b) Une quantité de soude caustique correspondant à une partie en poids est suffisante, une plus forte quantité permet de diminuer un peu la durée de fusion, un trop grand excès d'alcali, par contre (3 à 4 parties), favorise les oxydations.

c) On peut opérer avec une dilution correspondant à deux parties d'eau, mais trois parties sont optima, une plus grande dilution demanderait une durée de fusion supérieure.

d) La durée de fusion est fonction du mélange réactionnel, mais elle dépend surtout de la température à laquelle on opère, plus la température est élevée, plus la prolongation de la fusion est nuisible.

En résumé il faut opérer la fusion dans les conditions suivantes :

1 à 2 parties NaOH, 3 parties H<sub>2</sub>O, 240°, 10 à 12 heures; le rendement en  $\alpha$ -anthrol est d'environ 95%.

L'avantage consiste donc à pouvoir travailler avec de plus faibles quantités d'alcali que dans un creuset, et avec de la soude caustique aussi bien qu'avec de la potasse. Au lieu de 270°, il ne faut que 230° avec la potasse caustique et 240° avec la soude caustique. La durée de fusion est, par contre, beaucoup plus longue dans l'autoclave, ce qui ici n'a pas d'inconvénients puisque l'on opère à l'abri de l'air.

## II. FUSION DU DÉRIVÉ $\beta$ -SULFONIQUE.

### 1) Fusion avec la potasse caustique.

On ne peut ici réduire la quantité d'alcali par rapport à celle utilisée dans le creuset, la température doit être d'autre part plus élevée que pour le dérivé  $\alpha$ ; il faut travailler dans des conditions suffisamment énergiques pour ne pas avoir besoin de trop prolonger la réaction, ce qui serait nuisible :

avec 3 p. KOH, 3 p. H<sub>2</sub>O, et à 260° pendant 14 h., le rendement n'est que de 85%.

### 2) Fusion avec la soude caustique.

a) La température doit être encore élevée, la réaction sans cela est trop lente, ce qui favorise les oxydations.

b) Pour la même raison on ne peut abaisser la quantité d'alcali au-dessous de trois parties en poids.

c) Une dilution correspondant à trois parties d'eau est optima, avec une plus faible dilution la masse est irrégulièrement fondue, une plus grande dilution exigerait une température de fusion plus élevée ou prolongerait la durée de réaction.

Donnons quelques chiffres :

3 p. NaOH, 3 p. H <sub>2</sub> O, 260°, 6 h. = 80%	anthrol
3 p. NaOH, 3 p. H <sub>2</sub> O, 285°, 5 h. = 95%	„
3 p. NaOH, 4 p. H <sub>2</sub> O, 285°, 6 h. = 93%	„
4 p. NaOH, 3 p. H <sub>2</sub> O, 285°, 3 h. = 91%	„
3 p. NaOH, 3 p. H <sub>2</sub> O, 290°, 2 h. = 82%	„
3 p. NaOH, 3 p. H <sub>2</sub> O, 290°, 4 h. = 95%	„
3 p. NaOH, 3 p. H <sub>2</sub> O, 290°, 6 h. = oxydé	

Les conditions optima sont :

3 p. NaOH, 3 p. H<sub>2</sub>O, 290°, et 4 h.  $\frac{1}{2}$ .

On ne peut donc pas ici abaisser la température et la quantité d'alcali, par rapport au procédé en creuset, dans les mêmes proportions que pour le dérivé  $\alpha$ , la fusion dans l'autoclave se montre ainsi plus

intéressante pour l'acide  $\alpha$  que pour le  $\beta$ . En outre, alors que pour le dérivé  $\alpha$ , et avec une partie de soude caustique, la température optima est de 240° et la durée de 10 h. (si l'on opère à 250° la réaction est plus rapide, mais on ne peut éviter une oxydation), pour le dérivé  $\beta$  il faut une réaction brusquée, des conditions opératoires plus énergiques, davantage d'alcali et une température plus élevée: la fusion devant être ici de courte durée.

Le tableau suivant résume les principaux résultats obtenues et permet de les comparer avec les données de la littérature:

Acide $\alpha$ -sulfonique					Acide $\beta$ -sulfonique			
Litt.	5 KOH	—	280° à 300°	½ h.	8 KOH	—	310°	½ h.
Creuset	3 KOH	—	270°	3 h.	3 KOH	—	300°	½ h.
	—	—	—	—	3 NaOH	—	310°	1 h.
Autocl.	1 KOH	2 H <sub>2</sub> O	230°	7 h.	3 KOH	3 H <sub>2</sub> O	270°	4 h.
	1 NaOH	2 H <sub>2</sub> O	240°	10 h.	3 NaOH	3 H <sub>2</sub> O	290°	4½ h.

On constate, comme chez le naphthalène, la plus grande stabilité de l'acide  $\beta$ -sulfonique, cependant les acides anthracéniques subissent la fusion alcaline relativement plus facilement que leurs homologues naphthaléniques, l' $\alpha$ -sulfo-naphthalène demande en effet dans l'autoclave une température de 290—300°, et le  $\beta$  de 300—330°, pendant 10 heures<sup>1)</sup>.

Les  $\alpha$ - et  $\beta$ -anthrols peuvent donc être préparés sans difficulté à partir des acides sulfoniques correspondants, et avec d'excellents rendements. L'énorme excès d'alcali indiqué dans la littérature n'est pas nécessaire, il est même nuisible. Enfin l' $\alpha$ -anthrol nécessite des conditions de travail bien différentes de celles du  $\beta$ -anthrol. Notons encore que la potasse peut être avantageusement remplacée par de la soude caustique.

D'une façon générale, les résultats auxquels nous sommes parvenus, dans l'autoclave, sont en parfaite concordance avec ceux que l'on obtient en chimie naphthalénique.

Au point de vue du rendement les fusions présentent un maximum en fonction de la durée. Si l'on dépasse la durée optima, le rendement diminue, et cela d'autant plus rapidement que la température de fusion est plus élevée ou l'excès d'alcali plus considérable. La durée de fusion est donc fonction de ces facteurs, ainsi que de la dilution de la masse: à une plus forte concentration correspond une moins longue durée.

<sup>1)</sup> Willson et Meyer — B. 47, 3160 (1914).

Cependant, dans l'autoclave, il y a une limite qu'il ne faut pas dépasser, celle où la masse ne peut plus s'obtenir suffisamment homogène.

L'augmentation de la quantité d'alcali correspond à une augmentation de rendement, mais ne se révèle plus intéressante au delà des limites indiquées, et favorise alors les oxydations.

La température optima est relativement indépendante de ces différents facteurs, elle est caractéristique pour le produit à fondre. Dans l'autoclave, suivant que l'on opère avec de la potasse ou de la soude caustique, 230 et 240° pour l' $\alpha$ -sulfo-anthracène, et 270 et 290° pour le  $\beta$ -sulfo; dans le creuset, avec de la potasse caustique, 270 et 300° pour les dérivés  $\alpha$ -et  $\beta$ -sulfoniques.

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

### Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XIII<sup>1)</sup>.

#### Über die Oxydation der 13- bis 17-gliedrigen monocyclischen Ketone mit Caro'scher Säure zu den 14- bis 18-gliedrigen Lactonen

von L. Ruzicka und M. Stoll.

(19. X. 28.)

*M. Kerschbaum*<sup>2)</sup> ist der Nachweis gelungen, dass in zwei nach Moschus duftenden Pflanzenölen, im Moschuskörneröl und im Angelicaöl, Lactone anwesend sind mit einer Zahl Ringglieder, die etwa dieselbe ist wie bei den tierischen Moschusriechstoffen Muscon und Zibeton. Im Angelicaöl ist das Lacton der Pentadecanol-(15)-säure-(1) enthalten (I) und im Moschuskörneröl das Lacton der Ambrettolsäure (II):



Diese Lactone sind aber nicht in reiner Form isoliert worden. Vom Lacton I wurden von *Kerschbaum* weder Analysen noch irgendwelche physikalischen Konstanten angegeben. Das Ambrettolid wird als Flüssigkeit vom Sdp. 185—190° (16 mm) und  $d^{20} = 0,938$  beschrieben, dessen Kohlenstoffgehalt 1—1,5% oberhalb des theoretischen liegt. Bei der katalytischen Reduktion des Ambrettolids erhielt *Kerschbaum* das Lacton der Hexadecanol-(16)-säure-(1) als ziemlich dünnflüssiges Öl vom Sdp. 175—180° (13 mm)<sup>3)</sup>. Die Konstitution dieser

<sup>1)</sup> XII. Mitt. vergl. Helv. 11, 686 (1928).

<sup>2)</sup> B. 60, 902 (1927).

<sup>3)</sup> Vergl. die Bemerkungen über diese Konstanten und Eigenschaften weiter unten.

Lactone wurde durch Verseifung zu den Oxysäuren und weitere Oxydation der letzteren bewiesen.

*Kerschbaum* hat auch eine synthetische Bildungsweise des Lactons I beschrieben, die darin besteht, dass das Silbersalz der Brompentadecylsäure mit Xylol am Rückfluss gekocht wird. Es entsteht dabei eine geringe Menge eines in kalter Lauge unlöslichen, nach Moschus duftenden Öls, über dessen Eigenschaften aber keine näheren Angaben vorliegen. In einer Patentschrift<sup>1)</sup> der Firma *Haarmann & Reimer* wird ausserdem nach dem gleichen Verfahren die Bereitung des Lactons der Hexadecanol-(16)-säure-(1) und des Ambrettolids selbst angegeben, wobei als Characteristica der Reaktionsprodukte nur die innerhalb 10—20° liegenden Siedepunkte mitgeteilt sind.

Die einzige positive Stütze, dass in den erwähnten natürlichen wie synthetischen Produkten der Moschusduft tatsächlich von Lactonen herrührt, liegt in dem Verschwinden des Geruchs nach der Verseifung. Zur genauen Prüfung des Zusammenhanges zwischen Zahl der Ringglieder und Geruch, sowie anderen Eigenschaften war es natürlich erwünscht, die reinen Lactone kennen zu lernen. Wir konnten diese gewinnen durch Einwirkung von *Caro'scher Säure* auf die Ketone nach der Methode von *Baeyer* und *Villiger*<sup>2)</sup>. Diese Forscher sind der Meinung, dass bei der Reaktion drei Klassen von Verbindungen entstehen: einfache Peroxyde, polymere Peroxyde und Lactone; isoliert wurden allerdings nur Vertreter der letzteren beiden Gruppen. *Baeyer* und *Villiger* nehmen weiter an, dass sich die einfachen Peroxyde in die Lactone umlagern. In reinem Zustand konnten die Lactone allerdings nur ausgehend von gewissen Terpenketonen wie Menthon und Campher isoliert werden, während bei der Oxydation des Cyclo-heptanon die Entstehung des Lactons nur auf Grund der Verseifung des unreinen Reaktionsproduktes zur entsprechenden Oxysäure gefolgert werden konnte. Bei Cyclo-hexanon liegen dagegen überhaupt keine genaueren experimentellen Beobachtungen über den Verlauf der Reaktion vor. *Baeyer* und *Villiger* geben weiter an, dass die Reaktionstemperatur bei der Einwirkung von *Caro'scher Säure* auf Ketone unterhalb 20° zu halten ist, da sonst die Lactone leicht aufgespalten werden.

Am Beispiel des Exaltons (Cyclo-pentadecanon) wurden zunächst die Bedingungen der Einwirkung von *Caro'scher Säure* auf ein hochgliedriges Keton genauer untersucht. In Petrolätherlösung findet unterhalb 20° nur sehr langsam Einwirkung statt. Bei 30° konnte die Bildung des Lactons neben polymerem Peroxyd konstatiert werden. Analog war auch der Verlauf der Reaktion in Eisessiglösung bei 40°. Bei noch höherer Temperatur, etwa 50—65°, bildet sich dagegen in etwa 50proz. Ausbeute das Lacton ohne nennenswerte Beimengung

<sup>1)</sup> Anmeldung H. 105 677, Kl. 12 o, eingereicht 5. III. 1926.

<sup>2)</sup> B. 32, 3625 (1899); 33, 862 (1900).

von Peroxyd. Daneben entstehen in allen Fällen saure Reaktionsprodukte, ein Gemisch von Etholiden, die wohl entstanden sind durch gegenseitige Veresterung zwischen der Oxy- und der Carboxylgruppe zweier oder mehrerer Molekeln der Oxysäure, welche ihre Bildung der Aufspaltung eines Teils des Lactons verdankt. Ein solches dimolekulares Etholid konnte in reiner Form gewonnen werden; durch Verseifung entstand daraus die Pentadecanol-(15)-säure-(1), die durch Oxydation zur Tridecan-1,13-dicarbon-säure identifiziert wurde.

Das polymere Exalton-peroxyd schmilzt bei 180°, gibt beim Erhitzen mit 30-proz. Schwefelsäure, sowie beim Schmelzen Exalton. Auch durch Reduktion mit Zink und Essigsäure kann daraus das Keton regeneriert werden. Das Exalton-peroxyd wirkt, analog den polymeren Peroxyden von *Baeyer* und *Villiger*, auf Kaliumjodid nicht ein.

Das Lacton der Pentadecanol-(15)-säure-(1) ist in kalter Natronlauge unlöslich; in warmer löst es sich langsam, wird dagegen von warmer alkoholischer Lauge rasch verseift. Es bildet sich dabei die Oxysäure, die auch hier durch Oxydation zur Tridecan-1,13-dicarbon-säure identifiziert wurde. Aus dem ganzen Verhalten dieses Lactons, sowie besonders auch aus seiner Bildung bei Temperaturen, wo die  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\zeta$ -Lactone leicht gespalten werden, folgt, dass der hochgliedrige Lactonring überraschend beständig ist.

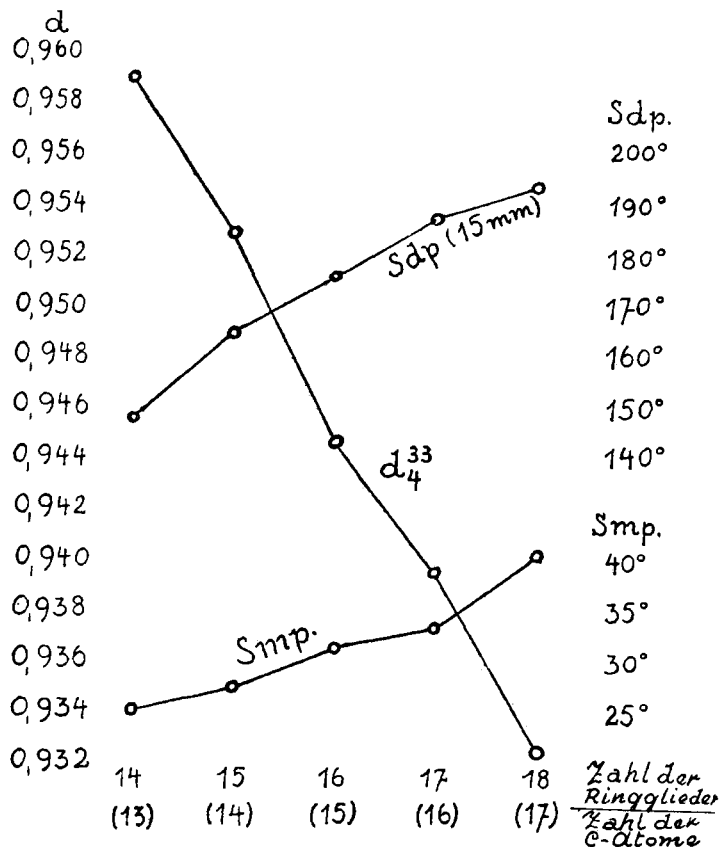
In analoger Weise und mit ähnlichem Erfolg wurden auch aus den 13-, 14-, 16- und 17-gliedrigen Ketonen die Lactone hergestellt. Die Konstitution dieser Lactone wurde, bis auf das der noch unbekanntes Tetradecanol-(14)-säure-(1), durch Überführung in bekannte Produkte sichergestellt; aber auch in diesem einen Falle dürfte wohl kaum ein Zweifel an dem wirklichen Vorliegen des Lactons möglich sein; denn die physikalischen Eigenschaften dieser homologen Reihe der fünf hochgliedrigen Lactone zeichnen sich durch einen sehr regelmässigen Verlauf aus, wie ein Blick auf folgende Tabelle und die Figur 1 zeigt.

Physikalische Eigenschaften der cyclischen Lactone:

Zahl der Ringglieder	14	15	16	17	18
Sdp. bei 15 mm	148°	165°	176°	188°	194°
Smp. . . . .	25–26°	27–28°	31–32°	33–34°	40–41°
$d_4^{33}$ . . . . .	0,9590	0,9528	0,9447	0,9396	0,9326
$n_D^{33}$ . . . . .	1,4649	1,4671	1,4669	1,4671	1,4669
$EM_D$ <sup>1)</sup> . . . . .	–0,54	–0,41	–0,37	–0,46	–0,36

<sup>1)</sup> Gefunden nach den exp. Werten im Versuchsteil.





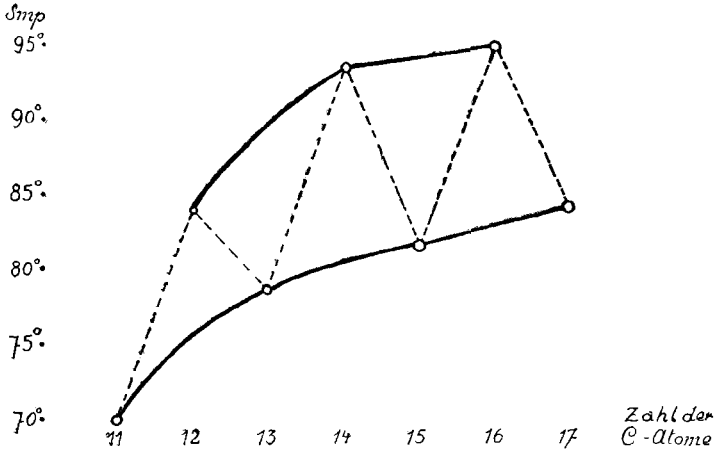
Figur 1.  
(Physikalische Eigenschaften der cyclischen Lactone.)

Die graphische Darstellung in Figur 1 lässt erkennen, dass sowohl Siedepunkt wie auch Schmelzpunkt und Dichte eine, wenn auch sehr geringe, und beinahe innerhalb die Versuchsfehler fallende aber anscheinend regelmässige Oszillation zeigen: die Lactone mit ungerader Ringgliederzahl (also gerader Zahl C-Atome) besitzen die relativ höhere Dichte und den höheren Siedepunkt, aber den relativ niedrigeren Schmelzpunkt. Im Zusammenhang damit ist es von Interesse, dass bei den entsprechenden Oxysäuren die Oszillation der Schmelzpunkte viel intensiver ist (vergl. Fig. 2) und dann auch im umgekehrten Sinne verläuft: die Oxysäuren mit gerader Zahl C-Atome haben den höheren Schmelzpunkt.

Die Oxysäuren zeigen somit die gleichartige Oszillation der Schmelzpunkte (höheren Schmelzpunkt bei den geradzahligen Gliedern) wie die anderen homologen Reihen der aliphatischen Verbindungen, die

in grösster Vollständigkeit von *P. Chuit* und *G. Malet*<sup>1)</sup> zusammengestellt sind.

Von Interesse ist es, in diesem Zusammenhang die entsprechenden Verhältnisse bei den cyclischen Ketonen hervorzuheben<sup>2)</sup>. Oberhalb des 14-Ringes ist der Verlauf der Dichte ziemlich regelmässig ohne deutlich erkennbare Oszillation und der Schmelzpunkt zeigt ein ganz unregelmässiges Schwanken. Dagegen wird in der Reihe der 7- bis 14-gliedrigen Ketone deutliche Oszillation beobachtet: bei den Ringen mit gerader Zahl Ringglieder relativ höheres spezifisches Gewicht und höherer Schmelzpunkt.



Figur 2.  
(Schmelzpunkte der  $\omega$ -Oxysäuren.)

Man sieht also übereinstimmend, dass, angefangen etwa vom 14-Ring, die Oszillation zwischen den geradzahligen und den ungeradzahligen Gliedern entweder ganz verschwindet oder doch so klein wird (wie z. B. bei den Lactonen), dass man vorläufig daraus wohl keine bestimmten Schlussfolgerungen ziehen kann. Macht man nach *H. Pauly*<sup>3)</sup> für die Oszillation der physikalischen Konstanten in den homologen Reihen die Oszillation des Dipolmomentes verantwortlich, so müsste also in der Reihe der höhergliedrigen Ringsysteme bei den geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern etwa das gleiche Dipolmoment auftreten. Es wäre natürlich von Interesse, solche Schlussfolgerungen experimentell zu prüfen.

Nach dem spez. Gew. des 17-gliedrigen Lactons (Dihydro-ambretto-lid) lässt sich auch der Reinheitsgrad des von *Kerschbaum* isolierten Ambrettolids beurteilen. Unter Berücksichtigung eines Ausdehnungs-

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 277 (1926).

<sup>2)</sup> Teilweise noch nicht publiziert.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Ch. **119**, 271 (1921); siehe auch *Rob. Müller*, Der Aufbau der chem. Verbindungen, Stuttgart, 1928, Seite 127.

koeffizienten<sup>1)</sup> bei den höhergliedrigen Verbindungen von etwa 0,0007 berechnet sich für das Dihydro-ambrettolid  $d_4^{20} = 0,949$ . Das Ambrettolid selbst sollte dann  $d_4^{20} =$  etwa 0,961 besitzen, wenn man hier den gleichen Unterschied in Rechnung stellt, wie er zwischen Zibeton und Dihydro-zibeton besteht ( $d_4^{20} = 0,925$  bzw. 0,913, also Differenz 0,012). Die von *Kerschbaum* für das rohe Ambrettolid angegebene  $d_4^{20} = 0,938$ , also mehr als 0,02 unterhalb des zu erwartenden Wertes, lässt auf eine beträchtliche Verunreinigung des Präparates durch Fremdkörper schliessen. Darauf weist auch die Angabe *Kerschbaum's* hin, dass das Dihydro-ambrettolid ein ziemlich dünnflüssiges Öl sei, während unser synthetisches Präparat dickflüssig ist und rasch zu einer bei 33—34° schmelzenden Masse erstarrt.

Bemerkenswert ist noch das bei den Lactonen beobachtete durchwegs negative Inkrement der Molekularrefraktion von durchschnittlich 0,43. Es scheint, dass ein geringes negatives Inkrement für die hochgliedrigen Verbindungen an und für sich charakteristisch ist, da man auch bei den Ketonen und Kohlenwasserstoffen durchwegs ein solches beobachtet<sup>2)</sup>.

Schliesslich sei noch auf die Geruchsverhältnisse der cyclischen Lactone hingewiesen. Das 14-, 15-, 17- und 18-gliedrige Lacton besitzt jeweils einen ähnlichen Geruch wie das Keton mit gleicher Zahl Ringglieder. Die praktische Geruchsidentität des Exaltons und des 15-gliedrigen Lactons ist überraschend. Während aber in der Ketonreihe das Geruchsoptimum beim 15-gliedrigen Vertreter anzutreffen ist, liegt es in der Reihe der Lactone um ein Glied höher, also dennoch bei den zwei Verbindungen mit 15 Kohlenstoffatomen. Der Geruch des 16-gliedrigen Lactons, das wir für die Praxis als „Exaltolid“ bezeichnet haben, erinnert gleichzeitig an Moschus und auch etwas an Ambra; er ist jedenfalls voller und anhaftender als der des Exaltons<sup>3)</sup>. Da dieses Lacton im Angelicaöl enthalten ist, dort aber infolge von Beimengungen seine Geruchsqualitäten nicht voll entfalten kann, so sieht man auch hier wieder den alten Erfahrungssatz bestätigt, dass die chemische Reinheit die Vorbedingung einer zuverlässigen Geruchsbeurteilung bildet.

### Experimenteller Teil.

*Oxydation des Exaltons mit Caro'scher Säure zum Exaltolid (Lacton der Pentadecanol-(15)-säure-(1)) und dem Exalton-peroxyd.*

1. In Petrolätherlösung bei etwa 30°. Bildung von Lacton und Peroxyd.

30 g destilliertes Exalton wurden in 45 g Benzin gelöst. Dazu wurde unter gutem Rühren eine Lösung zugetropft, welche folgender-

<sup>1)</sup> Vergl. eine spätere Abhandlung.

<sup>2)</sup> Vergl. Helv. **9**, 518 (1926) und spätere Publikationen.

<sup>3)</sup> Für die Darstellung des Exaltolids und der anderen hochgliedrigen Lactone hat die Firma *M. Naef & Co., A. G.* in Genf Patentschutz nachgesucht.

massen zusammengesetzt war: 620 g konz. Schwefelsäure wurden mit 120 g Wasser versetzt, mit Eis abgekühlt, und hierauf mit 240 g Kaliumpersulfat gut vermischt, wobei ein starker Geruch nach Ozon auftritt. Die Temperatur wurde bei der Oxydation des Exaltons durch Eiskühlung auf 29—35° gehalten. Jeder Zugabe des Reagens entsprach eine Temperaturerhöhung, so dass man leicht durch dessen Zuflussgeschwindigkeit die Temperatur regeln kann. Die Lösung färbte sich stark braun. Nach 4 Stunden wurde unterbrochen und auf Eis gegossen. Es schied sich sofort das Exalton-peroxyd aus, das weder in Wasser, Äther noch Carbonat löslich ist (vergl. darüber unten). Es wurde davon abfiltriert und gut mit Äther ausgewaschen. Nach dem Waschen der ätherischen Schicht mit Carbonat und Wasser wurde sie über Natriumsulfat getrocknet und dann vom Äther befreit. Der Rückstand wurde mit überschüssiger alkoholischer 10-proz. Semicarbazidlösung auf 50° erwärmt und dann in einer Porzellanschale verdunsten gelassen. Der ölige, mit wenig Krystallen durchsetzte Rückstand wurde mit Petroläther ausgezogen, wobei etwa 1 g eines bei 145—155° schmelzenden Semicarbazons ungelöst bleibt. Die Petrolätherlösung wurde mit Carbonat und Wasser gewaschen und das darin gelöste Produkt im Vakuum destilliert, wobei starkes Schäumen auftritt, da wahrscheinlich noch etwas Peroxyd beigemischt war. Bei der zweiten Destillation ging die Substanz bei 171—174° (14 mm) über. Das farblose, dickliche Öl (= 7,6 g) erstarrte bald zu einem kompakten Krystallbrei. Durch Aufstreichen auf Filtrierpapier konnte das Exaltolid in langen Nadeln erhalten werden, welche bei 31—32° schmolzen.

2. In Petrolätherlösung bei 50° (a) und 65° (b). Bildung von Lacton ohne Peroxyd.

a. 27 g Exalton, gelöst in 45 g Benzin, wurden mit einer filtrierten Lösung von 160 g Kaliumpersulfat in 400 g konz. Schwefelsäure und 74 g Wasser so rasch versetzt, dass die Temperatur immer ungefähr bei 50° lag. Durch Eiskühlung wurde eine zu starke Erhöhung der Temperatur vermieden. Nach 2 Stunden wurde auf Eis gegossen und wie oben aufgearbeitet. Die neutralen Teile wogen 18 g, die sauren Teile 8 g. Peroxyd konnte keines mehr isoliert werden, obschon sich auch hier eine beträchtliche ätherunlösliche Zwischenschicht gebildet hatte, die die Aufarbeitung sehr erschwerte. Das Neutrale wurde bei 12 mm rektifiziert: 3,1 g gingen bei 130—160°, 12 g bei 160—165° über und als Rückstand blieben 2,9 g zurück. Beide Fraktionen wurden unter schwachem Erwärmen mit alkoholischer Semicarbazidlösung geschüttelt und das Gemisch dann in einer Porzellanschale verdunsten gelassen. Es wurde so nach dem Digerieren mit Petroläther 2,5 g Exalton-semicarbazon gewonnen.

Das nicht mit Semicarbazid in Reaktion getretene Öl wurde nochmals destilliert und ging bei 10 mm Druck zwischen 167—170° über.

In der Vorlage erstarrte es sofort zu den bei 30° schmelzenden Nadeln des Exaltolids. Die Ausbeute betrug 11,9 g = 47 Gewichtsprozent.

b. Ein weiterer Versuch mit den doppelten Mengen wurde anfangs eine halbe Stunde bis auf 65°, dann 1½ Stunde auf 40—35° erhitzt. Um das Produkt vor weiterer Verseifung zu schützen, wurden nach und nach 100 cm<sup>3</sup> Petroläther zugegeben. Die Lösung hatte sich diesmal sehr tief braun gefärbt, und eine Art Kohle wurde ausgeschieden. Durch oftmaliges Ausschütteln mit Benzol und Äther, sowie durch Auskochen mit Benzol konnte das Reaktionsprodukt gewonnen werden. Auch in diesem Versuch hatte sich gar kein Peroxyd gebildet. Die neutralen Teile wogen 27 g, die sauren 26 g. Bei der Destillation des Neutralen im Vakuum erhielt man 24,2 g zwischen 160—170° (12 mm) siedendes Produkt und daneben 3 g Rückstand. Aus dem Destillat liessen sich 4 g Exalton in Form seines Semicarbazons abscheiden. Die Ausbeute an Exaltolid betrug also 43,5%.

3. In Eisessiglösung bei etwa 40°. Bildung von Lacton und Peroxyd.

Weitere Versuche, bei denen als Lösungsmittel Eisessig angewandt wurde, gaben schlechte Ausbeuten an Lacton. Es entsteht so viel Peroxyd, Oxysäuren und Harze. Die Lactonausbeuten schwanken zwischen 10—20%. Die Aufarbeitung war auch nicht leichter, da die Essigsäure die Etholidbildung aus der Oxysäure beschleunigt und daher die Abtrennung der letzteren infolge Bildung von unfiltrierbaren Zwischenschichten erschwert. In folgender Tabelle sind die Resultate zweier Versuche angegeben, bei denen die Exaltonlösung in die Caro-sche Säure eingetrofft wurde. Die Aufarbeitung geschah folgendermassen. Das mit Eiswasser verdünnte Reaktionsprodukt wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die unfiltrierbare Zwischenschicht wurde mit Benzol ausgekocht.

Versuch a.		Versuch b.	
Ansatz: 400 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 g H <sub>2</sub> O 140 g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , 25 g Exalton 100 g Eisessig		800 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 144 g H <sub>2</sub> O, 250 g Persulfat, 50 g Exalton, 100 g Eisessig	
Temp.	20—40—30°	30—45°	
Peroxyd	7,8 g = 31%	17,1 g = 34%	
Exaltonsemicarb.	1,8 g = 7,2%	1,5 g = 3%	
Lacton destilliert	4 g = 16%	8 g = 16%	
Oxysäuren u. Etholide	5,6 g = 22,4%	8,7 g = 17,6%	
Harze	6 g = 21%	15 g = 30%	

Beide Extrakte wurden getrennt mit Carbonat von den sauren Anteilen befreit, was nicht ohne viel Mühe gelang. Die Zwischenschichten wurden jeweils filtriert und extrahiert. Die benzolische Lösung

wurde nun im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das Peroxyd bleibt dabei zum grössten Teil unlöslich zurück und wird abfiltriert. Beim Einengen der ätherischen Lösung scheidet sich von neuem Peroxyd aus. Der noch gelöste Rest des Peroxyds zersetzt sich bei der Destillation. Mit alkoholischer Semicarbazid-Lösung wird aus dem Destillat das Exalton entfernt und das resultierende Exaltolid destilliert.

*Über das Exaltolid (Lacton der Pentadecanol-(15)-säure-(1)).*

Das Exaltolid konnte bisher nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Die bei der Vakuumdestillation erhaltene, schon fast reine in Nadeln krystallisierende Substanz kann durch Aufstreichen auf Filtrierpapier von geringen Mengen beigemengten Öls befreit werden. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 31—32°. Der Geruch erinnert an Ambra und Moschus.

0,1275 g Subst. gaben 0,3494 g CO<sub>2</sub> und 0,1330 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,94 H 11,74%

Gef. „ 74,70 „ 11,67%

$d_4^{41} = 0,9383$      $n_D^{41} = 1,4633$      $M_D$  für C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> ber. = 70,92; gef. = 70,55.

Der nicht krystallisierende Teil wurde auch analysiert. Es liegt hier etwas verunreinigtes Lacton vor.

0,1173 g Subst. gaben 0,3232 g CO<sub>2</sub> und 0,1317 g H<sub>2</sub>O

Gef. C 74,85    H 12,56%

Verseifung des Exaltolids zur Pentadecanol-(15)-säure-(1) und Oxydation derselben.

Mit 5-proz. Natronlauge in der Kälte geschüttelt wird das Lacton nicht merklich angegriffen. Sogar als die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt wurde, schwamm das Lacton als Öl oben auf. Setzte man jedoch Alkohol zu, so wurde es augenblicklich verseift.

0,5325 g des Lactons verbrauchen bei 8-stünd. Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Wasserbade 4,45 cm<sup>3</sup> der 0,5-n. Lösung.

Äquivalentgew. für C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. 240,2, Gef. 239,3.

Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde in Wasser aufgenommen und unter Eiskühlung mit eiskalter 2-proz. Schwefelsäure angesäuert. Die abgeschiedene Oxysäure wurde mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mehrmals aus einem Gemisch von Äther-Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen Nadelchen schmelzen bei 82—82,5°.

0,0572 g Subst. gaben 0,1456 g CO<sub>2</sub> und 0,0595 g H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 69,72 H 11,69%

Gef. „ 69,42 „ 11,63%

Diese Oxysäure wurde in Eisessig gelöst und mit Chromsäure-Eisessiglösung bis zur Grünfärbung in der Wärme oxydiert. Die durch Wasser und Salzsäure ausgeschiedene Dicarbonsäure wurde mit heissem

Benzol aufgenommen und aus diesem Lösungsmittel zweimal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 108—109°. Die Mischprobe mit synthetischer Tridecan-1,13-dicarbonssäure vom Smp. 112—113° schmolz bei 108—109°.

*Peroxyd des Exaltons.*

Die bei der Oxydation von 30 g Exalton mit *Caro'scher Säure* bei etwa 30° (Versuch 1) erhaltenen 8 g weder in Äther noch in Carbonat löslichen Produkts wurden mit Toluol ausgekocht und noch warm von den wässrigen Teilen getrennt. Die aus der Toluollösung ausgeschiedenen Krystalle wurden noch zweimal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert und schmolzen dann bei 179—180°. In warmer Natronlauge sind sie unlöslich. Aus Kaliumjodid scheiden sie kein Jod aus.

0,1040 g Subst. gaben 0,2856 g CO<sub>2</sub> und 0,1121 g H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 74,94	H 11,74%
	Gef. „ 74,89	„ 12,06%

Da das Peroxyd in Äther immerhin etwas löslich ist, so ist es schwer, das Lacton vollständig frei davon zu erhalten. Die geringe Beimengung verursacht dann bei der Destillation des rohen Lactons das Schäumen. Da sich jedoch das Peroxyd bei seinem Schmelzpunkt in Exalton und Sauerstoff zersetzt, so wird es auch bei der Destillation vollständig gespalten. Für die Gewinnung reinen Lactons ergibt sich daher die Notwendigkeit, das Gemisch des Peroxyds, Lactons und unangegriffenen Exaltons vor der Behandlung mit Semicarbazid einmal zu destillieren.

Der Geruch des Peroxyds erinnert auch an Exalton; doch ist er viel schwächer, dafür aber anhaftender.

Reduktion des Peroxyds zu Exalton. 2 g wurden mit 2 g Zinkstaub und 4 g Eisessig in 20 cm<sup>3</sup> Benzol 15 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nun wurde das Zink mit Schwefelsäure vollständig gelöst und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieben 1,8 g einer bei 55° schmelzenden Masse. Durch Behandlung mit alkoholischer Semicarbazidlösung erhält man daraus quantitativ das bei 189—190° schmelzende Exalton-semicarbazon, das durch die Mischprobe identifiziert wurde. Erhitzt man das Peroxyd längere Zeit mit Toluol, so bildet sich Exalton und Benzaldehyd, welcher leicht am Geruch zu erkennen ist.

Überführung des Peroxyds in Exalton mit Schwefelsäure. 1,2 g Peroxyd wurden mit 90-proz. Schwefelsäure kurz erwärmt und auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt hatte sich tief braun gefärbt und war fest geworden. Es wurde in Äther aufgenommen und mit Natronlauge von den sauren Teilen befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 0,4 g in Nadeln erstarrendes Exalton, welches ebenfalls quantitativ in das Semicarbazon überführbar war. Die sauren Teile gaben 0,3 g braune, feste Säure.

*Die sauren Produkte der Oxydation des Exaltons mit Caro'scher Säure  
(= Etholid).*

Zur Identifizierung der in Carbonat löslichen Anteile von der Oxydation von 30 g Exalton bei etwa 30° (Versuch 1) wurden diese mit 10-proz. Salzsäure angesäuert und in Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 11 g Säuren. Ein kleiner Teil der Säuren ist in Äther unlöslich und besteht aus einer verkohlten und verharzten Masse. Die ätherlöslichen Säuren wurden durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und hierauf in der Kälte sehr vorsichtig angesäuert. Das ausgefallene flockige Pulver wurde aus Essigester zweimal umkrystallisiert und schmolz dann bei 81—82°. Zwei weitere Umkrystallisationen erniedrigten den Smp. auf 75—77°. Eine Analyse dieses Produktes zeigt, dass hier wohl das dimolekulare Etholid aus 2 Mol Pentadecanol-(15)-säure-(1) vorliegt, das schon im Reaktionsprodukt anwesend war oder durch partielle Verseifung noch höhermolekularer ursprünglicher Etholide entstanden ist oder sich aber beim Umkrystallisieren aus monomolekularer Oxsäure gebildet hatte.

0,0924 g Subst. gaben	0,2444 g CO <sub>2</sub>	und	0,0948 g H <sub>2</sub> O
C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (Exaltolid)	Ber. C 75,0	H 11,7	%
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> (Oxsäure)	„ „ 69,8	„ 11,6	%
C <sub>30</sub> H <sub>58</sub> O <sub>5</sub> (Etholid)	„ „ 72,23	„ 11,4	%
	Gef. „ 72,13	„ 11,48%	

2 g des Produkts wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 1 g Chromsäure in Eisessig 20 Stunden am Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde mit Salzsäure versetzt und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und lieferte beim Erkalten eine rein weisse Säure vom Smp. 110—112°, welche mit synthetischer Tridecan-1,13-dicarbonensäure keine Depression gab.

*Lacton der Tridecanol-(13)-säure-(1).*

5 g Cyclo-tridecanon wurden in 15 g Petroläther gelöst und unter guter Rührung in einem Kolben mit einer Lösung von 100 g konz. Schwefelsäure, 18 g Wasser und 40 g Kaliumpersulfat versetzt. Die Lösung war zuerst filtriert worden und wurde dann so rasch zugetropft, dass die Temperatur innert 12 Minuten von 36° auf 45° stieg, um dann nach weiteren 10 Minuten wieder auf 30° zu sinken. Dann wurde noch weitere 10 Minuten gerührt, hierauf 50 cm<sup>3</sup> Petroläther zugesetzt und wieder kräftig durchgerührt. Das Gemisch scheidet sich dann in zwei Schichten, welche im Scheidetrichter sehr leicht getrennt werden können. Die überstehende klare Petrolätherlösung wurde nun mit 10-proz. Carbonat und Wasser gewaschen und vom Petroläther befreit. Es hinterblieben 2,1 g eines farblosen Öls, welches bei 147—148° (15 mm) sott und 0,1 g Rückstand hinterliess. Es wurde mit 6 cm<sup>3</sup> 10-proz. alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung kurz auf 30° erwärmt und dann in einer Porzellanschale verdunsten gelassen. Das ausgeschiedene



Semicarbazon wurde mit Wasser gewaschen und abfiltriert, mit leicht-siedendem Petroläther gut nachgewaschen und so vollständig von anhaftendem Öl befreit. Es wog 0,05 g und besteht aus dem Semicarbazon des nicht umgesetzten Cyclo-tridecanons.

Aus dem Petroläther wurde das Lacton als farblose Flüssigkeit erhalten, welche bei 147—148° (14 mm) sott. Das Destillat erstarrte sofort. Es wurde auf Filtrierpapier gestrichen und schmolz dann bei 25—26°.

0,0992 g Subst. gaben 0,2668 g CO<sub>2</sub> und 0,1024 g H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,52 H 11,40%  
Gef. „ 73,33 „ 11,52%

$d_4^{33} = 0,9590$   $n_D^{33} = 1,4649$   $M_D$  für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. = 61,69, Gef. = 61,15

Das Lacton ist in kalter 10-proz. Natronlauge nicht löslich, und in heisser löst es sich nur langsam. In alkoholischer Kalilauge wird es dagegen augenblicklich verseift. Zur Konstitutionsermittlung wurde das Lacton quantitativ verseift, die schwach trübe Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, wobei aber nur ein Teil der Säure ausfällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Äthergemisch konnte die Oxyssäure ziemlich leicht in schön krystallisierten Nadeln vom Smp. 77—78° erhalten werden.

0,5488 g Subst. verbrauchen 5,25 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Kalilauge.

Äquivalentgew. für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. 212,2; Gef. 209,0

Das Ende der Titration muss unter Alkoholzusatz gemacht werden. Indikator: Phenolphthalein.

Die Mischprobe mit der synthetischen<sup>1)</sup> Tridecanol-(13)säure-(1) vom Smp. 78—79° schmolz bei 78—79°.

#### *Lacton der Tetradecanol-(14)-säure-(1).*

Zu 10 g Cyclo-tetradecanon, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Petroläther, wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von Caro'scher Säure so rasch zuge tropft, dass die Temperatur sich von selbst zwischen 43—44° hielt. Die Caro'sche Säure wurde erhalten durch Eintragen von 160 g Kaliumpersulfat in eine kalte Mischung von 77 g Wasser und 400 g konz. Schwefelsäure und Filtrieren des kalten Gemisches. Nach 15 Minuten erhöhte sich die Temperatur nicht mehr, obschon man die Säure rasch zufließen liess. Nach 30 Minuten wurde der Versuch abgebrochen und aufgearbeitet wie beim vorigen Versuch.

Diesmal hatte sich beim Waschen des Petroläthers mit Wasser eine starke Zwischenschicht gebildet, welche jedoch leicht filtriert werden konnte, wenn man darauf achtete, dass der Petroläther vor dem Wasser durchs Filter ging.

<sup>1)</sup> Über die Synthese wird eine spätere Mitteilung von Ph. Chuit und Mitarbeitern berichten. Vergl. auch Helv. 10, 183 (1927).

Die Ausbeute an destillierbaren neutralen Teilen betrug nach der ersten Destillation 3,8 g (Sdp. 165—167°, bei 15 mm) und 0,2 g Rückstand. Durch die Behandlung mit Semicarbazidlösung wurden nur 0,05 g Semicarbazon abgetrennt. Bei der zweiten Destillation erhielt man ein vollständig farbloses, klares Öl, welches in der Vorlage vollständig erstarrte, bei 27—28° schmolz und bei 164—165° (16 mm) sott. Der Geruch hat grosse Ähnlichkeit mit dem des Exaltans.

0,1005 g Subst. gaben 0,2740 g CO<sub>2</sub> und 0,1074 g H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,27 H 11,58%  
Gef. „ 74,33 „ 11,96%

$d_4^{33} = 0,9528$  (beobachtet),  $d_4^{39} = 0,9480$  (berechnet),  $n_D^{39} = 1,4644$

M<sub>D</sub> für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. = 66,30, Gef. = 65,89 (bei 39°)

Das Lacton ist sehr langsam löslich in 10-proz. wässrigen Alkali, dagegen leicht in alkoholischen.

0,5275 g Subst. brauchen zur Verseifung 4,67 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Kalilauge

Äquivalentgew. für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. = 226,2; Gef. = 225,9

Die trübe Lösung wurde nach der Verseifung in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die so erhaltene Tetradecanol-(14)-säure-(1) wurde einmal aus Benzol-Äthergemisch krystallisiert und hatte dann einen Smp. von 93—95°. Diese Oxysäure ist noch unbekannt.

0,1682 g Subst. gaben 0,4232 g CO<sub>2</sub> und 0,1756 g H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68,8 H 11,5 %  
Gef. „ 68,61 „ 11,68%

*Lacton der Hexadecanol-(16)-säure-(1)* (Dihydro-ambrettolid).

10 g Cyclo-hexadecanon, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Petroläther, wurden in der beim Cyclo-tetradecanon beschriebenen Weise mit Caro'scher Säure oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Petroläther kräftig geschüttelt, ohne vorher die Säure mit Wasser zu verdünnen, und dann wie üblich aufgearbeitet. Die sauren Anteile wogen 5,5 g und schmolzen nach Umkrystallisieren aus Toluol bei 79—83°. Die neutralen Teile sotten bei 187—188° (15 mm) und wogen 3,2 g. Sie erstarrten nur sehr langsam in der Vorlage. Mit Semicarbazidlösung reagierte das Öl überhaupt nicht. Dagegen konnten Spuren von Peroxyd abgetrennt werden.

Bei der zweiten Destillation sott das Produkt wieder bei 188° (15 mm). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei tiefer Temperatur schmolzen die Krystalle bei 33—34°.

0,0942 g Subst. gaben 0,2608 g CO<sub>2</sub> und 0,1006 g H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 75,6 H 11,85%  
Gef. „ 75,50 „ 11,95%

$d_4^{39} = 0,9348$   $n_D^{39} = 1,4644$  M<sub>D</sub> für C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> ber. = 75,54; gef. = 75,08

Der Geruch erinnert stark an Dihydro-zibeton. Das Lacton verhält sich sonst gleich wie die vorigen. Bei der Bestimmung der Verseifungszahl musste am Schluss der Titration Alkohol zugegeben werden, da das Natriumsalz der Juniperinsäure in Wasser schwer löslich ist.

0,3216 g Subst. brauchten 2,55 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Kalilauge zur Verseifung.

Äquivalentgew. für C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> Ber. = 254,2; Gef. = 252,3

Aus der neutralisierten Lösung wurde die Juniperinsäure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und in Äther aufgenommen. Durch einmalige Krystallisation aus Benzol-Äther wurde eine Säure erhalten, welche bei 91—93° schmolz, und deren Mischprobe mit der natürlichen Juniperinsäure keine Depression gab.

*Lacton der Heptadecanol-(17)-säure-(1).*

25,7 g Dihydro-zibeton wurden in 45 g Benzin gelöst und dazu unter Rühren und Eiskühlung innert einer Stunde eine filtrierte Lösung, hergestellt aus 400 g Schwefelsäure, 72 g Wasser und 160 g Kaliumpersulfat, zulaufen gelassen. Die Temperatur steigt rasch auf 50°, sinkt dann wieder langsam auf 30°. Danach wird noch eine Stunde kräftig gerührt und dann die tief braun gefärbte dicke Lösung auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt wird mit viel Äther ausgezogen und mit Carbonat von den sauren Anteilen befreit. Letztere betragen 3,6 g und die neutralen Teile 19,8 g. Diese werden der fraktionierten Destillation bei 1/3 mm Druck unterworfen und dabei folgende Fraktionen aufgefangen.

1) 130—160° 1,5 g; 2) 160—170° 14,5 g; 3) 170—220° 3 g

Fraktion 2 wird mit 140 g 10-proz. alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung geschüttelt und in einer Porzellanschale eindunsten gelassen. Hierauf wird mit Wasser und Petroläther verdünnt und filtriert. Es hinterbleiben 5,5 g Dihydro-zibeton-semicarbazon vom Smp. 180°. Aus der Petrolätherlösung liessen sich 10,5 g des nicht in Reaktion getretenen Öls regenerieren. Letzteres wurde bei 2 mm Druck destilliert.

1) 145—152° 0,7 g; 2) 152—153° 9 g

Der Rückstand betrug nur 0,1 g.

Fraktion 2 wurde aus 85-proz. Alkohol bei 0° umkrystallisiert und hatte dann einen Smp. von 35—36°. Durch weitere Krystallisationen konnte er bis auf 40—41° gebracht werden.

Der Geruch ist ausserordentlich lang anhaftend und erinnert schwach an Dihydro-zibeton.

0,1073 g Subst. gaben 0,2979 g HCO<sub>2</sub> und 0,1159 g H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,05 H 12,02%

Gef. „ 75,71 „ 12,09%

$d_4^{45} = 0,9231$      $n_D^{45} = 1,4615$      $M_D$  für C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> Ber. = 80,16; Gef. = 79,80

Das Lacton zeigte mit Kaliumjodid gar keine Peroxydreaktion.

Aufspaltung zur Heptadecanol-(17)-säure-(1). 3 g Lacton wurden mit 70 cm<sup>3</sup> 10-proz. alkoholischer Kalilauge 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; hierauf destillierte man den Alkohol ab und nahm den Rückstand in Wasser auf. Durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure kann man die Oxysäure in rein weisser Form abscheiden. Durch mehrmaliges Krystallisieren aus Benzol-Äther konnte die Säure in Form von schönen weissen Blättchen erhalten werden, welche bei 84—85° schmolzen.

0,1027 g Subst. gaben 0,2696 g CO<sub>2</sub> und 0,1097 g H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 71,29 H 11,98%

Gef. „ 71,61 „ 11,96%

Die Mutterlaugen vom Umkrystallisieren wurden in der Wärme in Eisessig mit Chromsäure oxydiert, mit Salzsäure und Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Aus Benzol umkrystallisiert erhält man die Pentadecan-1,15-dicarbonsäure als weisses Pulver, welches bei 113° schmilzt und mit der synthetischen Säure keine Depression gibt.

Aufspaltung und Oxydation der sauren Anteile von der Lactonherstellung. Von den aus der Carbonatlösung bei der Lactonisolierung gewonnenen sauren Anteilen, die wohl aus Etholiden bestehen, wurden 3,6 g mit 36-proz. Natronlauge auf 150° erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung sehr vorsichtig angesäuert. Die ausgeschiedenen Flocken werden sofort in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterbleiben 1,2 g einer braunen Säure, welche bei ca. 70° schmilzt. Es liegt hier wohl die rohe Heptadecanol-(17)-säure-(1) vor, die ohne weitere Reinigung in 5 g Eisessig aufgelöst und mit 0,6 g Chromsäure in der Wärme oxydiert wurde. Dann wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet und aus Benzol umkrystallisiert. Es hinterbleibt ein weisses Pulver, welches bei 112° schmilzt und mit synthetischer Pentadecan-1,15-dicarbonsäure keine Depression gibt.

0,1021 g Subst. gaben 0,2544 g CO<sub>2</sub> und 0,0973 g H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 68,0 H 10,7 %

Gef. „ 67,95 „ 10,66%

Utrecht, Organ. Labor. der Universität, und Genf, Labor. der  
Firma *M. Naef & Co., A.-G.*

### Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XIV <sup>1)</sup>.

#### Die Ketone des 19-, 21- und 29-gliedrigen Kohlenstoffringes

von L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz.

(19. X. 28.)

Einerseits um die Grenzen der Cyclisierungsfähigkeit der Kohlenstoffkette kennen zu lernen, andererseits auch um die chemischen und verschiedene physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Molekularvolumen, Verbrennungswärme, Röntgenspektren im flüssigen und festen Zustande u. a. untersuchen zu können, sind wir bestrebt, möglichst hochgliedrige Ringe herzustellen und dann auch in der schon bekannten Reihe vorhandene Lücken auszufüllen, soweit es die schwierige Materialbeschaffung erlaubt und die Bedürfnisse der erwähnten Forschungsrichtungen erfordern. In diesem Zusammenhange sind die Darstellungen des Cyclo-nonadecanons aus dem Thoriumsalz der Octadecan-1,18-dicarbonsäure, des Cyclo-heneicosanons aus dem Yttriumsalz der Eicosan-1,20-dicarbonsäure und schliesslich des Cyclo-nonakosanons aus dem Yttriumsalz der Octakosan-1,28-dicarbonsäure versucht worden.

Die benötigten Dicarbonsäuren wurden durch Elektrolyse entsprechender Estersäuren gewonnen. Die Ausbeuten an den gesuchten Ketonen betragen einige Prozent, so dass es mit Aussicht auf Erfolg versucht werden kann, auch über den 30-gliedrigen Ring hinaus vorzudringen.

Die Konstitution des 19- und 21-gliedrigen Ketons wurde durch Oxydation zu den normalen Dicarbonsäuren mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen bewiesen. Bei dem 29-Ring wurde wegen der Kostbarkeit des Materials darauf verzichtet, da ja die kürzlich beschriebene Bildung des 30-gliedrigen Ringes zeigte, dass die Entstehung eines solchen Ringes unter den Versuchsbedingungen gut möglich ist. Übrigens stimmen die Eigenschaften des 29-gliedrigen Ketons gut mit den zu erwartenden überein.

#### *Cyclo-nonadecanon.*

50 g Octadecan-1,18-dicarbonsäure wurden durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge ins Dinatriumsalz verwandelt, wobei infolge von dessen Schwerlöslichkeit 8 Liter Wasser nötig waren. Das durch Fällen mit Thoriumnitrat gewonnene Thoriumsalz wurde zersetzt; dabei erhielt man 20 g neutraler Produkte, die kontinuierlich von 60° (12 mm) bis gegen 260° (0,5 mm) sieden. Mit steigendem Siedepunkt nimmt auch die Zähflüssigkeit zu. Die verschiedenen Fraktionen

<sup>1)</sup> XIII. Mitt. vergl. Helv. 11, 1159 (1928).

wurden mit Semicarbazidlösung in alkoholischer Lösung behandelt, wobei die Fraktion vom Sdp. 150—180° (0,5 mm) die Hauptmenge des erhaltenen Semicarbazons liefert. Geringe Mengen wurden noch aus den anschliessenden, etwa 20° tiefer und höher siedenden Fraktionen gewonnen. Im ganzen erhielt man nach gründlichem Waschen mit Petroläther 1,3 g Semicarbazon, wovon nach Umkrystallisieren aus Alkohol 1,2 g bei 182—183° schmolzen. Der Schmelzpunkt des in Form glänzender Blättchen krystallisierenden reinen Semicarbazons liegt bei 184°. Die Ausbeute an Keton beträgt danach etwa 2,5%.

3,336 mg Subst. gaben 0,377 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 726 mm)

3,163 mg Subst. gaben 0,353 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 727 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 12,45 Gef. N 12,42; 12,35%

Das aus dem reinsten Semicarbazon durch Erwärmen mit Oxal säurelösung gewonnene Cyclo-nonadecanon siedet bei 160° (0,3 mm), erstarrt vollständig zu einer bei 72° schmelzenden, in Strahlenbüscheln angeordneten Masse. Der Geruch ist äusserst schwach und erinnert noch etwas an das Zibeton.

3,616 mg Subst. gaben 10,835 mg CO<sub>2</sub> und 4,22 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O Ber. C 81,31 H 12,98%

Gef. „ 81,75 „ 13,05%

Oxydation. 0,8 g des Ketons wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0,65 g Chromtrioxyd in 1,2 cm<sup>3</sup> Wasser und 15 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 12 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure wurde mit Äther ausgezogen und in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Ein Teil des Ketons wird dabei zurückgewonnen. Die erhaltene Säure schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 107—111°. Durch sechsmaliges Umlösen wurde ein Schmelzpunkt von 119—120,5° erreicht. Die Mischprobe mit einem Präparat der synthetischen<sup>1)</sup> Heptadecan-1,17-dicarbonsäure vom gleichen Schmelzpunkt zeigt keine Depression.

Nach Erhitzen des Ketons mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° und Herstellung von Semicarbazon aus dem braungefärbten, durch Vakuumdestillation gereinigten Produkt wurde nach Schmelzpunkt und Mischprobe unverändertes Semicarbazon des Cyclo-nonadecanons erhalten.

#### *Cyclo-heneikosanon.*

185 g der Eikosan-1,20-dicarbonsäure wurden auf die übliche Art in das Yttriumsalz übergeführt, und letzteres bei 350—450° im Vakuum zersetzt. Man erhält so 105 g neutrale Zersetzungsprodukte, die durch Destillation bei 1 mm in folgende Teile zerlegt wurden:

1) 90—162° 18,8 g; 2) 162—215° 21 g; 3) 215—245° 6 g.

<sup>1)</sup> *Ph. Chuit*, Helv. **9**, 276 (1926).

Alle Fraktionen wurden mit Semicarbazid-acetat in alkoholischer Lösung geschüttelt. Die Hauptmenge des Semicarbazons fiel aus Fraktion 2 aus. Man liess den Alkohol verdunsten und wusch den Rückstand mit Wasser und Petroläther. Die Ausbeute an Rohsemicarbazon betrug so 18,6 g und der Schmelzpunkt lag bei etwa 160—170°. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Semicarbazons von der noch warmen alkoholischen Lösung konnten schliesslich 8,6 g reines, in feinen glänzenden Blättchen krystallisierendes Semicarbazon erhalten werden, welches einen Schmelzpunkt von 177—178° zeigte, der durch weitere Krystallisation nicht mehr erhöht werden konnte.

4,911 mg Subst. gaben 12,97 mg CO<sub>2</sub> und 5,05 mg H<sub>2</sub>O

4,589 mg Subst. gaben 12,12 mg CO<sub>2</sub> und 4,70 mg H<sub>2</sub>O

3,152 mg Subst. gaben 0,322 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 729 mm)

2,866 mg Subst. gaben 0,297 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 729 mm)

C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 72,3	H 11,86	N 11,51%
	Gef. „ 72,04; 72,03	„ 11,51; 11,44	„ 11,34; 11,55%

Durch Spaltung mit 20-proz. Salzsäure konnte das Keton regeneriert werden. Es destilliert unter 0,3 mm Druck bei 176—177° als farbloses, rasch erstarrendes Öl. Aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in feinen glänzenden Blättchen, die bei 45—46° konstant schmelzen. Die Totalausbeute aus der Carbonsäure betrug ca. 3,8%.

4,566 mg Subst. gaben 13,700 mg CO<sub>2</sub> und 5,37 mg H<sub>2</sub>O

4,640 mg Subst. gaben 13,930 mg CO<sub>2</sub> und 5,47 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O Ber. C 81,8

H 13,0%

Gef. „ 81,85; 81,88 „ 13,16; 13,19%

$d_4^{52} = 0,8746$      $n_D^{52} = 1,4617$      $M_D$  für C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O Ber. = 96,98; Gef. = 96,76

#### *Abbau des Cyclo-heneikosanons zur Nonadecan-1,19-dicarbonensäure.*

3 g Keton werden mit 3 g Benzaldehyd und einer Lösung von 1,5 g Natrium in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol stehen gelassen. Es entsteht bald ein dicker Brei, der nach vier Tagen mit Wasser versetzt wurde; das Kondensationsprodukt wurde mit Petroläther ausgezogen. Durch Destillation mit Wasserdampf konnte der unverbrauchte Benzaldehyd abgetrennt werden. Der Rückstand wurde bei 1 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge bei 250—280° sott. Die zähflüssige Substanz wurde während einer Stunde mit 2,5 g Natriumbisulfat auf 200° erhitzt und nach vollendeter Wasserabspaltung in Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers unter 0,3 mm rasch überdestilliert. Das gelbe zähe Öl ging bei 260—265° über und erstarrte zum Teil in der Vorlage. Die erhaltenen 1,7 g der Benzylidenverbindung wurden nun in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und kalt bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Die entstandene trübe Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von 1 g Chromtrioxyd in

1 g Wasser nachoxydiert, wobei kurze Zeit auf 60° erhitzt wurde. Die Lösung blieb jedoch braun. Nachdem durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol die Chromsäure vollständig reduziert worden war, wurde Salzsäure und Wasser zugesetzt und mit Äther ausgezogen. Die resultierenden Säuren wurden mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und im Hochvakuum destilliert. Die bei 210—225° übergehende, 0,8 g betragende Hauptfraktion wurde verseift und aus Benzol, dann aus Essigester und schliesslich wieder aus Benzol umkrystallisiert. Die Säure wurde als ein weisses Pulver vom Smp. 118—120° erhalten. Die Mischprobe mit auf elektrosynthetischem Wege erhaltener Nonadecan-1,19-dicarbonsäure<sup>1)</sup> zeigte keine Schmelzpunktdepression.

3,45 mg Subst. gaben 8,995 mg CO<sub>2</sub> und 3,51 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,8 H 11,2%  
 Gef. „ 71,1 „ 11,4%

#### *Darstellung des Cyclo-nonakosanons.*

195 g Octakosan-1,28-dicarbonsäure wurde wie üblich ins Yttriumsalz übergeführt und letzteres unter 15 mm bei 300—470° zersetzt. Das Destillat war grösstenteils fest und salbenartig. Es löste sich schwer in Äther und wurde daher mit heissem Alkohol gesammelt. Durch Destillation unter 1 mm konnten folgende Fraktionen erhalten werden:

1) bis 180° 11 g; 2) 180—225° 15 g; 3) 225—285° 28 g.

Der Rückstand betrug 5 g.

Die Fraktion 3, welche das gesuchte Keton enthalten sollte, wurde mit 500 cm<sup>3</sup> Alkohol ausgekocht. Der grösste Teil blieb jedoch als schweres, braunes Öl ungelöst. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Lösung abgegossen und mit einer Lösung von 3 g Semicarbazid-acetat in 11 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen scheiden sich bald Flocken aus, die, abfiltriert und getrocknet, bei 137—140° schmelzen. Aus den Mutterlaugen konnte kein Semicarbazon mehr isoliert werden. Auch aus dem schweren Öl gelang es auf keine Art, ein Semicarbazon herzustellen. Das bei 140° schmelzende Semicarbazon wurde nun aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung umkrystallisiert und noch warm filtriert. Auf diese Weise gelingt es ziemlich leicht, das Semicarbazon rein zu erhalten. Die Ausbeute betrug 2,8 g. Durch dreimaliges Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt auf 152—154° gebracht werden.

3,721 mg Subst. gaben 10,28 mg CO<sub>2</sub> und 4,22 mg H<sub>2</sub>O

2,788 mg Subst. gaben 0,227 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 726 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 75,39 H 12,46 N 8,80%  
 Gef. „ 75,41 „ 12,70 „ 9,05%

Mit 15-proz. Salzsäure wurde das Semicarbazon gespalten und das Keton in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers bei 0,1 mm destilliert. Das Keton ging bei 220° als farb-

<sup>1)</sup> Helv. 11, 681 (1928).



loses, klares Öl über, das nur sehr langsam erstarrt. Aus Alkohol kristallisiert es in feinen weissen Nadelchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren änderte es seinen Schmelzpunkt von 45—47° nicht mehr.

5,029 mg Subst. gaben 15,190 mg CO<sub>2</sub> und 5,97 mg H<sub>2</sub>O  
 5,105 mg Subst. gaben 15,420 mg CO<sub>2</sub> und 6,12 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O Ber. C 82,77 H 13,44%  
 Gef. „ 82,40; 82,38 „ 13,29; 13,41%

$d_4^{31} = 0,8802^1)$   $n_D^{31} = 1,4702$   $M_D$  für C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O ber. = 133,93; gef. = 133,3

#### Darstellung der Octadecan-1,18-dicarbonensäure.

Diese Säure wurde durch Elektrolyse der Nonan-1,9-dicarbonester-säure hergestellt:



Die hierzu angewandte Dicarbonensäure wurde nach *Ph. Chuit*<sup>2)</sup> gewonnen und durch partielle Verseifung in die Äthylestersäure umgewandelt, deren Schmelzpunkt in nicht ganz reinem Zustande bei etwa 40° lag.

Die Elektrolyse wurde hier in einem offenen Becherglas ausgeführt bei einer Temperatur von 40—50°. Der abdestillierte Methylalkohol wurde immer wieder durch frischen ersetzt, so dass die Konzentration während des ganzen Versuches die gleiche blieb. Als Anode benützte man einen Platindraht, der im Abstand von 0,5 cm um einen als Kathode dienenden Eisenstab gewickelt war. Die Stromstärke betrug durchschnittlich 0,5 Ampère, die Badspannung zu Beginn der Elektrolyse 30 Volt, am Schluss 55 Volt. Der Elektrolyt bestand aus 15 g Estersäure, gelöst in 50 g Methylalkohol, in dem zuvor 1 g Kaliumhydroxyd aufgelöst worden war. Der Versuch dauerte sechs Stunden.

Nach der Elektrolyse wurde das Reaktionsprodukt in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die ersteren (= 3,8 g) bestanden zur Hauptsache aus unveränderter Estersäure. Die neutralen Teile (= 7 g) wurden der fraktionierten Destillation unterzogen, wobei die Hauptmenge bei 210—230° (0,5 mm) sott. Diese Fraktion wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene Säure schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 116—118°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Benzol ändert die Säure den Schmelzpunkt von 124—125° nicht mehr.

0,1705 g Subst. gaben 0,4368 g CO<sub>2</sub> und 0,1698 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,17 H 11,12%  
 Gef. „ 69,87 „ 11,07%

#### Darstellung der Eikosan-1,20-dicarbonensäure.

Diese Säure wurde in der schon von *D. Fairweather*<sup>3)</sup> beschriebenen Weise gewonnen, nämlich durch Elektrolyse der Estersäure der Decan-

<sup>1)</sup> Die Daten konnten in unterkühltem Zustande bestimmt werden.

<sup>2)</sup> *Helv.* **9**, 266 (1926). <sup>3)</sup> *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **45**, 283 (1926).

1,10-dicarbonsäure. Letztere Dicarbonsäure wurde nach den Angaben von *Ph. Chuit*<sup>1)</sup> hergestellt. Der aus dem Dimethylester durch partielle Verseifung erhaltene Monoester erstarrt zu glänzenden Blättchen, die bei 39—41° schmelzen.

0,500 g verbrauchen zur Neutralisation 3,75 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Natronlauge



Die neutralen Produkte von der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Estersäure wurden bei 3 mm Druck fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei etwa 250° siedet. Durch Verseifung des Esters und Krystallisation der Säure aus Benzol konnte leicht die reine bei 123—124° schmelzende Eikosan-1,20-dicarbonsäure erhalten werden.

*Darstellung der Octakosan-1,28-dicarbonsäure.*

Auch diese Säure war schon von *D. Fairweather*<sup>2)</sup> in der gleichen Weise gewonnen: durch Elektrolyse der Estersäure der Tetradecan-1,14-dicarbonsäure. Während *Fairweather* mit der Äthylestersäure arbeitete, verwendeten wir die Methylestersäure, die folgendermassen hergestellt wurde: 6 kg reiner Thapsiasäure-dimethylester wurden in 12 Liter absoluten Methylalkohols gelöst und in der Kälte unter gutem Rühren 11 Liter 10-proz. methylalkoholische Kalilauge zutropfen lassen. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum abgesaugt und der Rest der Lösung mit Wasser auf 50 Liter verdünnt. Durch Ausziehen mit Äther konnten 2 kg unverseiften Diesters zurückgewonnen werden.

Die klare Lösung der Salze der Thapsiasäure und des Monoesters wurden nun in der Wärme mit 15-proz. Salzsäure vollständig angesäuert, und die wässrige Schicht abdekantiert. Die Säuren wurden mit heissem Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen und dann die benzolische Lösung zur Krystallisation gestellt. Die beim Erkalten sich abscheidende Dicarbonsäure wird abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Monoester krystallisiert in groben Blättchen aus. Er schmilzt roh bei 60—62°, nach einmaligem Umkrystallisieren jedoch schon bei 65—67°. Die Ausbeute beträgt 3,4 kg.

Elektrolyse. 160 g Monoester, gelöst in 560 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol, wurden heiss mit 10 g Pottasche versetzt und sofort heiss zwischen Platinelektroden der Elektrolyse unterworfen. Die anodische Stromdichte betrug 2,5—3,3 Amp./dm<sup>2</sup>, die Spannung 80 Volt. Der Elektrolyt schäumte stark und es musste ziemlich stark mit kaltem Wasser gekühlt werden. Nachdem 10 Ampère-stunden verbraucht worden waren, wurde die Elektrolyse abgebrochen. Der Methylalkohol wurde im Vakuum abgesaugt und der Rückstand mit heissem Wasser versetzt. Da ein Vorversuch ergeben hatte, dass die Trennung in saure und neutrale Teile infolge Seifenbildung nicht leicht geht, so wurde die Lösung vollständig angesäuert, mit Äther ausgezogen, getrocknet und die vom Äther befreiten Säuren mit alkoholischer Schwefelsäure in die Methylester übergeführt. Durch fraktionierte Destillation gelang

<sup>1)</sup> *Helv.* **9**, 267 (1926).

<sup>2)</sup> *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **45**, 283 (1926).

es dann leicht, die verschiedenen Bestandteile zu trennen. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen (bei 0,3 mm):

1) 130—150° 11 g; 2) 150—180° 80 g; 3) 240—270° 11 g.

Die Fraktion 2 enthielt den Thapsiasäure-dimethylester und die Fraktion 3 den gesuchten Ester der Octakosan-1,28-dicarbonsäure. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Ester in glänzenden Blättchen erhalten werden, welche bei 74—75° schmolzen. Die Ausbeute betrug 8,2 g. 3,4 kg Thapsiasäure-monoester wurden nun in der angegebenen Weise der Elektrolyse unterworfen. Es wurden so 295 g Ester vom Smp. 74—75° gewonnen. Die Verseifung geschah durch eintägiges Kochen mit 2 Liter 5-proz. alkoholischer Kalilauge. Hierauf wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben und die klare Lösung mit 50-proz. heisser Schwefelsäure angesäuert. Der entstandene weisse Brei wurde vier Stunden lang mit Benzol gekocht und dann etwas krystallisieren gelassen. Das Wasser wurde abgehebert und die zu einem Brei erstarrte Benzolschicht noch etwas warm filtriert. Der mit Benzol durchtränkte Teig wurde mit 8 Liter Benzol gelöst, filtriert und krystallisieren gelassen. Man erhielt so 225 g Säure, die bei ca. 105° schmolz. Durch weiteres Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt nur sehr langsam bis auf 110° erhöht werden.

0,1003 g Subst. gaben 0,2761 g CO<sub>2</sub> und 0,1086 g H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 74,7 H 12,0%

Gef. „ 75,09 „ 12,13%

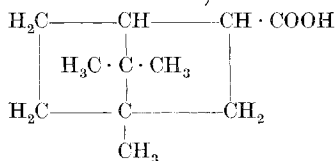
Utrecht, Organ. Laboratorium der Universität  
und Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co., A.-G.*

## Zur Kenntnis der 2-Camphan-carbonsäure und der Camphan-ketone

von **H. Rupe** und **Heinrich Hirschmann**.

(22. X. 28.)

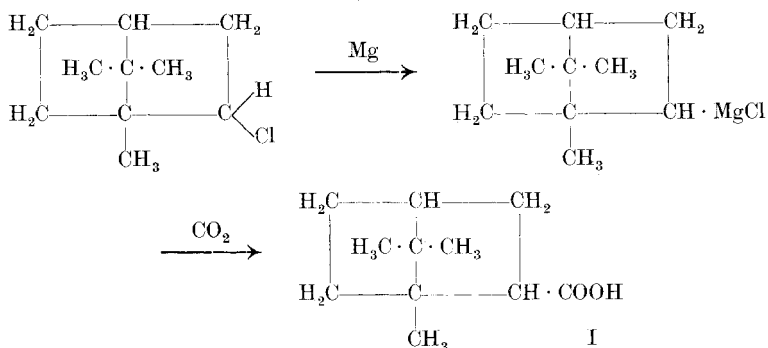
Die vorliegende Arbeit soll einen weiteren Beitrag zu den Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das optische Drehvermögen organischer Körper darstellen, und zwar insbesondere eine Ergänzung der s. Zt. von *H. Rupe* und *E. Kopp*<sup>1)</sup> in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über optisch aktive Ketone aus der Camphan-3-carbonsäure<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> *E. Kopp*, A. **440**, 231 (1924).

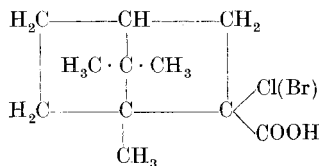
<sup>2)</sup> Vergl. für die Bezeichnung *Beilstein* (4. Aufl.) Bd. V, 93, und *Aschan*, Chemie der alicyclischen Verbdgn. (Braunschweig 1905) S. 947.

Als Ausgangsmaterial diene uns die Camphan-2-carbonsäure, zu deren Darstellung wir Bornylchlorid (auch Pinen-hydrochlorid, Pinen-chlorhydrat oder „künstlicher Campher“ genannt) benützten, das nach der Vorschrift von *J. Houben*<sup>1)</sup> über die entsprechende *Grignard*-Verbindung in die vom gleichen Autor erstmals dargestellte Säure (von ihm auch Hydropinencarbonsäure genannt) übergeführt wurde:



Die Ausbeuten nach diesem Verfahren waren indessen sehr mangelhafte. *Houben* gibt eine Ausbeute von 40% an, während wir auch bei noch so sorgfältigem Arbeiten nie über 25% hinausgelangten. Die erste Aufgabe bestand daher in der Ausarbeitung eines Verfahrens, nach welchem die Camphan-2-carbonsäure in befriedigender Ausbeute erhalten werden konnte. Dies gelang uns tatsächlich durch Modifizierung des *Houben*'schen Verfahrens in der im experimentellen Teil eingehend beschriebenen Weise.

Wir versuchten nun zuerst, durch Chlorierung oder Bromierung zu einem  $\alpha$ -halogenierten Substitutionsprodukt von der Formel:

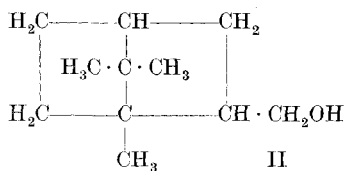


zu gelangen, welches sich unter Umständen in synthetischer Hinsicht als brauchbar hätte erweisen dürfen. Leider verliefen alle derartigen Versuche ergebnislos; die Säure sowohl als auch ihre Derivate zeigten sich so empfindlich gegen Halogen, dass bei der Aufarbeitung unter Halogenwasserstoffabspaltung stets nur harzige Produkte erhalten wurden.

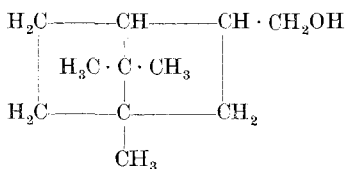
Es wurde auch versucht — im Anschluss an die zahlreichen aus unserem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten über die Darstellung optisch aktiver primärer Alkohole — durch Reduktion des bereits

<sup>1)</sup> B. 38, 3796 (1905).

bekanntem Äthylester der Camphan-carbonsäure zum entsprechenden primären Alkohol, dem Camphan-2-carbinol oder  $\alpha$ -Camphan-carbinol zu gelangen:



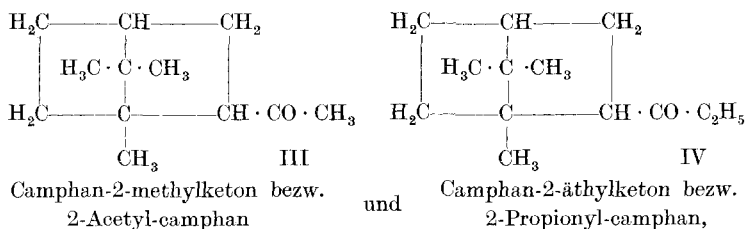
Während *H. Rupe* und *J. Brin*<sup>1)</sup> dieselbe Reduktion zum entsprechenden Isomeren, dem  $\beta$ -Camphan-carbinol:



in guter Ausbeute gelang, erhielten wir den gesuchten Körper auf diesem Wege nur in einer Ausbeute von 12—15%. Der Rest des Esters wurde stets vollständig verseift. — Ganz ergebnislos erwies sich die Reduktion des Amides der Camphan-carbonsäure, welches auffallenderweise eine ausserordentliche Beständigkeit zeigte, indem es in der stark alkalischen und heissen Lösung nicht verseift wurde. Es konnte zu 80% wieder zurückgewonnen werden.

Das in geringer Menge gewonnene  $\alpha$ -Carbinol gab mit p-Nitrobenzoylchlorid einen schön krystallisierenden p-Nitrobenzoyl ester.

Ausgehend von dem Chlorid der Säure kamen wir zu den beiden Ketonen:



die beide durch sehr gut krystallisierende Semicarbazone und Oxime charakterisiert werden konnten. Zur Darstellung dieser beiden Ketone benützten wir die entsprechenden Zinkalkyle, die beim Arbeiten in geeignetem Lösungsmittel befriedigende Ausbeuten ergaben. Bestätigt wurden auch hier die Beobachtungen von *H. Rupe* und *E. Kopp*<sup>2)</sup> und neuerdings von *H. Rupe* und *K. Schaefer*<sup>3)</sup>, wonach das Lösungsmittel einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Ketonausbeute

<sup>1)</sup> Helv. 7, 550 (1924).

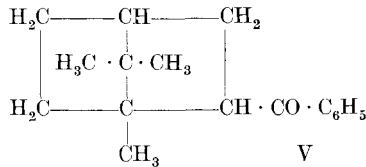
<sup>2)</sup> A. 440, 231 (1924).

<sup>3)</sup> Helv. 11, 468 (1928).

ausübt. In absolutem Benzol wurde stets eine beinahe vollständige Umsetzung zu Methylketon festgestellt, während beim Arbeiten in ätherischer Lösung die Bildung eines hochmolekularen Kondensationsproduktes begünstigt wurde. Weniger vorteilhaft lagen die Verhältnisse beim Äthylketon, dessen Bildung auch in Benzollösung nur eine unvollständige war.

Eingehend untersucht wurde das stark optisch aktive Methylketon.

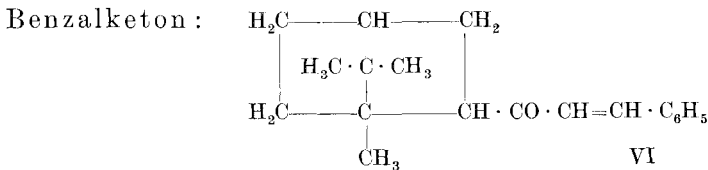
Aus dem Chlorid der Säure konnte nach *Friedel-Crafts* mit Aluminiumchlorid auch das Camphan-2-phenylketon bezw. Benzoyl-camphan:



dargestellt werden.

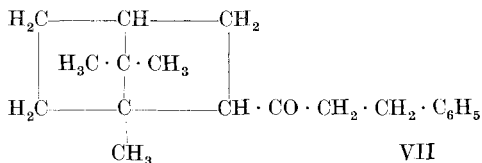
Ungewöhnliches Verhalten zeigte das Methylketon Halogen gegenüber; die zahlreich durchgeführten Versuche zur Darstellung eines einheitlich substituierten Halogenderivates verliefen alle ergebnislos.

Erwähnt sei auch, dass es nicht gelang, das Oxim des Methylketons durch Reduktion in das entsprechende primäre Amin überzuführen. Die in wässrig-alkoholischer Lösung durchgeführte Reduktion mit Nickelkatalysator verlief unter Abspaltung von Ammoniak und Rückbildung von Keton.



Während *Rupe* und *Kopp*<sup>1)</sup> die isomere Verbindung schon durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge als Kondensationsmittel erhielten, gelang hier die Wasserabspaltung erst mit trockenem Salzsäuregas. Der Körper wurde so in guter Ausbeute erhalten.

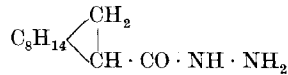
Optisch untersucht wurde auch die hydrierte Verbindung, das Benzyl-2-acetyl-camphan:



<sup>1)</sup> A. a. O.

das ohne Schwierigkeiten durch Reduktion der Benzalverbindung mit Nickelkatalysator erhalten werden konnte.

Ergebnislos verliefen alle Versuche, ein primäres Säurehydrazid der Camphan-carbonsäure darzustellen:



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Chlorid der Säure ergab stets ein sehr schön krystallisierendes sekundäres Hydrazid, welches der Formel:



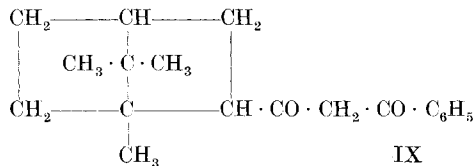
VIII

entsprach.

Die Versuche zur Darstellung einer Oxysäure aus dem Acetylcamphan mit Zink und Monobromessigsäure-ester zeigten ebenfalls ein negatives Resultat. Neben unverbrauchtem Keton wurden stets nur harzige Produkte erhalten.

Eigentümlicherweise verlief die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Methylketon ergebnislos. Zwar fand eine Reaktion statt, aber einheitliche Verbindungen konnten nicht gefasst werden. Mit anderen Magnesium-organischen Verbindungen wurden bisher noch keine Versuche angestellt.

Es war möglich, aus dem Methylketon mit Benzoesäure-ester unter Verwendung von Natriumamid ein 1,3-Diketon, das Benzoyl-2-camphanyl-methan, allerdings in geringer Ausbeute, darzustellen.

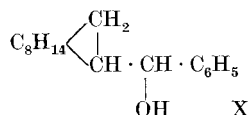


Dagegen gelang nicht die Gewinnung eines Acetylen-carbinols aus dem Keton mit Acetylen und Natriumamid.

Ein in sterischer Hinsicht sehr interessantes Ergebnis zeitigte die Oxydation des Methylketons mit Hypobromit. Unter Bildung von Bromoform entstand eine Camphan-carbonsäure, die sich von der zuerst aus Bornylechlorid dargestellten durch einen um 10° höheren Schmelzpunkt und eine fast 4 mal stärkere Drehung unterschied. Das gleiche Verhalten in optischer Hinsicht zeigten auch die beiden Methyl-ester. Der Versuch, mehrfach wiederholt, ergab stets dasselbe Ergebnis. Die beiden p-Toluidinderivate haben dagegen denselben Schmelzpunkt.

Ein für die Zukunft nicht unwichtiger Versuch wurde von uns noch durchgeführt, um festzustellen, in wie weit Bornylechlorid für

*Grignard*-Synthesen zur Darstellung optisch aktiver Verbindungen zu benützen sei. Seit mehr als 10 Jahren wird in unserem Laboratorium nach optisch aktiven, reaktionsfähigen Halogeniden gefahndet, und trotz einer grossen Reihe von synthetisch dargestellten optisch aktiven Alkoholen lieferte keiner ein Halogenderivat, das nach dieser Richtung hin vollkommen befriedigen konnte<sup>1)</sup>. Dagegen scheint nun wirklich das Bornylchlorid zu diesem Zwecke verwendbar zu sein, denn wir erhielten mit seiner Magnesiumverbindung und Benzaldehyd einen neuen Körper, der sehr wahrscheinlich ein sekundärer Alkohol, das 2-Camphanphenyl-carbinol:



ist.

Diese Versuche sollen jetzt in grösserem Masstabe wiederholt werden.

### Optischer Teil.

Bei der Untersuchung der Rotationsdispersion der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden einige Tatsachen festgestellt, die nicht ohne Interesse sind. Der Schwerpunkt der Arbeit lag zuerst auf der Darstellung der Alkylketone, Formel III und IV. Es zeigte sich, dass diese eine bedeutend stärkere Drehung besitzen, als die Ausgangsmaterialien, d. h. als die Camphan-2-carbonsäure selbst, die eine sehr schwache Drehung hat. Der Ersatz der Carboxylgruppe durch die Acetylgruppe bedingt hier eine bedeutende Erhöhung der spezifischen Drehung. Das scheint nicht in allen Fällen so zu sein. Bei der Darstellung der isomeren Camphan-3-ketone aus der entsprechenden Säure fand *Kopp*<sup>2)</sup> folgendes:

	[α] <sub>D</sub>
$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{cases}^*$	56,00°
$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{cases}^*$	9,89°
(2 Formen)	82,14°

und bei den analogen Verbindungen aus der Bornylenreihe:

$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{C} \cdot \text{COOH} \\    \\ \text{CH} \end{cases}$	147,54° (i. Benzol)
$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\    \\ \text{CH} \end{cases}$	148,66° (o. Lösungsmittel)

<sup>1)</sup> Vergl. zahlreiche Abhandlungen in *Helv.* und in *Liebig's Annalen*.

<sup>2)</sup> *A.* **440**, 218 (1924).



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den von *H. Rupe*, *M. Werder* und *K. Takagi*<sup>1)</sup> näher untersuchten Camphoryliden- und Camphorylverbindungen:

	[α] <sub>D</sub>
$\begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{C}=\text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CO} \end{cases} \end{array}$	182,29° (i. Benzol)
$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \text{C}=\text{CH} \cdot \text{COCH}_3 \\   \\ \text{CO} \end{cases}$	186,6° (i. Benzol)
$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \overset{*}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CO} \end{cases}$	38,06° (i. Benzol)
$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{cases} \overset{*}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3 \\   \\ \text{CO} \end{cases}$	60,73° (i. Benzol)

Man sieht also, der Ersatz von Carboxyl durch Acetyl hat bei den ungesättigten Säuren nur ganz geringen Einfluss und bei den gesättigten einen sehr grossen.

Diese Tatsache fand neuerdings eine weitere Bestätigung in der Arbeit von *H. Rupe* und *K. Schaefer*<sup>2)</sup>, worin bei der Pulegensäure und dem daraus dargestellten Pulegyl-methyl-keton dasselbe Verhalten festgestellt werden konnte. Die spezifischen Drehungen waren folgende<sup>3)</sup>:

$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	48,18°
$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	40,48°

Bei der Überführung einer ungesättigten Säure in das Methylketon findet praktisch eine nur sehr unbedeutende Veränderung der Drehung statt, beim Übergang einer gesättigten Säure aber in ein Keton ändert sich die Drehung sehr stark. Das rührt daher, dass bei der Hydrierung der Säure ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, auf welches die Ketogruppe stark einwirkt, viel stärker als die Carboxylgruppe selbst, während in den ungesättigten Ketonen der asymmetrische Komplex in der Regel schon so weit entfernt ist, dass ein Einfluss nicht mehr stattfindet.

<sup>1)</sup> Helv. I, 317 (1918).

<sup>2)</sup> Helv. II, 467—69 (1928).

<sup>3)</sup> Der Fall liegt insofern etwas komplizierter, da hier 2 asymmetrische Kohlenstoffatome nebeneinander liegen, in 2 und in 3.

Ersatz der Methylgruppe im Keton durch die Phenylgruppe, Formel V, bedeutet, wie das schon so oft festgestellt worden ist, eine Verminderung des Drehvermögens.

Die Konstanten des Benzal-acetyl-camphans, Formel VI, liegen an der Grenze der anomalen Rotationsdispersion. Doch bei diesen sehr schwachen Drehungen ist dies nicht leicht festzustellen, obgleich der Fall auch schon dagewesen ist. Sobald aber die Doppelbindung hydriert wird, verschwindet jede Anomalität. Dagegen findet hier eine Umkehrung des Vorzeichens statt, indem das Benzylderivat fast gleich stark dreht wie die Benzalverbindung, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Konstanten des Benzalderivates stimmen weitgehend überein mit denen der Camphan-carbonsäure (auf gewöhnlichem Wege aus dem Bornylchlorid dargestellt). Man kann sagen, das Benzylderivat habe wieder die normale l-Drehung, während das Benzal-acetyl-camphan mit seiner d-Drehung aus der Reihe herausfällt. — Ebenso ist das Phenylketon rechtsdrehend.

Das bemerkenswerteste Resultat dieser Arbeit bedeutet die Bildung einer isomeren zweiten Säure bei der Oxydation des Methylketons mit Natriumhypobromit. Diese neue Säure schmilzt 10° höher als die aus dem Bornylchlorid dargestellte und besitzt eine spezifische Drehung, welche für die D-Linie gerade 4 mal stärker ist als die Drehung der schon bekannten Säure. Der Methylester der neuen Säure dreht doppelt so stark. Auch haben beide Säuren und Ester verschiedene Konstanten der Rotationsdispersion:

	$\lambda_\alpha$	$\lambda_0^2$	P. R. D.
Säure I (aus Bornylchlorid) . .	550,4	0,1238	193
Säure II (aus Methylketon) . .	613,7	0,0715	164
Ester I . . . . .	627,4	0,0619	156
Ester II . . . . .	639,6	0,0353	120

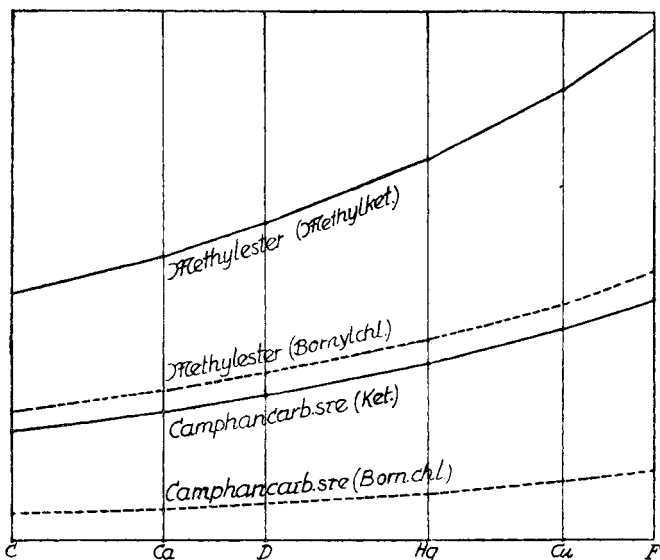
Die bekannte (aus Bornylchlorid dargestellte) Säure und ihr Methylester haben ein kleineres  $\lambda_\alpha$  und ein grosses  $\lambda_0^2$ .

Ihre Kurven der Rotationsdispersion sind also mehr nach links, nach der roten Seite des Spektrums hin verschoben und flach. Die aus dem Methylketon dargestellten Verbindungen dagegen haben eine mehr nach rechts verschobene steilere Kurve der Rotationsdispersion, wie die Figur deutlich erkennen lässt.

Zur Deutung dieser eigentümlichen Erscheinung muss bemerkt werden, dass hier natürlich die Möglichkeit der Bildung neuer isomerer Körper vorliegt. Vor kurzem hat *Osman Achmatowicz*<sup>1)</sup> ein neues Bornylchlorid aufgefunden, dessen Einheitlichkeit und Neuheit allerdings noch nicht ganz feststeht. Der Vorgang ist um so seltsamer, als es sich in

<sup>1)</sup> C. 1928, II, 443.

unserem Falle nicht um eine direkte Veränderung am asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst handelt, wie z. B. bei der *Walden'schen* Umkehrung, sondern bloss um den Ersatz der  $\text{CH}_3$ - durch die  $\text{OH}$ -Gruppe, der aber in einiger Entfernung stattfindet. Es ändert nichts an der Sache, wollte man annehmen, eine konfigurative Änderung finde schon bei der Bildung des Ketones aus der Säure statt. Wir möchten uns die Entscheidung über die Konfiguration unserer neuen Säure vorbehalten, bis wir mit mehr Material Versuche über die Umlagerung der einen Form in die andere ausführen können.



Sämtliche hier polarimetrisch untersuchten Körper zeigen entweder ganz normale Rotationsdispersion oder eine kleine Anomalie, welche an der Grenze zwischen anomaler und normaler Rotationsdispersion steht. Das geht hervor aus der Zusammenstellung der  $\lambda_0^2$ , berechnet nach *Drude-Akermann* und nach der Endgliederformel von *K. Schaefer*<sup>1)</sup>. Ferner zeigen alle Verbindungen normales Verhalten, wenn man ihre reziproken spezifischen Drehungen als Funktion von  $\lambda^2$  aufträgt.

### Experimenteller Teil.

#### *Camphan-carbonsäure.*

Formel I.

*Houben* und *Doescher*<sup>2)</sup> gaben eine Vorschrift zur Darstellung von *Camphan-carbonsäure* aus *Pinen-hydrochlorid* (= *Bornylchlorid*), nach welcher eine Ausbeute von 40% der Theorie erreicht werden sollte, während es uns nicht gelang, die Ausbeute über 25% zu steigern. Es war jedoch möglich, die Methode allmählich so zu verbessern, dass wir die Ausbeute von *Houben* verdoppeln konnten. Der Versuch wird in

<sup>1)</sup> *Helv.* **11**, 472 (1928).

<sup>2)</sup> *B.* **38**, 3796 (1905).

einem Dreihalskolben ausgeführt, der zunächst peinlichst getrocknet wurde und der mit Rührwerk, Kugelkühler und Tropftrichter versehen war. Als Verschluss dürfen nur neue ungebrauchte Korkstopfen, mit heissem Paraffin abgedichtet, zur Verwendung kommen. Benützt man Gummistopfen, so kommt die *Grignard*-Reaktion unmittelbar nach deren Einsetzen zum Stillstand. In den Kolben kommen 20 g mit Äther gewaschenes und sorgfältig getrocknetes Magnesium, welches zuerst durch Zutropfen einer 20-proz. Ätherlösung von Äthylbromid, und zwar 2—4% des Gewichtes an angewandtem Bornylchlorid, aktiviert wurde. Nun lässt man, bevor diese Reaktion zu Ende gegangen ist, die Lösung von 100 g Pinen-hydrochlorid, gelöst in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, hinzutropfen und reguliert den Zufluss so, dass der Äther von selbst im gelinden Sieden bleibt, während beständig gerührt wird. Das Rühren wird noch 24 Stunden fortgesetzt und die Wärmezufuhr so reguliert, dass der Äther noch einige Stunden nach dem Abflauen der spontan verlaufenden Reaktion im schwachen Sieden bleibt. Nach 24 Stunden ist der Kolbeninhalt dunkelgrau und dickflüssig geworden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und leitet während 3—4 Stunden unter Kühlung mit Eis und Rühren einen nicht zu starken Strom gut getrockneten Kohlendioxyds ein. Zum Schlusse lässt man wiederum und unter Kühlung durch den Tropftrichter Eiswasser hinzutropfen und fügt schliesslich verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzu, bis das vorhandene Magnesium vollständig verschwunden ist. Dann wird die Ätherschicht abgehoben und längere Zeit mit konzentrierter Sodalösung geschüttelt. Die wässrige alkalische Lösung wird nach der Trennung vom ätherischen Teil durch Hindurchsaugen von Luft vom Äther befreit, worauf beim Zusatz von Salzsäure die Camphan-carbonsäure in weissen Flocken ausgeschieden wird, die sich beim Schütteln zu Klumpen zusammenballen. Die Säure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an roher Säure, welche zur weiteren Verarbeitung in den meisten Fällen genügend rein ist, beträgt 70—80% der Theorie. Versuche, bei welchen die *Grignard*-Reaktion in Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, ergaben eine noch etwas höhere Ausbeute<sup>1)</sup>. Die Säure siedet unter 13 mm Druck bei 156° und zeigt den Smp. 73°.

*Polarisation:*

$p = 10\%$  (Benzol); Rohr = 1 dm;  $t = 20^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8907$ .

Ä. E. Linie	6563 C	6162 Ca	5893 D	5460,7 Hg	5105,6 Cu	4861 <sup>2)</sup> F
$\alpha$	-0,21	-0,25	-0,29	-0,38	-0,46	-0,57
$[\alpha]$	-2,36	-2,81	-3,26	-4,27	-5,17	-6,40

<sup>1)</sup> Vergl. *Meisenheimer* und *Schlichenmaier*, B. **61**, 2029 (1928).

<sup>2)</sup> Der Einfachheit halber wird in den nachfolgenden Polarisationstabellen auf die Wiederholung der Wellenlängen in Ä. E. verzichtet und nur die diesen Werten entsprechenden Linien angeführt.

*Camphan-2-carbinol.*

Formel II

In einem 2-Literkolben, der mit langem Kugelkühler, Tropftrichter und Rührvorrichtung versehen ist, bringt man 22 g in Scheiben zerschnittenes Natriummetall und lässt dann ziemlich rasch unter starkem Rühren eine Lösung von 25 g Camphan-carbonsäure-äthylester in 110 g absolutem Alkohol hinzuziessen<sup>1)</sup>.

Ist die erste heftige Reaktion beendet, so fügt man noch 50 cm<sup>3</sup> Alkohol hinzu. Wenn alles Metall verschwunden ist, lässt man unter Kühlung vorsichtig Wasser hinzuziessen und destilliert schliesslich mit Wasserdampf. Der zuerst übergehende Alkohol wird gesondert aufgefangen; das Überdestillieren des Carbinols erfordert ungefähr eine Stunde. Das Destillat, in welchem sich das Carbinol in wachsartigen gelben Klümpchen abgeschieden hat, wird mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Sdp. unter 19 mm Druck bei 135°. Wachsartige durchscheinende Masse von angenehmem Geruch. Bildet aus Benzol umkrystallisiert, farblose, dicke Nadeln vom Smp. 87—88°.

0,2458 g Subst. gaben 0,7061 g CO<sub>2</sub> und 0,2616 g H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 78,50 H 11,99%

Gef. „ 78,35 „ 11,91%

Die Ausbeute an reinem Carbinol betrug bei 3 Versuchen 3—3,5 g entsprechend 12—15% der Theorie. Aus dem nach dem Destillieren mit Wasserdampf hinterbliebenen alkalischen Rückstand konnten durch Ausfällen mit konz. Salzsäure 18—19 g Camphan-carbonsäure gewonnen werden. Es wurde versucht, das Verfahren durch Veränderung der Versuchsbedingungen zu verbessern, was jedoch nicht gelang.

*Polarisation:*

$p = 10\%$  (Benzol); Rohr = 1 dm;  $t = 20^\circ$ ;  $d_{4}^{20} = 0,8866$ .

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	- 1,94	- 2,22	- 2,46	- 2,91	- 3,41	- 3,81
$[\alpha]$	-21,88	-25,04	-27,75	-32,82	-38,46	-42,97

p-Nitrobenzoyl-ester: 2,6 g Camphan-carbinol, 2 g Pyridin und 3 g p-Nitrobenzoyl-chlorid wurden auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt und schliesslich während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsmasse ergab in quantitativer Ausbeute den p-Nitrobenzoyl-ester, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in schönen, blassgelben Blättchen vom Smp. 123° erhalten wurde. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,2508 g Subst. gaben 9,80 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11,5°, 734 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N Ber. N 4,42 Gef. N 4,47%

<sup>1)</sup> Dargestellt durch 12-stündiges Kochen von 30 g Camphan-carbonsäure mit 150 g absolutem Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure. Nach üblicher Aufarbeitung Ausbeute 90% der Theorie. Sdp. 116—117° unter 12,5 mm.

Amid der Camphan-carbonsäure: Dieses Amid wurde schon von *Houben* und *Doescher*<sup>1)</sup> dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine Chloroformlösung von Camphan-carbonsäure-anhydrid. Wir haben ihre Ausbeute, die nur 35% betrug, verbessert, als wir eine absolut-ätherische Lösung des Säurechlorides<sup>2)</sup> unter Eiskühlung mit Ammoniak sättigten, die Ausbeute war fast quantitativ. Wir fanden den Smp. 98°, während *Houben* und *Doescher* für ihr Präparat den Smp. 138° erhalten haben.

0,2815 g Subst. gaben 19,70 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 732 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON Ber. N 7,73 Gef. N 7,88%

Das Amid wurde von uns hauptsächlich deswegen dargestellt, weil wir hofften, dass daraus bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Camphan-carbinol in besserer Ausbeute könnte erhalten werden. Die Reaktion wurde in demselben Apparate wie oben beschrieben ausgeführt, auf 18 g Amid, gelöst in 60 g absolutem Alkohol, kamen 30 g Natrium zur Verwendung. Nach Beendigung der sehr starken Reaktion, die unter Abspaltung von Ammoniak vor sich ging, mussten noch 170 cm<sup>3</sup> Alkohol allmählich hinzugefügt werden, bis alles in Lösung gegangen war. Die weitere Aufarbeitung durch Destillation mit Wasserdampf wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Es zeigte sich aber, dass überhaupt gar kein Camphan-carbinol entstanden war, dafür konnten noch 12 g unverändertes Amid zurückgewonnen werden.

*α-Brom-camphan-carbonsäure.*

Die Versuche, die *α*-Bromsäure durch Einwirkung von Brom auf das Säurechlorid darzustellen, verliefen resultatlos.

*Camphan-2-methyl-keton.*

Formel III.

Zu 8 g Zinkmethyl liess man eine Lösung von 37 g Camphan-carbonsäure-chlorid in der gleichen Gewichtsmenge Benzol langsam hinzutropfen. Kräftiges Schütteln begünstigt den Verlauf der Reaktion, die anfangs eine sehr heftige ist, so dass mit Eis-Kochsalz gekühlt werden muss. War alles Säurechlorid hinzugetropft, liess man noch 2 Stunden stehen, zersetzte dann durch Einwerfen von Eisstücken und destillierte mit Wasserdampf, nachdem man vorher schwach alkalisch gemacht hatte. Nach dem Ausziehen des Destillates mit Äther, Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat usw. siedet das neue Keton unter 13 mm Druck von 106—108° über. Ausbeute: 27 g<sup>3)</sup> farbloses, campherähnlich riechendes Öl.

Nach der Reinigung über das Semicarbazon lag der Sdp. unter 13 mm Druck genau bei 106°.

<sup>1)</sup> B. 43, 3441 (1910).

<sup>2)</sup> Das Chlorid lässt sich leicht erhalten durch Einwirkung von 2 Mol Thionylchlorid auf 1 Mol Camphan-carbonsäure.

<sup>3)</sup> Wir kamen am Schluss sogar bis zu 92% der Theorie.

Wurde die Synthese in ätherischer Lösung statt in Benzol durchgeführt, so wurde die Ausbeute an Keton bedeutend geringer, dafür aber entstand ein hochmolekularer Körper von hellgelber Farbe, der sich aus Alkohol umkrystallisieren liess. Dieselbe Erscheinung ist auch schon von *Kopp*<sup>1)</sup> und kürzlich von *K. Schaefer*<sup>2)</sup> bei der Darstellung des entsprechenden Ketons aus Pulegen- und Dihydro-pulegensäure beobachtet worden.

0,2320 g Subst. gaben 0,6794 g CO<sub>2</sub> und 0,2289 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 79,94 H 11,19%  
 Gef. „ 79,85 „ 11,04%

*Polarisation:*

In Substanz; 0,5-dm-Rohr; *t* = 20°; *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,96186.

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
<i>α</i>	-19,39	-22,90	-26,09	-32,57	-40,14	-47,29
[ <i>α</i> ]	-40,32	-47,62	-54,25	-67,72	-83,46	-98,33

**Semicarbazon:** Wird das Keton in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholisch-wässriger Lösung behandelt, so erstarrt die Lösung bald zu einer weissen Masse. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Semicarbazon weisse Nadeln vom Smp. 216°. Ausbeute quantitativ. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,1185 g Subst. gaben 17,70 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 751 mm)  
 C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 17,72 Gef. N 17,59%

**Oxim:** Verwendet man zur Darstellung des Oximes Hydroxylamin-chlorhydrat und die berechnete Menge Kaliumhydroxyd in wässrig-alkoholischer Lösung, so erhält man den Körper nach 24-stündigem Stehen in der Kälte in weissen Nadeln von anhaftendem, intensivem Geruch. Smp. 69°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Stellt man das Oxim unter Verwendung von Pyridin statt Kalilauge dar, so fällt es zunächst ölig aus. Es siedet unter 10 mm Druck zwischen 147—148° und erstarrt nach dem Destillieren.

0,2272 g Subst. gaben 14,50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 734 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON Ber. N 7,18 Gef. N 7,24%

Ein Phenylhydrazon liess sich nicht darstellen, ferner reagiert das Keton auch nicht mit Bisulfit.

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton*<sup>3)</sup>.

Es wurde beabsichtigt aus dem Keton ein Dichlorid darzustellen, um durch Abspaltung von Chlorwasserstoff zu einem Acetylderivat zu gelangen. Leider kamen wir nicht zum Ziel. Wir haben eine ganze Reihe von Versuchen durchgeführt, ohne dass es jedoch gelang, irgendwie einheitliche, analysierbare Chlorderivate darzustellen, und bei den Versuchen, Halogenwasserstoff abzuspalten, liess sich niemals die Bildung eines Acetylderivates feststellen.

<sup>1)</sup> *E. Kopp*, A. **440**, 231 (1924).

<sup>2)</sup> *K. Schaefer*, Diss. Basel, 1927.

<sup>3)</sup> Über die Einzelheiten dieser Versuche vgl. Diss. *H. Hirschmann*: Über Abkömmlinge der 2-Camphan-carbonsäure, Basel, 1928.

*Benzyliden-2-acetyl-camphan.*

Formel VI.

Um die Kondensation des Methylketones mit Benzaldehyd durchzuführen, verwendeten wir anfangs Alkalilaugen, aber ohne Erfolg, zum Ziel kamen wir erst bei der Anwendung von Chlorwasserstoff. In eine Mischung molekularer Mengen Keton und Benzaldehyd leiteten wir während einer Stunde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas ein. Die Aufarbeitung lieferte nach der Destillation unter vermindertem Druck einen gelbgefärbten, dickflüssigen Körper, der erst nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer festen, krystallinen Masse erstarrte. Es liess sich kein Lösungsmittel finden, aus dem der Körper umkrystallisiert werden konnte, er wurde deshalb durch mehrmalige Destillation, zum Schluss im Hochvakuum des verlöschenden Kathodenlichtes, wobei er zwischen 120 und 121° übergang, gereinigt. Hellgelbe, dicke Krystallnadeln vom Smp. 46°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1696 g Subst. gaben 0,5274 g CO<sub>2</sub> und 0,1362 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O Ber. C 85,01 H 9,02%  
 Gef. „ 84,81 „ 8,98%

*Polarisation:*

$p = 10\%$  (Benzol); Rohr = 1 dm;  $t = 20^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,89345$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	+ 1,77	+ 2,06	+ 2,31	+ 2,81	+ 3,37	+ 3,80
$[\alpha]$	+19,81	+23,60	+25,85	+31,45	+37,72	+42,53

*Katalytische Hydrierung des Benzalderivates. Benzyl-2-acetyl-camphan.*

Formel VII.

7,5 g der Benzalverbindung, gelöst in einer Mischung von 200 cm<sup>3</sup> Alkohol und 40 cm<sup>3</sup> Wasser, wurden nach Zufügen von 15 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt, die entsprechende Menge Wasserstoff von 680 cm<sup>3</sup> wurde in 40 Minuten aufgenommen. Längeres, während der folgenden 40 Minuten fortgesetztes Schütteln führte zu keiner weiteren Aufnahme von Wasserstoff. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Das neue Derivat destillierte unter 13 mm Druck zwischen 198—201° über. Schwach hellgelbes Öl, das nach zweimaliger Destillation zwischen 200—201° übergang und zu einer wachsartigen Masse erstarrte, die den Smp. 36° zeigte und in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist. Ausbeute: fast quantitativ. Camphanähnlicher Geruch.

5,137 mg Subst. gaben 15,874 mg CO<sub>2</sub> und 4,407 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O Ber. C 84,39 H 9,69%  
 Gef. „ 84,28 „ 9,60%



Polarisation:

$p = 10\%$  (Benzol); Rohr = 1 dm;  $t = 20^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0,8907$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	- 1,52	- 1,83	- 2,14	- 2,74	- 3,47	- 4,19
$[\alpha]$	- 17,07	- 20,55	- 24,04	- 30,76	- 38,96	- 47,04

o-Nitrobenzylidenderivat des Methylketons: 1,8 g Keton, 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 2 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, wurden mit einer Lösung von 0,02 g Natriummetall in 1,5 cm<sup>3</sup> Alkohol vermischt; schwache Erwärmung, Abkühlen mit Wasser. Nach 24-stündigem Stehen im Eiskasten hatte sich ein gelber Krystallbrei abgeschieden, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Fein-krystallines, hellgelbes Pulver vom Smp. 77—78°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2221 g Subst. gaben 9,15 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12,5°, 737 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N Ber. N 4,78% Gef. N 4,71%

Um die sehr schlechte Ausbeute zu verbessern (14%), wurde die Kondensation von Keton und Aldehyd in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Zusatz von 4 Tropfen konzentrierter Natronlauge durchgeführt. Nach 3-tägigem Stehen im Eiskasten waren 0,26 g des Benzalderivates entstanden, die Ausbeute ist hier also dieselbe geblieben. Unter Verwendung von Chlorwasserstoffgas konnte keine Kondensation durchgeführt werden.

Versuch über Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Methylketon: Als eine Lösung von 23,6 g Brombenzol und 3,6 g Magnesium in 30 cm<sup>3</sup> Äther zu einer Lösung von 27 g Methylketon in 30 cm<sup>3</sup> Äther gefügt wurde, konnte in der Kälte keine Reaktion beobachtet werden. Man liess über Nacht bei Raumtemperatur stehen und zersetzte in üblicher Weise mit eiskalter Salmiaklösung. Es sei gleich bemerkt, dass es nicht gelang, irgendeine einheitlich siedende Substanz zu erhalten. Neben viel unverändertem Keton wurden sehr unkonstant siedende Öle erhalten, welche dann mit Ameisensäure oder mit sirupöser Phosphorsäure gekocht wurden, um aus dem evtl. gebildeten Carbinol unter Wasserabspaltung zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen. Aber auch auf diese Weise konnte eine einigermaßen einheitliche Substanz nicht gewonnen werden. Die Grignard-Synthese wurde nach allen Seiten variiert, aber ohne bessern Erfolg.

### Äthylketon (2-Propionyl-camphan).

Formel IV.

Zu 18,5 g frisch destilliertem Zinkäthyl, das mit 50 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol verdünnt war, liess man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz langsam 50 g Camphan-carbonsäure-chlorid, gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Benzol, zutropfen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion liess man noch eine halbe Stunde stehen, zersetzte durch Hinzufügen von Eis und destillierte mit Wasserdampf, nachdem vorher etwas Alkali hinzugefügt worden war, um aus dem Säurechlorid entstandene Camphan-carbonsäure zu binden. Man erhielt ein wasserhelles Öl, welches unter 13 mm zwischen 128—130° überdestillierte in einer Ausbeute von 39 g. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton zeigte unter 13 mm Druck den Sdp. 128—129°.

Da aus der alkalischen Lösung noch einige Gramm Camphan-carbonsäure zurückgewonnen werden konnten, so beträgt die Ausbeute über 80% der Theorie.

0,1935 g Subst. gaben 0,5708 g CO<sub>2</sub> und 0,2006 g H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 80,34 H 11,60%

Gef. „ 80,45 „ 11,42%

*Polarisation:*

In Substanz; Rohr = 0,5 dm;  $t = 20^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0,9549$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	-19,76	-23,31	-26,59	-33,16	-40,89	-48,18
[ $\alpha$ ]	-41,39	-48,82	-55,69	-69,45	-85,64	-100,91

Semicarbazon: weisses Krystallpulver aus Alkohol (unterm Mikroskop feine Nadelchen) vom Smp. 186°. Mittelschwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1891 g Subst. gaben 28,05 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13,5°, 736 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 16,73 Gef. N 16,81%

Das Oxim, das nur in einer Ausbeute von 50% erhalten werden konnte, bildet aus Alkohol weisse Nadeln von durchdringendem Geruch. Smp. 97—98°. Mittelschwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2148 g Subst. gaben 12,40 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 740 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON Ber. N 6,70 Gef. N 6,76%

*2-Benzoyl-camphan.*

Formel V.

Als 33 g Camphan-carbonsäure-chlorid und 15 g reines Benzol, gelöst in 100 g Schwefelkohlenstoff, mit 17 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid portionenweise im Verlaufe von 10 Minuten versetzt wurden, konnte eine schwache Reaktion beobachtet werden. Sodann wurde noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure und Eis zugesetzt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde mit Soda gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren unter 14 mm Druck ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, 25 g, von 187—206° über als gelbes Öl. Nach mehrmaliger Rektifikation wurde der reine Körper als hellgelbes Öl vom Sdp. 178—180° unter 11 mm Druck gewonnen.

0,2681 g Subst. gaben 0,8289 g CO<sub>2</sub> und 0,2210 g H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 84,24 H 9,16%

Gef. „ 84,32 „ 9,22%

Polarisation:

In Substanz; Rohr = 0,5 dm;  $t = 20^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 1,0391$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	+ 5,11	+ 5,70	+ 6,30	+ 7,36	+ 8,47	+ 9,50
$[\alpha]$	+ 9,84	+10,97	+12,13	+14,17	+16,68	+18,28

Die Darstellung eines Oximes oder Semicarbazones dieses Ketons gelang nicht.

*Hydrazide der Camphan-carbonsäure.*

Die Versuche, das primäre Hydrazid der Säure durch Erhitzen des Camphan-carbonsäure-äthylesters mit Hydrazinhydrat darzustellen, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, erwiesen sich als erfolglos. Dagegen konnten wir durch Zutropfenlassen einer ätherischen Lösung von 7 g des Säurechlorides zu 2 g Hydrazinhydrat unter sehr lebhafter Reaktion bei äusserer Kühlung einen festen, weissen Körper erhalten; in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus letzteren schieden sich schöne weisse, seidenglänzende Nadelchen vom Smp.  $300^{\circ}$  aus. Wie die Analyse zeigte, ist hier das sekundäre Hydrazid entstanden. Formel VIII.

0,1432 g Subst. gaben 9,80 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 733 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 7,78 Gef. N 7,79%

*Benzoyl-camphan-yl-methan (1,3-Diketon).*

Formel IX.

Zur Darstellung des gesuchten 1,3-Diketones aus dem Methylketon und Benzoesäure-äthylester benutzten wir in allen Fällen Natriumamid. Mehrfach variierte Versuche ergaben stets ungefähr dieselbe Ausbeute.

4,3 g (theoretisch 3,9 g) feingepulvertes Natriumamid, suspendiert in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, wurden in einem Dreihalskolben, der mit Rührwerk versehen war, unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Mischung von 18 g Methylketon und 15 g Benzoesäure-äthylester in 20 cm<sup>3</sup> Äther versetzt. Das Reaktionsgemisch, das sich bald gelb färbte, wurde noch mehrere Stunden gerührt und bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Als der breiige Kolbeninhalt mit Eisstücken versetzt wurde, machte sich eine intensive Ammoniakentwicklung bemerkbar und man erhielt eine gelbe wässrige und eine rotbraune ätherische Schicht, die beide getrennt untersucht wurden. In der wässrig-alkalischen Lösung waren nur Spuren des Diketons enthalten, aus dem ätherischen Teil aber konnte (nach dem Durchschütteln mit Natriumcarbonatlösung und Trocknen mit geglühtem Magnesiumsulfat) beim Destillieren unter

11 mm Druck zunächst bis 120° ein Vorlauf erhalten werden, der aus einer Mischung von unverändertem Methylketon und Benzoessäure-ester bestand, der Kolbenrückstand erstarrte nach dem Erkalten kristallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper blassgelbe quadratische Blättchen vom Smp. 61°. Schwach fruchtartiger Geruch, leicht löslich in Alkohol, Äther und in Benzol.

0,2338 g Subst. gaben 0,6876 g CO<sub>2</sub> und 0,1794 g H<sub>2</sub>O

C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 80,23	H 8,51%
	Gef. „ 80,21	„ 8,59%

Die alkoholische Lösung des Diketons gibt mit Ferrichlorid eine schön karminrote Färbung.

Man kann von dem Diketon ein Natriumsalz darstellen, wenn man seine Lösung in Äther mit mässig verdünnter Natronlauge schüttelt. Weisse, seidenglänzende Nadelchen.

Es gelang nicht ein Semicarbazon oder ein Oxim (Isoxazol) darzustellen.

*Versuch zur Darstellung eines Acetylen-carbinols aus dem Methylketon.*

Es gelang uns leider nicht, ein Acetylen-carbinol durch Anlagerung von Acetylen an das Keton darzustellen. Die vielen vergeblichen Versuche, die wir unter Verwendung von Natriumamid in ätherischer oder benzolischer Lösung ausführten (über die Einzelheiten vergleiche man die Dissertation des einen von uns), gaben schliesslich kleine Mengen eines Körpers, der ungefähr zwischen 126—132° unter 11 mm destillierte und der mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung einen hellgelben Niederschlag lieferte. Die Ausbeute an dieser Fraktion war aber stets so gering, dass es nicht einmal möglich war, eine analysenreine Substanz zu erhalten.

*Oxydation des Methylketons zu einer isomeren Camphan-carbonsäure mit Natriumhypobromit.*

Eine frisch dargestellte Lösung von Natriumhypobromit aus 400 cm<sup>3</sup> Eiswasser, 35 g Natriumhydroxydlösung von 35% und 7,5 cm<sup>3</sup> Brom, wurde mit 9 g Methylketon während 18 Stunden im Dunkeln geschüttelt. Von dem in reichlicher Menge entstandenen Bromoform wurde abfiltriert und nach Zusatz von etwas Bisulfitlösung das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefällte und ausgewaschene Säure zeigt nach dem mehrfachen Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 83—84°, während die aus dem Pinen-chlorhydrat gewonnene Säure den Smp. 72—73° besitzt. Allerdings enthält die neue Säure immer noch Spuren von Halogen. Sie wurde deshalb in Alkohol gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> Eisessig und 5 g Zinkstaub eine Stunde lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete dann die Säure feine, weisse Nadelchen, welche immer noch etwas Halogen, allerdings nur in Spuren, enthalten. Eine Bestimmung nach *Carius* ergab aus 0,3037 g Substanz 0,006 g Silberbromid entspr. 0,084% Br.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat diese Säure eine spezifische Drehung, welche für die D-Linie 4 mal grösser ist als die der aus Pinen-chlorhydrat stammenden Säure.

4,307 mg Subst. gaben 11,427 mg CO<sub>2</sub> und 3,778 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 72,47 H 9,96%  
Gef. „ 72,36 „ 9,82%

*Polarisation:*

$p = 10\%$  (Benzol); Rohr = 1 dm;  $t = 20^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8931$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	- 0,87	- 1,03	- 1,16	- 1,40	- 1,68	- 1,91
$[\alpha]$	- 9,76	- 11,53	- 12,99	- 15,71	- 18,81	- 21,39

Um die beiden Säuren näher zu charakterisieren, wurden sie in die p-Toluidinderivate verwandelt, die sich aber als vollständig identisch erwiesen.

5 g des Chlorides der Camphan-carbonsäure aus Pinen-chlorhydrat gelöst in 20 g absolutem Äther, liess man zu einer Lösung von 5 g p-Toluidin in derselben Menge Äther hinzutropfen, die Reaktion ist sehr lebhaft, so dass mit Eis gekühlt wurde. Das Ganze erstarrt zu einer festen Masse. Es wurde nun so lange mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen war, die Ätherschicht wusch man mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser durch. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte seidenglänzende, weisse Nadelchen vom Smp. 185—185,5° in quantitativer Ausbeute.

0,2502 g Subst. gaben 11,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 741 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>ON Ber. N 5,17 Gef. N 5,22%

Das p-Toluidinderivat der neuen Säure wurde genau auf dieselbe Weise dargestellt und ergab genau denselben Körper vom Smp. 185°.

Methylester: 12 g Camphan-carbonsäure (aus Bornylchlorid), gelöst in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol, kochte man während 12 Stunden mit 2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des Alkohols wurde der Ester in üblicher Weise rein dargestellt. Farbloses, nach Geraniol riechendes Öl vom Sdp. 104—105° unter 11 mm Druck.

0,2420 g Subst. gaben 0,6518 g CO<sub>2</sub> und 0,2221 g H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,41 H 10,28%  
Gef. „ 73,45 „ 10,20%

*Polarisation:*

In Substanz; 0,5 dm-Rohr;  $t = 20^\circ$ ;  $d_4^{20} = 1,0020$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	- 5,66	- 6,55	- 7,32	- 8,84	- 10,49	- 11,95
$[\alpha]$	- 11,30	- 13,07	- 14,61	- 17,64	- 20,94	- 23,85

Der Methylester der neuen Camphan-carbonsäure, entstanden durch Oxydation des Ketones mit Natriumhypobromit, wurde folgendermassen dargestellt:

9 g der Säure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und auf Zusatz von Silbernitratlösung in das Silbersalz verwandelt. Das trockene Silbersalz wurde mit Methyljodid und etwas Methylalkohol während 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt. Der Rohrinhalt wurde vom Silberjodid abfiltriert und dieses mehrfach mit heissem Methylalkohol ausgewaschen, dann versetzte man mit Wasser, schüttelte mit Äther aus und wusch die Lösung mit etwas Soda. Der Methylester destillierte unter 10 mm Druck bei 102°. Im Geruch zeigten die beiden Ester keinen Unterschied.

*Polarisation:*

In Substanz; 0,2 dm-Rohr;  $t = 20^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 1,0017$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
$\alpha$	- 4,36	- 5,03	- 5,61	- 6,75	- 8,01	- 9,09
$[\alpha]$	- 21,76	- 25,11	- 28,00	- 33,69	- 39,98	- 45,38

Der Ester der neuen Säure dreht also für die D-Linie doppelt so stark als der Ester der gewöhnlichen Camphan-carbonsäure. Als dieser neue Ester mit methylalkoholischem Kali verseift wurde, entstand die höher schmelzende Säure vom Smp. 83—84°, so dass bei der Veresterung keine Umlagerung eingetreten ist.

*Einwirkung von Bornyl-Magnesiumchlorid auf Benzaldehyd.*

In derselben Weise, wie es zur Gewinnung der Camphan-carbonsäure dargestellt wurde, haben wir aus Bornylchlorid und Magnesiumspänen das *Grignard*-Salz gewonnen. Mit Benzaldehyd, der in ätherischer Lösung zur Verwendung kam, war die Reaktion so heftig, dass gekühlt werden musste. Nach 1-stündigem Rühren wurde in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet und der evtl. unveränderte Benzaldehyd durch Schütteln der Ätherlösung mit Bisulfatlösung entfernt.

Die Destillation des Reaktionsproduktes unter 14 mm Druck gab folgendes Bild:  
 Fraktion I, 70—80°: weisser, fester, camphenartiger Körper;  
 Fraktion II, 100—105°: hellgelbes Öl, schwach nach Benzaldehyd riechend;  
 Fraktion III, die in einer Ausbeute von 12 g aus 25 g Benzaldehyd erhalten wurde, von 170—175°.

Wir vermuteten in der letzten Fraktion das gesuchte Carbinol, Formel X, und versuchten deshalb durch Benzoylierung in Pyridin ein Benzoylderivat darzustellen. Die Destillation des neu entstandenen Körpers unter 20 mm Druck lieferte zuerst eine sehr kleine Menge Benzoesäure, während dann von 205—210° ein hellgelbes Öl überging, das krystallinisch erstarrte. Wir haben allen Grund, darin einen Benzoylester anzunehmen.

Diese Versuche sollen wieder aufgenommen und fortgesetzt werden.

*Zusammenstellung der optischen Konstanten.*

Formel und Bezeichnung	Lsgsmittel	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda_\alpha$	$\lambda_0^2$ n. Drude-Akermann	$\lambda_0^2$ n. d. Endglieder-Formel <sup>2)</sup>	P. R. D.
$C_{10}H_{17} \cdot Cl$ Bornylchlorid	Bzl	- 2,59	29,19	1,946	675,4	0,0285	0,0309	113,6
$C_{10}H_{17} \cdot COOH$ I Camphan-carbonsäure	„	- 0,29	3,26	2,714	550,4	0,1238	0,1228	193,6
$C_{10}H_{17} \cdot COOH$ II Camphan-carbonsäure	„	- 1,16	12,99	2,190	613,7	0,0715	0,0728	164,1
$C_{10}H_{17} \cdot COO \cdot CH_3$ I Methylester	—	- 7,32	14,61	2,111	627,4	0,0619	0,0614	156,1
$C_{10}H_{17} \cdot COO \cdot CH_3$ II Methylester	—	- 5,61	28,00	2,085	639,6	0,0353	0,0572	120,2
$C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$ Methylketon	—	- 26,09	54,25	2,450	575,2	0,1006	0,1012	182,5
$C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_2H_5$ Äthylketon	—	- 26,59	55,69	2,438	573,5	0,1015	0,1016	182,7
$C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_6H_5$ Phenylketon	—	+ 6,30	12,13	1,859	703,4	0,0112	0,0107	75,1
$C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ Benzalderivat	Bzl	+ 2,31	25,85	2,147	619,9	0,0704	0,0683	164,5
$C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5$ Benzylderivat	„	- 2,14	24,04	2,757	548,5	0,1261	0,1256	194,8
$C_{10}H_{17} \cdot CH_2OH$ Camphan-carbinol	„	- 2,46	27,75	1,964	695,1	0,0354	0,0346	207,1

Mit  $C_{10}H_{17} \cdot COOH$  I wurde die aus Bornylchlorid, mit  $C_{10}H_{17} \cdot COOH$  II die aus Methylketon durch Oxydation gewonnene Camphan-carbonsäure bezeichnet. Derselbe Index gilt auch für die entsprechenden Methylester.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

<sup>1)</sup> Maximale Drehung =  $[\alpha] - 30,68$  (*Semmler*, Die ätherischen Öle III., 105).

<sup>2)</sup> *Helv.* **11**, 472 (1928).

## Pflanzenfarbstoffe IX. Zur Kenntnis des Crocetins und Lycopins

von P. Karrer, A. Helfenstein und Rose Widmer<sup>1)</sup>.

(23. X. 28.)

Zur partiellen Reduktion des Safranfarbstoffes (Crocetins) hat sich Titantrichlorid als geeignet erwiesen. Wenn man auf die wässrige Lösung von Crocetinatrium, die 1 Mol Wasserstoff entsprechende Menge Titantrichlorid und gleichzeitig das zur Neutralisation erforderliche Ammoniak in der Wärme einwirken lässt, so wird der Farbstoff in ein prachtvoll krystallisiertes Dihydroderivat, das  $\alpha$ -Dihydro-crocetin übergeführt (vergl. Fig. 2 weiter unten). Es besitzt nicht mehr die orangerote Farbe des Safrans, sondern sieht schwefelgelb aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192—193<sup>0</sup>, also ca. 80<sup>0</sup> tiefer als derjenige des  $\alpha$ -Crocetins. Am besten krystallisiert es, und zwar in breiten, z. T. zu Büscheln vereinigten Nadeln aus Äther<sup>2)</sup>, in welchem es — im Gegensatz zum  $\alpha$ -Crocetin — löslich ist. Auch von anderen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig, Essigester wird es viel leichter als  $\alpha$ -Crocetin aufgenommen.

Die Weiterreduktion des Dihydro-crocetins mit Titantrichlorid geht schwieriger von statten. Bei Verwendung von 4 Mol  $\text{TiCl}_3$  auf 1 Mol  $\alpha$ -Crocetin ist nach viertelstündigem Erhitzen immer noch eine gewisse Menge von Dihydro-crocetin vorhanden; daneben tritt nun aber ein zweites, öliges Reduktionsprodukt auf, das man frei von Dihydro-crocetin erhält, wenn die Titantrichloridmenge noch weiter gesteigert wird, etwa auf 10 oder sogar bis auf 40 Mol. Diese ölige Verbindung ist nahezu farblos, in allen gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten leicht löslich und scheint nach der Analyse und Hydrierungszahl ein Hexahydro-crocetin, bezw. event. eine Mischung von Hexahydro-crocetinen zu sein; da sie bisher nicht zur Krystallisation zu bringen war, lässt sich bezüglich ihrer Einheitlichkeit nichts Sicheres aussagen; immerhin macht es der Umstand, dass Titantrichlorid nicht weiter reduziert, wahrscheinlich, dass die Substanz in struktureller Beziehung weitgehend homogen ist.

Die Hydrierung der Verbindung haben wir in Eisessig mittels Wasserstoff und Platinschwarz ausgeführt:

0,3514 g Subst. absorbierten	96,4 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> (0 <sup>0</sup> , 760 mm)
0,4421 „ „ „	127,4 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> (0 <sup>0</sup> , 760 mm)

<sup>1)</sup> Die Versuche am Crocetin hat Hr. Dr. A. Helfenstein, diejenigen am Lycopin Erl. Dr. R. Widmer ausgeführt.

<sup>2)</sup> Oder Äther mit Ligroinzusatz.



Die Reduktion eines Hexahydro- $\alpha$ -crocetins  $C_{19}H_{28}O_4$  in Tetradecehydro- $\alpha$ -crocetin  $C_{19}H_{36}O_4$  erfordert für den ersten Versuch eine  $H_2$ -Aufnahme von  $98,3 \text{ cm}^3$ , für den zweiten eine solche von  $123,7 \text{ cm}^3$ . Die beiden Hexahydro-crocetinpräparate entstammten zwei verschiedenen Darstellungen.

Im  $\alpha$ -Crocetin sind bekanntlich sieben konjugierte Doppelbindungen enthalten. Die Absättigung einer solchen schwächt die Farbe zwar bedeutend, bis hellgelb, hebt sie aber, wie das Dihydro-crocetin zeigt, noch nicht auf. Erst bei der Anlagerung zweier weiterer Mol Wasserstoff wird im Hexahydro-crocetin, dem vier Doppelbindungen eige sind, die farblose Reduktionsstufe erreicht.

Auch in den Farbreaktionen, welche  $\alpha$ -Crocetin,  $\alpha$ -Dihydro-crocetin und  $\alpha$ -Hexahydro-crocetin mit konzentrierten Mineralsäuren und gewissen Metallsalzen zeigen, bestehen sehr charakteristische Unterschiede, wie aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Lösungsmittel	$\alpha$ -Crocetin	$\alpha$ -Dihydro-crocetin	$\alpha$ -Hexahydro-crocetin
Konz. $H_2SO_4$	violett-blau	(blaustichig) weinrot	braunrot
Konz. $HNO_3$ ( $d=1,50$ )	momentan blutrot, sofort verblassend	momentan orange, sofort verblassend	braunrot sofort verblassend
$SnCl_4^1$ ) zur Lsg. d. Subst. in wenig Eisessig	tief violett	über violett nach rotorange umschlagend	über violett nach braun umschlagend
$SbCl_5^1$ ) zur Lsg. d. Subst. in wenig Eisessig	blauviolett	rotstichig violett	violettstichig braun
$HCOOH$ (95%) (ohne Erhitzen)	keine Färbung	hellgrün	keine Färbung

$\alpha$ -Crocetin ist ein gegen Luftsauerstoff kaum empfindlicher Farbstoff. Die Beständigkeit mangelt dagegen seinem Dihydroreduktionsprodukt. Wenn man  $\alpha$ -Dihydro-crocetin nur 24 Stunden an der Luft liegen lässt, ist es weitgehend verändert, was schon darin zum Ausdruck kommt, dass es sich z. B. in Äther kaum mehr auflöst. Gleichzeitig tritt Gewichtszunahme unter Bindung von Sauerstoff ein.

Diese Gewichtszunahme erreichte bei einem in einem luftgefüllten Exsiccator aufbewahrten Präparat innerhalb von 14 Tagen folgende Werte:

<sup>1)</sup> Werden die Crocetin-Verbindungen direkt, ohne Verdünnung, in  $SnCl_4$  resp.  $SbCl_5$  eingetragen, so erfolgt keine Lösung; die festen Partikelchen nehmen dann oberflächlich entsprechende Färbung (violett) an.

Zeit in Stunden	Gewicht der Subst. in mg	Gewichtszunahme in %
0	47,69	—
16	48,24	1,16
40	49,51	3,83
88	53,50	12,2
112	55,31	15,99
136	55,98	17,38
160	56,77	19,04
184	57,22	20,00
208	57,30	20,15
280	57,75	21,10
304	57,70	20,97
328	57,66	20,91

Wie zu ersehen ist, setzt die Gewichtszunahme langsam ein, dann stärker anzusteigen und sich schliesslich asymptotisch ein Endwert zu nähern, der bei etwas über 21% Gewichtszunahme liehe siehe Fig. 1.

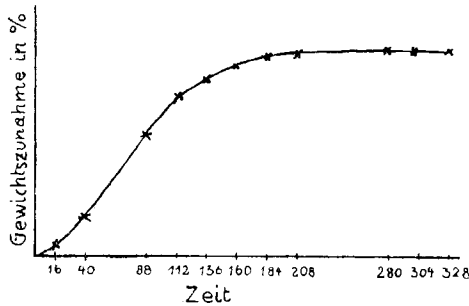


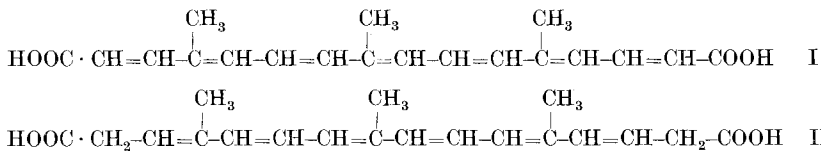
Fig. 1.

Nach dem Trocknen des oxydierten Produktes im Vakuum bei 60° ging das Gewicht nach 3 Stunden wieder auf 55,68 mg zurück, so dass die Gewichtszunahme jetzt noch 16,75% betrug. Auf was dieser Gewichtsverlust beruht, haben wir nicht bestimmt. Die getrocknete Substanz besass einen C-Gehalt von 56,37% und einen H-Gehalt von 6,46%. Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte sind etwas niedriger als die Gewichtszunahme erwarten lässt, wenn diese lediglich auf einer Sauerstoffaufnahme beruhen würde; es müssen daher bei der Oxydation auch etwas Kohlenstoff und Wasserstoff ausgetreten sein.

Es ist von grösstem Interesse, dass Hexahydro-croctin wieder viel beständiger ist und auch bei 10-tägigem Aufbewahren im luftgefüllten Exsiccator keine Gewichtszunahme erkennen lässt.

Das Quartett: Crocetin, Dihydro-crocetin, Hexahydro-crocetin, Tetradecahydro-crocetin (Perhydro-crocetin) zeigt, wie sehr die Beständigkeit solcher Poly-en-Verbindungen von konstitutionellen Momenten abhängig ist; sie erreicht im Dihydro-crocetin ihr Minimum. Die bisher aus Pflanzen isolierten Poly-en-Färbstoffe sind von sehr verschiedener Veränderlichkeit; dem völlig luftbeständigen Crocetin, Bixin und Fucoxanthin stehen die leicht oxydablen Verbindungen Carotin, Lycopin und Xanthophyll gegenüber, von denen letzteres wohl als die unbeständigste angesprochen werden muss. Sie wird aber darin von Dihydro-crocetin noch übertroffen. Gewiss darf man erwarten, auch in der Natur Carotinoide vom Charakter des Dihydro-crocetins anzutreffen, aber zu deren Isolierung werden besondere Methoden und Massnahmen notwendig sein.

Was die Konstitution der beiden Crocetinreduktionsprodukte betrifft, so ergibt sich unter Zugrundelegung der — bezüglich der Methylgruppen allerdings noch nicht streng bewiesenen —  $\alpha$ -Crocetinformel I für Dihydro-crocetin als wahrscheinliches Bild II



Dass die Anlagerung der ersten  $\text{H}_2$ -Molekel an den Enden des Systems von konjugierten Doppelbindungen stattfindet, ist nach den an den Diphenyl-polyenen gemachten Beobachtungen<sup>1)</sup> wahrscheinlich. Wir versuchten die Formel durch Ozonabbau des Dihydro-crocetins weiter zu stützen, konnten dazu aber vorerst nur wenig Substanz verwenden. Aus dem Ozonisierungsprodukt liess sich nach dem Verkochen mit Wasser, das durch Bariumhydroxyd eben alkalisch gehalten wurde, eine Mischung schwer löslicher Bariumsalze gewinnen. Letztere wurde mittels Schwefelsäure zerlegt, die Lösung eingedampft, und der Rückstand mit Diazomethan verestert; er kuppelte jetzt mit Diazo-sulfanilsäure in alkalischer Lösung wie Malonester, so dass vermutlich Malonsäure unter den Produkten des Ozonabbaues von Dihydro-crocetin enthalten ist.

Eine Unterbrechung des Systems konjugierter Doppelbindungen bei der Reduktion des  $\alpha$ -Crocetins zu Dihydro-crocetin darf auch deshalb ausgeschlossen werden, weil dies zweifellos ein völliges Verschwinden der Farbe zur Folge hätte.

Über die Konstitution des Hexahydro-crocetins können wir nichts aussagen. Sein öliges Charakter ist wahrscheinlich die Folge mangelnder Einheitlichkeit, sei es, dass das Produkt aus verschiedenen Struktur-

<sup>1)</sup> R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. 11, 126 ff. (1928).

oder aber aus Stereoisomeren besteht, welche letztere sich bei Anlagerung von Wasserstoff an die Atomgruppierungen



bilden müssen.

Titantrichlorid eignet sich übrigens keineswegs für die Reduktion aller Poly-en-Farbstoffe; so wird Lycopin von ihm unter Bedingungen, wie sie beim Crocetin Anwendung fanden, nicht reduziert. Es scheint, dass die Carboxylgruppen die Reduzierbarkeit durch Titantrichlorid begünstigen; denn auch Citraconsäure, Fumarsäure<sup>1)</sup> und Bixin<sup>2)</sup> unterliegen dieser Reduktion. Wir sind damit beschäftigt, durch Untersuchung weiterer Beispiele die Grenzen der Reaktion besser kennen zu lernen.

In unserer ersten Abhandlung über die Safranfarbstoffe wurden photographische Aufnahmen von Krystallen des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Crocetins reproduziert<sup>3)</sup>. Aber jene  $\gamma$ -Crocetinpräparate waren, wie sich später herausstellte<sup>4)</sup>, noch nicht ganz rein gewesen. Reines  $\gamma$ -Crocetin kristallisiert wesentlich schöner. Aus Chloroform scheidet es sich nach genügendem Alkoholzusatz in flachen, rhomboedrischen Platten, wie sie Fig. 3 darstellt, manchmal auch in länglich ovalen Formen, die denen des  $\beta$ -Crocetins<sup>5)</sup> sehr ähnlich sind, aus. Der Schmelzpunkt des reinen  $\gamma$ -Crocetins liegt bei 199–200° (unkorr.).

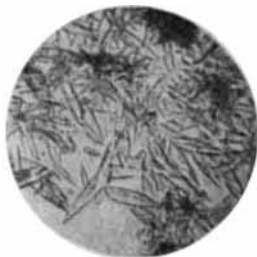


Fig. 2.  
Dihydro- $\alpha$ -crocetin.

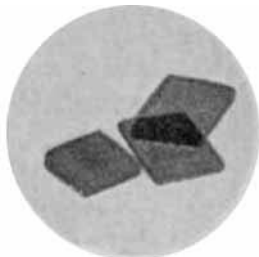


Fig. 3.  
 $\gamma$ -Crocetin (aus  $\text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )



Perhydro-lycopin  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ , das Reduktionsprodukt des Tomatenfarbstoffes, über welches kürzlich berichtet wurde, haben wir inzwischen noch etwas näher untersucht. Weitere Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung in Benzol und p-Bromtoluol führten zu den Werten 565, 570, 554 (in Benzol), 567 (in p-Bromtoluol), während die Theorie für einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  562,6 verlangt. Es kann daher

<sup>1)</sup> E. Knecht, B. **36**, 168 (1903).

<sup>2)</sup> J. F. B. v. Hasselt, Chem. Weekblad **13**, 429 (1916).

<sup>3)</sup> Helv. **10**, 401 (1927).

<sup>4)</sup> P. Karrer und H. Salomon, Helv. **11**, 710 (1928).

<sup>5)</sup> Helv. **10**, 401 (1927).



wie derjenige des Perhydro-lycopins  $C_{40}H_{82}$ , nämlich bei 240—242° unter 0,3 mm Druck, während Perhydro-lycopin Sdp.<sub>0,03</sub> 238—240° besitzt. In den Löslichkeitsverhältnissen sind die beiden Kohlenwasserstoffe ebenfalls sehr ähnlich; sie werden von Äther, Benzol, Bromoform und Chloroform leicht, von Eisessig dagegen wenig aufgenommen.

### Ergänzungen zum experimentellen Teil.

#### *Dihydro- $\alpha$ -crocetin* $C_{19}H_{24}O_4$ .

2 g  $\alpha$ -Crocetin (1 Mol) werden in 600 cm<sup>3</sup> wässriger Natronlauge, die 0,5332 g NaOH (2,1 Mol) enthalten, gelöst; dazu setzt man bei Siedehitze 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Ammoniak und hierauf 14,788 g einer 15-proz. Titantrichloridlösung („*Kahlbaum*, eisenfrei“) entsprechend 2,2664 g  $TiCl_3$  (2,3 Mol). Diese Reaktionsmasse wird während 15 Minuten in gelindem Sieden gehalten; sie ist anfangs durch das Titan(III)hydroxyd blauschwarz gefärbt, nimmt aber allmählich hellgrüne Farbe an.

Nach viertelstündigem Erhitzen trennt man Niederschlag und Flüssigkeit durch Abnutschen, säuert das klare Filtrat sofort an und extrahiert es mit über Natrium gestandenem (peroxydfreiem) Äther. Der hellgelbe Ätherauszug wird filtriert und in einem Becherglas unter ständigem Rühren auf einem warmen Bad schnell auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt wobei das Dihydro- $\alpha$ -crocetin auszukrystallisieren beginnt. Durch Abkühlung in Eis-Kochsalzmischung lässt sich die Krystallisation vervollkommen. Jetzt nutschet man das Produkt ab, wäscht es zweimal mit eiskaltem Äther und krystallisiert es nochmals aus absolutem Äther um. Auch diesmal wird die Ätherlösung am besten in der Wärme unter anhaltendem Rühren bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Das Umkrystallisieren ist mit ziemlich grossem Materialverlust verbunden.

Die ganze Operation (inklusive zweimaliges Umkrystallisieren) nimmt ca. 1 Stunde in Anspruch. Das fertige Präparat trockneten wir im Vakuum der Quecksilberpumpe bei ca. 70° und schlossen es in evakuierte Röhren ein.

Dihydro-crocetin ist von hell-schwefelgelber Farbe; der Schmelzpunkt liegt nach vorgängigem Sintern bei 192—193°. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, ziemlich leicht in Äther. Von Wasser, Ligroin und Benzol wird sie dagegen kaum aufgenommen.

Betreffs Oxydierbarkeit und Farbenreaktionen vergl. den theoretischen Teil dieser Abhandlung.

0,007920 g Subst. gaben 0,02090 g  $CO_2$  und 0,00546 g  $H_2O$   
 $C_{19}H_{24}O_4$  Ber. C 72,11 H 7,65%  
 Gef. „ 71,97 „ 7,71%

#### *Hexahydro- $\alpha$ -crocetin*, $C_{19}H_{28}O_4$ .

Man löst 0,5 g  $\alpha$ -Crocetin in 150 cm<sup>3</sup> Natronlauge, die 0,1333 g NaOH enthält, gibt dazu 12 cm<sup>3</sup> 20-proz. Ammoniak, erhitzt zum

Sieden und fügt hierauf 7,105 g 15-proz. Titantrichloridlösung (entsprechend 1,106 g  $\text{TiCl}_3$ ) dazu. Nach 5 Minuten langem Kochen sieht der Niederschlag immer noch blauschwarz aus, ein Zeichen, dass noch unverbrauchtes Titan(III)oxyd vorhanden ist. Nun wird heiss abgenutscht; zum Filtrat geben wir erneut 12  $\text{cm}^3$  Ammoniak und nach dem Aufkochen 7,105 g der 15-proz. Titantrichloridlösung, erhitzen eine Viertelstunde weiter, nutschen den Niederschlag ab und säuern das Filtrat mit Salzsäure an. Es bildet sich eine weisse Emulsion. Das ausgefallene Öl wird mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt filtriert und eingedampft. Dabei bleibt ein hellhonigfarbiges dickes Öl zurück, das man zur Analyse drei Stunden lang bei  $60^\circ$  im Hochvakuum trocknet.

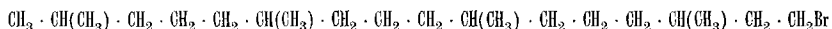
Diese Verbindung, das Hexahydro-crocetin, ist bei einer Beobachtungszeit von 10 Tagen gegen Luftsauerstoff beständig. Da sie nicht krystallisiert und sich nicht weiter reinigen lässt, musste sie in dieser Form zur Analyse gebracht werden.

0,00965 g Subst. gaben 0,02530 g  $\text{CO}_2$  und 0,00735 g  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$	Ber. C	71,20	H	8,81%
	Gef. „	71,50	„	8,52%

Besonders beweisend für die Natur eines Hexahydro-crocetins sind die Hydrierungszahlen, die weiter oben angegeben wurden.

*Bromid aus Dihydro-phytol (1-Brom-3,7,11,15-tetramethyl-hexadecan).*



In 6,3 g Dihydro-phytol<sup>1)</sup> wurden bei Zimmertemperatur allmählich 9,5 g Phosphorpentabromid eingetragen; die eintretende Reaktion gab sich durch Entwicklung von Bromwasserstoff kund. Nachdem alles Phosphorbromid zugesetzt war, erwärmten wir die Reaktionsmasse 1 Stunde lang auf  $40^\circ$ , nach welcher Zeit die Bromwasserstoff-Entwicklung zu Ende war. Nun giesst man auf Eis, äthert aus, wäscht die Ätherschicht wiederholt mit Wasser und trocknet sie mit Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein farbloser öliger Rückstand, dessen Hauptmenge unter 0,6 mm bei  $185$ — $188^\circ$  überdestillierte.

Eine Brombestimmung in dieser Fraktion ergab:

0,025520 g Subst. gaben	0,01354 g AgBr
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}$	Ber. Br 22,12 Gef. Br 22,59%

Umsetzung des vorbeschriebenen Bromids mit Kalium.

4 g des vorerwähnten Bromids wurden in 10  $\text{cm}^3$  trockenem Benzol gelöst und in kleinen Stücken die 2 Atomen Natrium entsprechende Menge (0,51 g) zugegeben. Nach eintägigem Kochen der Reaktionsmasse war noch keine nennenswerte Umsetzung eingetreten. Daher dampften wir nach Entfernung des Natriums das Benzol ab, gaben zum

<sup>1)</sup> R. Willstätter und Erwin W. Mayer, B. 41, 1479 (1908).

öligem Rückstand die zwei Atomen entsprechende Menge fein verteiltes Kalium und erhitzten im Ölbad drei Tage lang auf 130—140°. Jetzt hatte sich eine reichliche Menge Kaliumbromid gebildet. Wir verdünnten den Kolbeninhalt mit Äther, gossen diese Lösung durch ein Filter, verdampften das Lösungsmittel und destillierten den Rückstand im Vakuum.

Unter 0,6 mm Druck ging eine bei 143° siedende Fraktion über, welche bei wiederholter Destillation unter 0,11 mm Druck bei 127° siedete. Sie stellt den ungesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{40}$  dar.

Dann stieg das Thermometer, und unter 0,3 mm Druck destillierte bei 240—248° eine zweite Substanz. Im Kolben blieb ein kleiner Rest. Das bei 240—248° siedende Öl wurde einer zweiten Fraktionierung unterworfen. Nach dem Abtrennen eines kleinen Vorlaufs destillierte es jetzt unter 0,3 mm recht konstant bei ca. 240—242°. Es ist der Kohlenwasserstoff  $C_{40}H_{82}$ , der aus dem Bromid  $C_{20}H_{41}Br$  durch die *Wurtz'sche* Reaktion entstand.

Von beiden Kohlenwasserstoffen hatten wir bisher nur kleine Mengen (ca. 1,5 g, bzw. 1,0 g) in Händen, so dass sich eine weitere Fraktionierung, die erwünscht gewesen wäre, nicht durchführen liess. Über ihre sonstigen Eigenschaften vergl. in der Einleitung.

Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{40}$

0,00853 g Subst. gaben 0,026750 g  $CO_2$  und 0,011340 g  $H_2O$ .

Ber. C 85,62 H 14,58%

Gef. „ 85,58 „ 14,56%

Kohlenwasserstoff  $C_{40}H_{82}$

0,01044 g Subst. gaben 0,032570 g  $CO_2$  und 0,013390 g  $H_2O$

Ber. C 85,32 H 14,68%

Gef. „ 85,11 „ 14,36%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Notiz über den p-Methoxy-zimtalkohol

von P. Karrer.

(23. X. 28.)

Der Schmelzpunkt dieses, vor einigen Jahren<sup>1)</sup> beschriebenen Alkohols konnte bei erneuter Darstellung auf 79—80° erhöht werden. (Früher 73°).

Zürich, Chem. Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Helv. 5, 575 (1922).

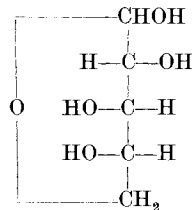


### Sur la $\beta$ -arabinosane

par Hans Vogel.

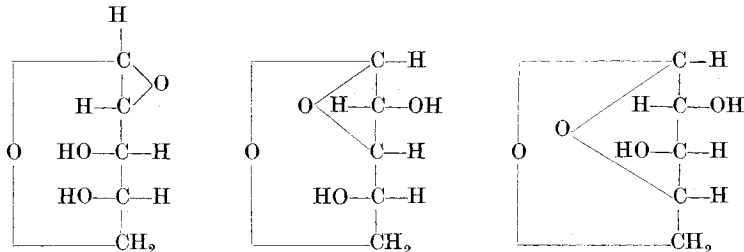
(24. X. 28.)

A la série des anhydrides des sucres préparés par *A. Pictet* et ses collaborateurs, il m'a paru intéressant de chercher à ajouter encore celui de l'arabinose. On sait que ce pentose, tel qu'on le retire de diverses gommés végétales, représente, bien qu'il soit dextrogyre, le l-arabinose. Sa configuration, établie surtout par les travaux de *E. L. Hirst* et *G. J. Robertson*<sup>1)</sup>, répond à la formule



De plus, un pentose de cette structure doit, comme tous les sucres réducteurs, pouvoir exister, selon la position de l'hydroxyle attaché au carbone 1, sous deux formes,  $\alpha$  et  $\beta$ . Comme l'arabinose ordinaire possède, selon *Hudson* et *Yanowski*<sup>2)</sup>, un pouvoir rotatoire initial de  $+175^\circ$  qui s'abaisse au bout de 12 heures à  $+105^\circ$ , et que cette mutarotation descendante est le critère des formes  $\alpha$ , on doit faire rentrer aussi dans cette catégorie le sucre en question.

Il est facile de reconnaître que sous l'une ou l'autre de ces deux formes l'arabinose pourra donner, par perte d'une mol. d'eau, 3 anhydrides différents, possédant les formules suivantes:



C'est le premier de ces corps que j'ai obtenu en traitant le l-arabinose comme suit:

<sup>1)</sup> Soc. **127**, 358 (1925).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **39**, 1013 (1917).

5 gr. d'arabinose cristallisé, fusible à 158°, sont chauffés pendant 2 heures, sous 15 mm. de pression, à une température voisine de 160°. La masse fondue reste parfaitement incolore et il n'y a aucun dégagement d'eau. L'examen polarimétrique de la substance donne ensuite, en solution aqueuse, les résultats suivants:

$c = 3,07$	$l = 2$	$t = 20^{\circ}$	
$a$ après	4 minutes	$+ 3,40^{\circ}$	d'où $[a]_D = + 55,4^{\circ}$
	10 „	$+ 3,92^{\circ}$	$+ 63,8^{\circ}$
	20 „	$+ 5,90^{\circ}$	$+ 96,1^{\circ}$
	12 heures	$+ 6,42^{\circ}$	$+ 104,6^{\circ}$
	24 „	$+ 6,42^{\circ}$	$+ 104,6^{\circ}$

Il n'y a donc pas eu formation d'anhydride mais isomérisation de la forme  $\alpha$  en forme  $\beta$ , puisque la mutarotation est devenue ascendante.

Cela établi, j'ai continué à chauffer la substance, dans les mêmes conditions, pendant 2 nouvelles heures. Il y a eu alors dégagement d'eau (perte de poids 11%) et légère coloration brunâtre de la substance. J'ai dissous celle-ci dans de l'alcool à 96%, séparé par filtration un peu d'arabinose non transformé, et ajouté beaucoup d'éther. L'anhydride s'est alors précipité sous la forme d'une poudre blanche qui, après dessiccation dans le vide sur du chlorure de calcium, a présenté les caractères suivants:

*Analyse*: 0,2010 gr. subst. ont donné 0,3339 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1115 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> :	C 45,45	H 6,06%
Trouvé	„ 45,30	„ 6,18%

*Cryoscopie*: 0,902 gr. subst. — 20,0 gr. eau — abaiss. 0,60°.

Poids moléculaire calculé pour C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132
trouvé	139

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$c = 1,148$   $l = 2$   $t = 20^{\circ}$   $a = + 1,39^{\circ}$   $[a]_D = + 60,5^{\circ}$ .

Il n'y a pas de mutarotation.

Cette arabinosane est amorphe, incolore, fusible à 80—81° et extrêmement hygroscopique; sa saveur est faiblement sucrée, avec arrière-goût un peu amer. Elle est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool méthylique, l'acide acétique, la pyridine et l'acétone, peu soluble dans l'alcool éthylique absolu, et insoluble dans le chloroforme et dans l'éther.

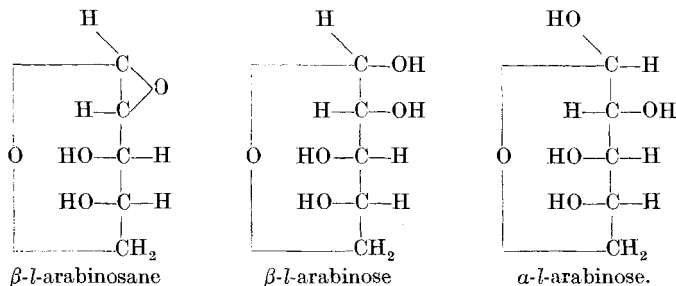
Elle réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition, et décolore à froid la solution de permanganate aussi rapidement que la glucosane  $\alpha$ .

Elle est transformée en arabinose par simple ébullition avec l'eau. Pouvoir rotatoire de la solution après refroidissement:

$c = 2,80$   $l = 2$   $t = 20^{\circ}$   $a = + 5,72^{\circ}$   $[a]_D = + 102,2^{\circ}$ .

On voit par ce qui précède que, chauffé dans le vide, l' $\alpha$ -arabinose commence par se transformer dans la forme  $\beta$ , et que c'est celle-ci qui, si l'on continue à chauffer, fournit un anhydride, que l'on peut dès lors désigner sous le nom de  $\beta$ -l-arabinosane.

On constate ensuite que les propriétés de cet anhydride le rapprochent nettement de la glucosane  $\alpha$ . Il est donc fort probable que sa molécule contient, comme celle de la glucosane, un noyau d'oxyde d'éthylène. Or ce noyau ne peut se former que si l'hydroxyle 1 rencontre, du même côté de la chaîne des atomes de carbone, un hydroxyle voisin situé dans la position 2. Il en découle nécessairement les formules suivantes pour l'arabinosane et pour les deux formes de l'arabinose :



Il me semble que ces considérations entraînent, au sujet de la nomenclature usitée pour les sucres, les conséquences suivantes: Les désignations  $\alpha$  et  $\beta$  n'ont rien à faire avec les positions respectives des hydroxyles 1 et 2, puisqu'il se trouve que ces positions sont chez l'arabinose (et peut-être chez tous les sucres réducteurs de la série l) l'inverse de ce qu'elles sont chez le glucose (et peut-être chez tous les sucres de la série d). On devra donc entendre seulement, par ces désignations, le sens de la mutarotation, qui est descendant pour les formes  $\alpha$  et ascendant pour les formes  $\beta$ .

#### *Diarabinosane.*

L'arabinosane se polymérise aussi facilement et dans les mêmes conditions que la glucosane. J'ai chauffé 3 gr. d'arabinosane pendant 1½ heure à 150° sous une pression de 15 mm., après y avoir mélangé un peu de chlorure de zinc. La substance fond d'abord, se boursoufle un peu, puis redevient solide. Après son refroidissement je l'ai dissoute dans peu d'eau et ajouté de l'alcool absolu. Il s'est précipité une poudre amorphe, de couleur jaune pâle, que j'ai triturée plusieurs fois avec de l'alcool absolu, et séchée dans le vide sur du chlorure de calcium.

*Analyse:* 0,1922 gr. subst. ont donné 0,3202 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1061 gr. H<sub>2</sub>O.

Calculé pour (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. C 45,45 H 6,06%

Trouvé „ 45,43 „ 6,18%

*Cryoscopie:* 0,551 gr. subst. — 16,7 gr. eau — abais. 0,23°.

Poids moléculaire calculé pour (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 264

trouvé 266

*Pouvoir rotatoire* dans l'eau:

$c = 2,77 \quad l = 2 \quad t = 20^\circ \quad \alpha = +1,05^\circ \quad [\alpha]_D = +18,9^\circ$

La diarabinosane est très peu hygroscopique. Son point de fusion est situé à 153—155°; sa saveur est fade. Elle est facilement soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition et ne décolore que très lentement le permanganate.

Je n'ai pas réussi à la polymériser davantage; mes essais ne m'ont fourni que des produits de décomposition très colorés et dont je n'ai pu retirer aucun composé défini.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

## Untersuchungen über Carbazol-derivate I

von F. Kehrmann und Friedrich Zweifel<sup>1)</sup>.

(29. X. 28.)

Ausgehend von den Nitroderivaten des Carbazols haben wir durch Reduktion, Acetylierung und Einführung von Nitrogruppen eine Anzahl neuer Derivate dieses innerhalb der letzten Jahrzehnte zu grosser technischer Bedeutung gelangten Bestandteils des Steinkohlenteers dargestellt.

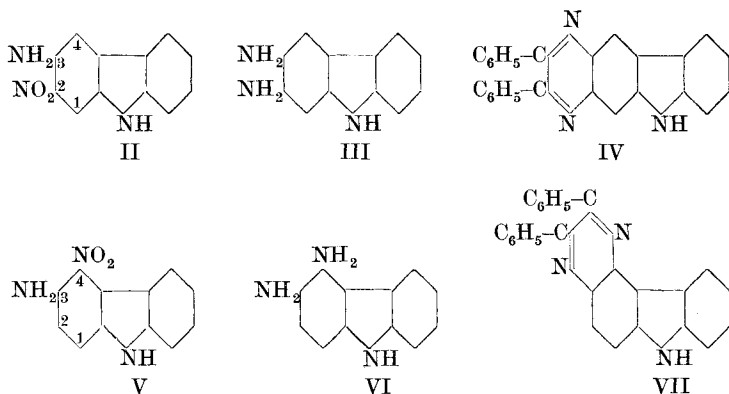
In unserer ersten Mitteilung sollen die Körper beschrieben werden, die aus dem 3-Nitro-carbazol (I), welches die Nitrogruppe in p-Stellung zum Ring-Stickstoff enthält, erhalten worden sind.

Das diesem Nitro-carbazol entsprechende Amin lässt sich ebenso wenig, wie sein in der Amidogruppe acetyliertes Derivat glatt nitrieren, hingegen gelingt diese Operation mit dem Diacetylderivat oder auch dem Triacetylderivat, wie es bereits von *Ruff* und *Stein*<sup>2)</sup> festgestellt worden war. Diese Autoren erhielten so ein Nitro-diacetyl-3-amino-carbazol, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 197° (korr. 199,03°) krystallisiert war. Sie geben an, dass ihnen eine weitere Untersuchung ihres Nitrokörpers, wegen zu geringer und schwankender Ausbeuten, nicht möglich gewesen sei. Wir haben die Nitrierung mehrfach mit einem Acetylderivat des 3-Amido-carbazols durchgeführt, welches aus 3-Mono-acetamido-carbazol durch vorsichtiges Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid dargestellt worden war und regelmässig ein direkt schwer trennbares Gemisch zweier Nitroderivate erhalten. Ihre glatte Trennung gelang jedoch nach der Abspaltung der Acetylgruppen, und die aus den so dargestellten Nitro-amido-carbazolen durch Reduktion erhaltenen Diamido-carbazole erwiesen sich beide als o-Diamine durch ihre Fähigkeit, sich mit o-Diketonen zu

<sup>1)</sup> Teilweiser Auszug aus der Doktor-Dissertation von F. Zweifel, Lausanne, Juli 1928.

<sup>2)</sup> B. 34, 1684 (1901).

Azinderivaten zu kondensieren. Den Nitro-amido-carbazolen, den daraus erhaltenen Diaminen und Azinen (aus Benzil) kommen daher die folgenden Formeln II—VII zu.



Bei der gemässigten Einwirkung von Salpetersäure auf das Diacetyl-derivat des 3-Amido-carbazols (VIII)



werden also zuerst unabhängig von einander die beiden ortho-Stellen zur Acetamidogruppe durch Nitrogruppen besetzt, jedoch haben wir noch nicht festgestellt, welches von den erhaltenen Nitroderivaten das 3,2- und welches das 3,4-Derivat repräsentiert. Versuche hierüber bleiben einstweilen vorbehalten. Sie sollen vorläufig als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate unterschieden werden.

### Experimenteller Teil.

Das nötige 3-Nitro-carbazol (Formel I) stellten wir nach dem Vorgange von *Ruff* und *Stein*<sup>1)</sup>, sowie von *Lindemann*<sup>2)</sup> aus seinem N-Nitrosoderivat durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge dar. In den Mutterlaugen beobachteten wir, ausser dem von *Ziersch*<sup>3)</sup> beschriebenen, bisher als 1-Nitro-carbazol aufgefassten, bei 164° schmelzenden Isomeren regelmässig auch das von *Votocek*<sup>4)</sup> erwähnte Nitro-carbazol vom Smp. 184°<sup>5)</sup> und werden später Gelegenheit haben, auf diese beiden Körper zurückzukommen. Den Schmelzpunkt des 3-Nitro-carbazols fanden wir nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wie *Lindemann* l. c. bei 214° (unkorr.).

<sup>1)</sup> B. **34**, 1673 (1901).

<sup>2)</sup> B. **57**, 555 (1925).

<sup>3)</sup> B. **42**, 3797 (1909).

<sup>4)</sup> Ch. Z., Rep. **20**, 190 (1896).

<sup>5)</sup> *Lindemann* findet den Smp. bei 187°.

3-Acetamido-carbazol (Smp. 217°<sup>1</sup>).

30 g 3-Nitro-carbazol wurden fein gepulvert, in 500 cm<sup>3</sup> Alkohol suspendiert und einer Auflösung von 90 g Stannochlorid in 500 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure in Anteilen hinzugefügt. Nun wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die entstandene Auflösung nicht mehr heller wurde. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens liess man 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei ein Zinndoppelsalz des Amins als farblose Krystallmasse ausfiel. Dieses wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Salzsäure auf dem Wasserbade oder über Natronkalk getrocknet, mit dem gleichen Gewicht entwässerten Natriumacetats verrieben und nach dem Übergiessen der Mischung mit 5 Gewichtsteilen Essigsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln sich selbst überlassen. Hierauf wurde das überschüssige Anhydrid durch Zugabe des mehrfachen Volumens kalten Wassers und darauf folgendes Erwärmen auf dem Wasserbade zerstört und nebst den Natriumsalzen in Lösung gebracht, während eine Mischung von Acetylderivat und Zinnhydroxyd ausfiel. Diese wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser mit Alkohol heiss ausgezogen und das Extrakt bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Farblose Nadeln oder Blättchen vom Smp. 217°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

*Mischung von Di- und Triacetyl-3-amido-carbazol<sup>2</sup>).*

11 g bei 110° getrocknetes Monacetylderivat wurden mit der fünf-fachen Menge Essigsäure-anhydrid so lange gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war; dann wurde abgekühlt, in Anteilen mit 7 g Zinkchlorid unter Umschütteln versetzt und von neuem vorsichtig erwärmt, bis nahezu alles Zinkchlorid aufgelöst war, wobei sich die Lösung schwach bräunlich färbt. Nun lässt man erkalten und giesst nach weiteren 10 Minuten in die 10-fache Menge kalten Wassers. Man lässt nun stehen, bis der Niederschlag pulverig geworden ist und sich gut von den Kolbenwandungen ablöst, saugt dann ab, trocknet bei 110°, pulvert und extrahiert im Soxhlet mit Benzol. Das im Kolben ausgeschiedene gelblichweisse krystallinische Pulver wird zweckmässig von Zeit zu Zeit abgesaugt, wenn die Masse zu stossen beginnt. Nach beendeter Extraktion, die ziemlich viel Zeit erfordert, destilliert man das Lösungsmittel ab, und gewinnt so den Rest.

 *$\alpha$ - und  $\beta$ -Nitro-diacetyl-3-amidocarbazol.*

12 g des Gemisches von Di- und Triacetyl-derivat werden als feines Pulver in ca. 70 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Erwärmen gelöst, abgekühlt und

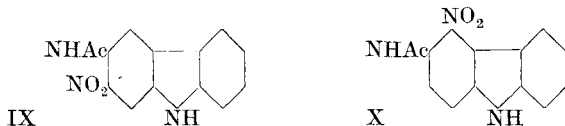
<sup>1</sup>) *Mazzara-Leonardi G.* **21**, II, 385 (1891); *F. Ullmann, A.* **332**, 93 (1904).

<sup>2</sup>) *O. Ruff und V. Stein, B.* **34**, 1684 (1901).

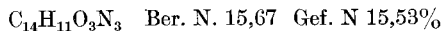
unter Umschütteln mit einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 5 cm<sup>3</sup> reiner rauchender Salpetersäure versetzt. Die Lösung färbt sich gelb und nach kurzer Zeit beginnt eine Krystallisation grünlichgelber Prismen eines Nitrokörpers, die nach etwa 6—7 Stunden beendet ist. Diese Krystalle sind fast reiner  $\alpha$ -Nitrokörper. Es genügt, sie in der eben ausreichenden Menge Eisessig heiss umzukrystallisieren, um sie völlig rein zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 226°. Grünlichgelbe konzentrisch gruppierte spiessige Krystalle, in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, ziemlich gut in heissem Eisessig und in Benzol mit gelber Farbe.

Um den  $\beta$ -Nitrokörper zu erhalten, dekantiert man, sobald sich die Menge der grünlichgelben Prismen des  $\alpha$ -Derivats nicht mehr vergrössert, die Mutterlauge davon ab und wäscht mit wenig Eisessig nach. Die abdekantierte Lösung scheidet nun langsam hellgelbe Nadeln ab, welche aus einer Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrokörper bestehen, deren völlige Trennung durch fraktionierte Krystallisation wir nicht durchgeführt haben. Die Trennung beider Isomeren gelang jedoch ganz befriedigend nach Abspaltung einer Acetylgruppe, wie weiter unten gezeigt werden wird.

*$\alpha$ -Nitro-acetamido-carbazol (IX oder X).*



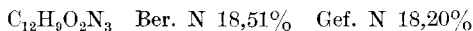
Fein gepulvertes  $\alpha$ -Diacetylderivat wird in Alkohol suspendiert und unter gelindem Erwärmen und Umschütteln tropfenweise mit konzentrierter Natronlauge versetzt, wobei der Körper unter Abspaltung des an den Ring-Stickstoff gebundenen Acetyls mit bordeauxroter Farbe langsam in Lösung geht. Sobald eine Probe dieser Lösung auf Wasserzusatz keinen gelben, sondern einen aus hellroten Nadeln bestehenden Niederschlag ausscheidet und sich die rote Farbe der Lösung nicht weiter vertieft, ist die Reaktion beendet. Überschüssige Lauge und zu langes Erhitzen bis zum Sieden sind zu vermeiden, da sonst auch das in der Amidogruppe haftende Acetyl abgespalten wird. Nach beendeter Reaktion fällt man das Produkt durch allmählichen Wasserzusatz, nötigenfalls nach teilweiser Neutralisation der Natronlauge durch verdünnte Salzsäure vollkommen aus, filtriert, wäscht mit Wasser und krystallisiert aus heissem Alkohol. Man erhält so den Körper in Gestalt hübscher hellroter glänzender Nadeln vom Smp. 274°, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



In Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol mit orangegelber Farbe.

*α-Nitro-amido-carbazol* (II oder V).

entsteht aus dem vorigen durch Verseifung der Acetamidogruppe mit Mineralsäuren. Man erwärmt das Monacetylderivat mit soviel alkoholischer Schwefelsäure 1:1 auf dem Wasserbade, dass alles in Lösung geht. Da die Verseifung so nur schwer zu Ende ging, verjagte man den Alkohol auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von Wasser in Anteilen. Man hüte sich vor zu starker Konzentration der Schwefelsäure, da sonst teilweise Zersetzung eintritt und man ein unreines Produkt erhält. Bei normalem Verlauf beginnt das Verseifungsprodukt nach einiger Zeit als gelbbraunes Sulfat auszukristallisieren. Nach beendeter Umwandlung verdünnt man stark mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, wodurch die Base als dunkelvioletter undeutlich kristallinischer Niederschlag ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet sie dunkelviolette Nadeln vom Smp. 233°. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



Unlöslich in Wasser, löslich mit violettroter Farbe in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Äther ist reinrot, diejenige in Benzol gelblichrot. Bildet mit starken Säuren hellgelbe Salze.

*α-o-Diamino-carbazol* (III oder VI).

Man erhält diesen Körper als Zinndoppelsalz durch Erwärmen des feingepulverten *α*-Nitro-amino-carbazols mit Stannochlorid und Salzsäure bei Gegenwart von etwas metallischem Zinn, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Bei genügender Konzentration kristallisiert das Salz in Gestalt farbloser Nadelchen fast vollkommen aus, wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure (1 HCl zu 1 H<sub>2</sub>O) gewaschen. Zur Darstellung des Chlorhydrats wird die verdünnte wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint, jedoch haben wir dieses Salz nicht isoliert, sondern seine konzentrierte Lösung direkt mit Benzil kondensiert. Man kann das *α*-o-Diamino-carbazol durch Ausschütteln mit Äther aus der alkalisch gemachten Lösung des Zinndoppelsalzes, Eindampfen des Ätherauszugs zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig Alkohol als fast farblose Krystalle isolieren, die sich, trocken erhitzt, ohne zu schmelzen, zersetzen und sich an der Luft rasch oxydieren. Ferrichlorid scheidet aus ihrer wässrigen Lösung einen braunen unlöslichen Niederschlag aus, den wir nicht weiter untersucht haben.

*α-Chinoxalinderivat mit Benzil* (IV oder VII).

Die entzintte und konzentrierte wässrige Lösung des Diamins wird mit etwas mehr als 1 Molekel Benzil auf 1 Molekel zur Reduktion verwandtes Nitroamin und mit soviel Alkohol versetzt, dass beim Erwärmen auf dem Wasserbade alles Benzil in Lösung geht. Letztere



färbt sich schnell gelblichrot und das Chlorhydrat des Kondensationsprodukts krystallisiert nach beendeter Reaktion, d. i. nach etwa 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade als orangerote konzentrisch gruppierte Nadeln aus, wenn man dafür sorgt, dass der Alkohol genügend durch Abdampfen entfernt ist. Zur Reinigung wird das Salz in wenig Alkohol gelöst, mit Ammoniak die Base eben freigemacht, wenn nötig filtriert und wieder durch Zusatz von Salzsäure ausgeschieden. Zur Darstellung der Base versetzt man ihre konzentrierte alkoholische Lösung mit Ammoniak, bis sie rein hellgelb erscheint und dann tropfenweise mit Wasser. Sie krystallisiert dann fast völlig in zitrongelben Nadelchen, vom Smp. 273°, die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{26}H_{17}N_3$  Ber. N 11,32 Gef. N 11,05%

Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig mit rein gelber Farbe. Die violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz zuerst rot und dann gelb.

*$\beta$ -Nitro-acetamido-carbazol (IX oder X).*

Das weiter oben erwähnte Gemisch der beiden Nitro-diacetyl-amido-carbazole wird in einer Reibschale mit einer genügenden Menge alkoholischer Natronlauge solange verrieben, bis die gelben Partikelchen des Diacetylderivats verschwunden sind und an ihre Stelle ein roter Krystallbrei getreten ist. Man saugt nun ab, wobei das  $\alpha$ -Nitro-acetamido-carbazol auf dem Filter bleibt, während das  $\beta$ -Isomere nebst etwas durch vollständige Verseifung entstandenen Nitro-amido-carbazols in das Filtrat übergeht. Dieses wird mit Wasser gefällt und der dunkelbraunrote Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so rotbraune Nadeln vom Smp. 198°, die, in Wasser unlöslich, in Alkohol viel leichter löslich sind als das  $\alpha$ -Isomere. Die Lösungen in Eisessig, Äther, Benzol und Alkohol sind ungefähr gefärbt, wie die entsprechenden des  $\alpha$ -Isomeren.

Durch Verseifen mit alkoholischer Schwefelsäure nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren entsteht

*$\beta$ -Nitro-amido-carbazol (II oder V),*

welches sich auch in der alkoholischen Mutterlauge des aus diesem Lösungsmittel umkrystallisierten  $\alpha$ -Nitro-amido-carbazols (siehe weiter oben) befindet und aus Alkohol in dunkelrotbraunen Nadeln vom Smp. 177° krystallisiert. Es ist in Wasser unlöslich, löslich mit gelblichroter Farbe in Alkohol, mit orange-gelber in Benzol. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_9O_2N_3$  Ber. N 18,51 Gef. N 18,44%

*$\beta$ -o-Diamido-carbazol (III oder VI)*

wurde genau wie das  $\alpha$ -Isomere dargestellt und in konzentriert wässriger Lösung mit Benzil kondensiert. Die Base ist farblos, in Wasser unlöslich und oxydiert sich leicht an der Luft. Ferrichlorid gibt auch hier ein unlösliches braunes Oxydationsprodukt. Das

 *$\beta$ -Chinoxalinderivat mit Benzil (IV oder VII)*

wurde genau wie das weiter oben beschriebene  $\alpha$ -Isomere dargestellt, mit dem Unterschiede, dass aus der gelblichrot gewordenen Kondensationslösung durch Zusatz von etwas Überchlorsäure das Perchlorat ausgeschieden wurde. Dieses, orangerote konzentrisch gruppierte Nadeln, wurde nach dem Absaugen in Alkohol gelöst und durch Ammoniak die Base als ganz hellgelber krystallinischer Niederschlag in Freiheit gesetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ganz hellgelbe Nadeln vom Smp. 261, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst grünblau, aber diese Farbe bleibt bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit bestehen und geht dann in Violett über, indem eine wasserlösliche Sulfosäure entsteht. Das  $\alpha$ -Isomere wird unter diesen Umständen von konz. Schwefelsäure nur langsam verändert. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab

$C_{26}H_{17}N_3$  Ber. N 11,32 Gef. N 11,03%

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität.  
27. Oktober 1928.

**Spectres d'absorption de thiurées**  
**Contribution à l'étude de la constitution de la thiurée**

par **H. Rivier** et **James Borel**.

(31. X. 28.)

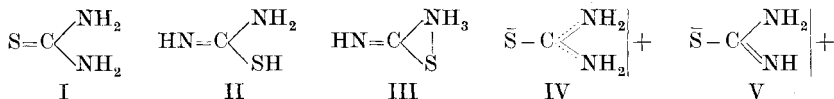
Les nombreux travaux effectués dans le but d'établir la constitution de la thiurée et de ses dérivés incomplètement substitués ont conduit leurs auteurs à proposer pour elle, outre la formule symétrique classique (I), la formule asymétrique (II), ou la tautomérie entre elles deux, ou encore la formule d'un sel interne (III)<sup>1)</sup>, ou enfin un équilibre entre II et III<sup>2)</sup>. En 1924 *H. Lecher*<sup>3)</sup> proposa une formule polaire (IV ou V), pour l'abandonner ensuite et revenir à la formule symétrique<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> *E. A. Werner*, Soc. **101**, 2180 (1912).

<sup>2)</sup> *E. A. Werner*, Soc. **115**, 1168 (1919).

<sup>3)</sup> *A.* **438**, 169 (1924); **445**, 35 et 77 (1925).

<sup>4)</sup> *A.* **456**, 192 (1927).



Tant que l'on ne se basait, pour trancher cette question, que sur des faits de chimie pure, la formule asymétrique (II) paraissait la plus probable, bien que la thiurée ne possède pas l'autoxydabilité propre au groupe SH, ce qui constitue un argument sérieux contre son acceptation. Mais dès que l'on fait intervenir des arguments de nature physique, il en est autrement. La thiurée ne possède en aucune manière l'odeur particulière à toutes les combinaisons thioliques, et son point de fusion relativement élevé fait penser à un sel interne (formules III, IV ou V).

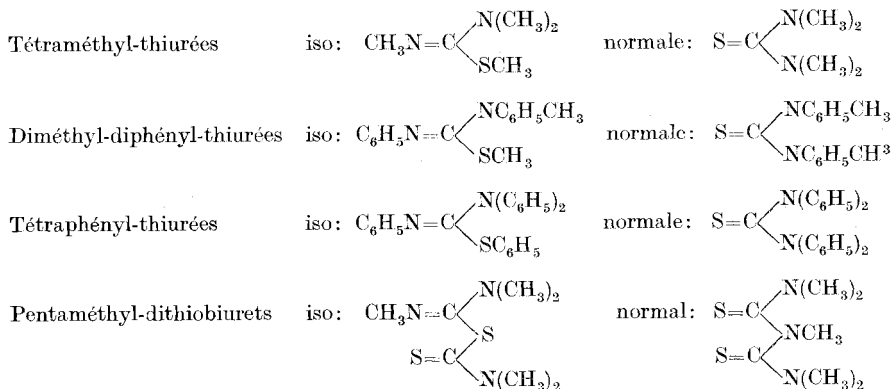
En entreprenant nos recherches faites en 1924 aux laboratoires de chimie et de physique de l'Université de Neuchâtel, nous n'avons pas eu la prétention d'apporter une nouvelle solution au problème de la constitution de la thiurée, mais d'élucider la question suivante: l'atome de soufre est-il lié au carbone, dans la molécule de la thiurée, par une ou par deux valences? S'il est doublement lié, les formules II et III doivent être abandonnées, tandis que si la liaison est simple, c'est la formule I qui doit être rejetée.

L'atome de soufre communiquant aux molécules qui le contiennent un pouvoir absorbant de la lumière dépendant du mode de saturation de ses valences, nous avons, pour résoudre la question que nous nous sommes posée, comparé le spectre d'absorption de la thiurée à celui de quelques-uns de ses dérivés tétrasubstitués iso et normaux dont la constitution ne peut être contestée.

Les corps que nous avons observés au spectroscope sont les suivants:

Thiurée

Triméthyl-thiurée



Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans les graphiques suivants (fig. 1 et 2).

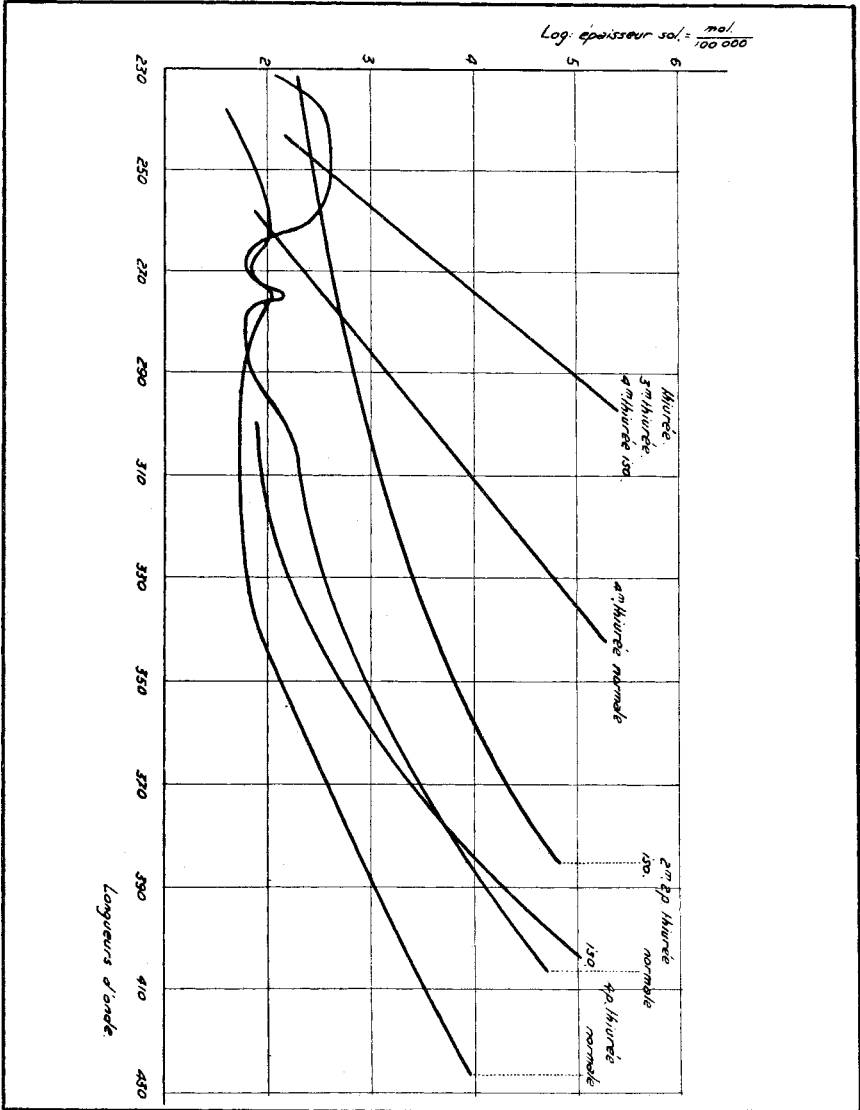


Fig. 1.

Les résultats ci-dessus permettent de faire les constatations suivantes :

1. Ils confirment l'observation, faite bien souvent, que le groupe C-S a un caractère chromophore bien marqué. Les dérivés normaux étudiés ont tous un pouvoir absorbant notablement supérieur à celui

de leurs isomères iso. Le pentaméthyl-dithiobiuret normal, dont l'absorption est causée par la présence de deux groupes C=S, absorbe davantage que la diméthyl-diphényl-thiurée normale, qui n'en contient qu'un à côté de deux groupes phényles, et que l'iso-tétraphényl-thiurée, qui contient quatre groupes phényles, mais pas de soufre en double liaison.

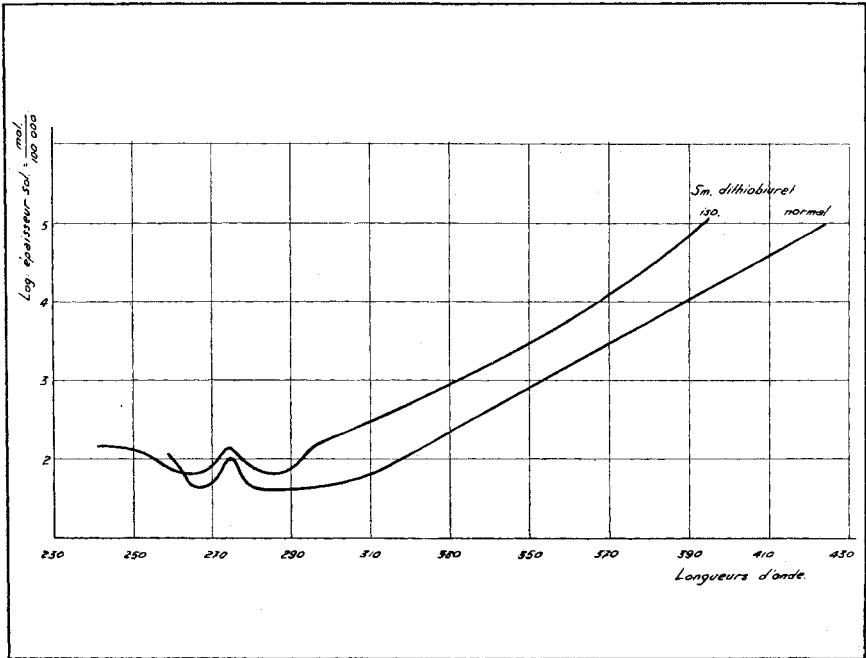


Fig. 2.

2. La thiurée, la triméthyl-thiurée et l'iso-tétraméthyl-thiurée ont pratiquement le même spectre d'absorption, nettement différent de celui de la tétraméthyl-thiurée normale. La thiurée et ses dérivés incomplètement substitués ne peuvent donc pas contenir le groupe C=S des thiurées normales tétrasubstituées. Le soufre doit, dans leurs molécules, être lié au carbone par une seule valence.

La formule symétrique est donc à rejeter pour ces corps. Nos résultats ne nous permettent pas de préjuger du rôle de la seconde valence du soufre. Dans l'état actuel de nos connaissances nous nous prononçons de préférence pour la formule sel interne (III), sans nier d'ailleurs qu'elle soulève aussi des objections.

Nous convenons que ces résultats sont difficiles à concilier avec ceux obtenus par l'examen aux rayons X des cristaux de thiurée par *Demény et Nitta*<sup>1)</sup>, qui concluent de leurs recherches que la molécule

<sup>1)</sup> Bull. Chem. Soc. Japan, 3, 134 (1928).

de la thiurée doit posséder un plan de symétrie. Remarquons seulement que ces études ne peuvent pas déterminer la place des atomes d'hydrogène, et qu'il est d'ailleurs possible que la thiurée n'ait pas la même constitution à l'état solide et en solution.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La *tétraméthyl-thiurée normale* a été obtenue par l'action du thio-phosgène sur la diméthylamine en solution chloroformique et purifiée par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool ou par distillation dans le vide<sup>1</sup>). Elle fond à 78°.

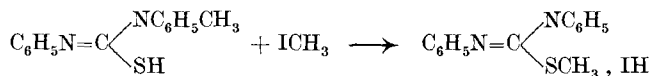
L'*iso-tétraméthyl-thiurée* fut préparée en additionnant l'iodure de méthyle à la triméthyl-thiurée et décomposant par un alcali le produit d'addition<sup>2</sup>).

Le *méthylsénévol* nécessaire pour préparer la triméthyl-thiurée fut obtenu avec un rendement d'environ 70% en modifiant comme suit le procédé de *Delépine*<sup>3</sup>).

Dans un flacon à bouchon de verre sont introduites en une seule fois les quantités théoriques de méthylamine en solution 33%, de sulfure de carbone et d'hydrate de sodium en solution concentrée. Le tout est secoué énergiquement, en refroidissant une ou deux fois en plongeant le flacon dans l'eau froide. Le produit de la réaction, introduit dans un ballon, est traité par de l'acétate basique de plomb en solution saturée à froid, puis immédiatement distillé à la vapeur d'eau, qui entraîne le sénévol.

*Diméthyl-diphényl-thiurée normale (Diméthyl-thiocarbanilide)*. Voir *Billeter*, B. **20**, 1631 (1887).

*Iso-diméthyl-diphényl-thiurée*. Ce corps n'a pas encore été décrit. Son iodhydrate fut préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur la méthyl-thiocarbanilide.



La base mise en liberté par un alcali fut extraite par l'éther. Le corps obtenu est un liquide sirupeux jaunâtre que des séjours prolongés dans des mélanges réfrigérants (même neige carbonique et benzine) ne parvinrent pas à solidifier. Il distille à 175° sous une pression de 0,5 mm<sup>4</sup>). Le produit de la distillation est incolore et sert à une première série de mesures d'absorption.

<sup>1</sup>) *Billeter*, B. **43**, 1857 (1910); *Delépine*, Bl. [4] **7**, 991 (1910).

<sup>2</sup>) *Delépine*, Bl. [4] **7**, 993 (1910).

<sup>3</sup>) Bl. [4] **3**, 641 (1908).

<sup>4</sup>) Pour assurer la bonne marche d'une distillation dans le vide, tous les traités de chimie appliquée recommandent de faire barboter dans le liquide, au moyen d'un tube capillaire, un faible courant gazeux dont les bulles facilitent la formation des vapeurs. Malgré cette précaution, la densité de vapeur étant faible, la surface d'évaporation est souvent trop petite pour que l'apport de chaleur ne produise des surébullitions pro-

Près d'un an après, une des fractions distillées cristallisa peu à peu, et les autres fractions, greffées, se solidifièrent lentement. La purification par cristallisation présenta de grandes difficultés. La diméthyl-diphényl-thiurée ne se sépare que de solutions concentrées et les cristaux obtenus se liquéfient parfois spontanément. Après de nombreux essais infructueux nous avons obtenu des cristaux purs par lente évaporation de solutions dans l'éther de pétrole constamment refroidies par un mélange réfrigérant de glace et de sel.

Le point de fusion de ces cristaux est de 30°, celui du picrate de 131°. Une seconde série de mesures d'absorption faites avec la diméthyl-diphényl-thiurée cristallisée donna des valeurs inférieures à celles obtenues avec le produit distillé; malgré les précautions prises, la purification par distillation n'avait donc pas été suffisante. Les résultats mentionnés dans nos tableaux se rapportent aux solutions du produit cristallisé.

0,2056 gr. subst. ont donné 0,1860 gr. BaSO<sub>4</sub>

0,2341 gr. subst. ont donné 0,2116 gr. BaSO<sub>4</sub>

Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S S 12,50%

Trouvé „ 12,40; 12,38%

0,2061 gr. subst. dans 16,90 gr. de benzène ont donné un abaissement Δ = 0,247°.

0,4290 gr. subst. dans 16,90 gr. de benzène ont donné un abaissement Δ = 0,520°.

Poids moléculaire: Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S 256.

Trouvé 251; 249.

*Tétraphényl-thiurée normale.* Voir *Bergreen*, B. **21**, 340 (1888). Nous avons obtenu comme produit secondaire de l'action du thio-phosgène sur la diphenylamine une masse cristalline de couleur foncée, soluble dans l'acide azotique concentré avec une couleur bleue que les alcalis font disparaître, et soluble dans les dissolvants organiques avec une couleur rouge.

*Iso-tétraphényl-thiurée.* Elle fut préparée en suivant les indications de *Steindorff*<sup>1)</sup>. Toutefois dans la dernière réaction (action d'un thiophénate sur la triphényl-chloramidine) nous avons remplacé le thiophénate de sodium par celui de plomb et utilisé comme dissolvant l'éther de pétrole au lieu de l'alcool, qui n'est pas sans action sur la triphényl-chloramidine. Les cristaux que nous avons obtenus, non sans peine, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, avaient un point de

---

voquant des soubresauts, d'où l'emploi de ballons à double tubulure. Pour supprimer cet incon vénient nous avons apporté au mode opératoire décrit plus haut une modification qui nous a donné toute satisfaction. Nous avons régularisé l'ébullition non par l'emploi d'un capillaire, mais par de la laine de verre remplissant les trois quarts du ballon, qui fut chauffé par un bain d'huile l'entourant complètement. La distillation présenta la régularité de celles faites à la pression ordinaire. Nous avons confirmé ce résultat en distillant de la même façon, sous 12 mm. de Hg, de l'acide acétique glacial (P. d'éb. 19°), du para-nitrotoluène (P. d'éb. 108°), de l'acétanilide (P. d'éb. 167°).

<sup>1)</sup> B. **37**, 963 (1904).

fusion de 70°; ce résultat ne concorde pas avec celui de *Steindorff*, qui indique 185°.

0,3132 gr. subst. ont donné 0,1909 gr. BaSO<sub>4</sub>

0,3408 gr. subst. ont donné 0,2072 gr. BaSO<sub>4</sub>

Calculé pour C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S S 8,42%

Trouvé „ 8,36; 8,30%

0,3502 gr. subst. dans 15,90 gr. de benzène ont donné un abaissement  $\Delta = 0,301^\circ$ .

0,6104 gr. subst. dans 15,90 gr. de benzène ont donné un abaissement  $\Delta = 0,532^\circ$ .

Poids moléculaire: Calculé pour C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S 380.

Trouvé 371; 368.\*

Les *pentaméthyl-dithiobiurets iso* et *normal* ont été préparés par *Rougeot* et décrits par *J. Burmann*<sup>1)</sup>. Le premier s'obtient, à l'état de chlorhydrate, par la combinaison à froid du chlorure diméthyl-thiocarbamique avec la triméthyl-thiurée. La base se sépare de la solution concentrée du chlorhydrate, par l'adjonction de la quantité théorique d'hydrate de sodium, à l'état d'une huile jaunâtre incristallisable soluble dans l'alcool et dans l'éther ainsi que dans l'eau avec réaction alcaline. Elle se transpose lentement à froid, rapidement à chaud, en l'isomère normal, qui se présente sous forme de cristaux fondant à 62°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau.

L'instabilité de l'iso-pentaméthyl-dithiobiuret empêchant qu'on puisse le purifier directement, il a été préparé à partir de produits purifiés avec grand soin; son chlorhydrate fut recristallisé dans un mélange d'éther et d'alcool, et la base ne fut mise en liberté que dans la solution utilisée pour l'analyse spectroscopique. L'isomère normal fut purifié par cristallisation dans l'alcool.

#### OBSERVATION DES SPECTRES D'ABSORPTION <sup>2)</sup>.

Les corps que nous avons étudiés sont tous incolores, à part la tétraphényl-thiurée normale qui est légèrement jaunâtre. Ils absorbent des radiations ultra-violettes et leur étude nécessite l'emploi d'un spectroscope à équipement de quartz et de plaques photographiques. La source de lumière fut une étincelle éclatant entre deux tiges de fer distantes d'environ 1 mm. L'étalement du spectre était de 63,2 mm. pour les radiations comprises entre 232  $\mu\mu$  et 580  $\mu\mu$ . Le spectre d'absorption de chacune des thiurées fut établi par l'emploi de solutions aqueuses ou alcooliques, suivant les cas, contenant respectivement 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 molécule-gramme par litre. De chaque solution quatre photographies ont été prises, correspondant à des épaisseurs de 20, 15, 10, 5 mm. La cuve spectroscopique qui servit à nos mesures est représentée par la figure ci-après (fig. 3).

<sup>1)</sup> Bull. Soc. neuch. Sciences nat. **37**, 173 (1910).

<sup>2)</sup> Cette partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Physique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de M. le professeur *A. Jaquero*d. Nous lui exprimons notre vive reconnaissance pour l'appui précieux qu'il nous a apporté.



La solution à analyser est introduite dans le tube gradué *a*, fermé en bas par une lame de quartz et communiquant par un tuyau de caoutchouc avec le tube *b* servant de réservoir. Ces tubes sont fixés respectivement aux supports *c* fixe et *d* mobile commandé par la vis *e* dont le jeu permet de faire varier le niveau dans le tube *a*. Un flotteur *g*,

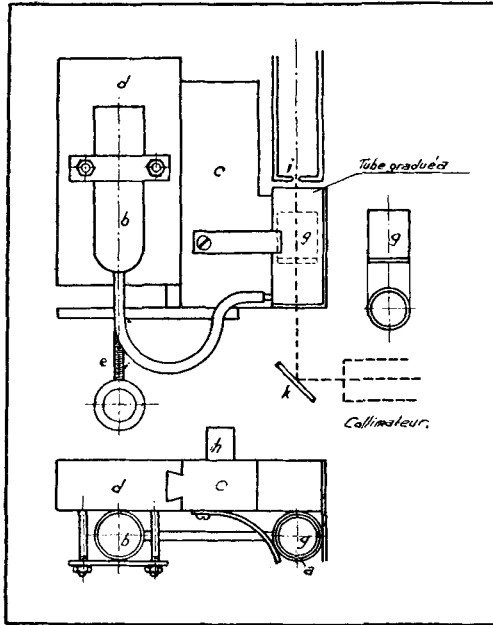


Fig. 3.

formé d'un tube de verre à parois minces et fermé en bas par une lame de quartz, supprime le ménisque, évite les erreurs de parallaxe et permet d'estimer l'épaisseur de la couche absorbante au dixième de millimètre. Suivant la nature de la solution analysée, les lames de quartz seront fixées au tube par de la cire à cacheter, des colles ou des ciments à base d'oxychlorure de zinc. L'appareil fixé par l'intermédiaire d'un tenon *h* est placé un peu en avant et au-dessus de la fente du collimateur. L'étincelle éclate en *i* et le rayon lumineux est rendu horizontal par réflexion sur un miroir *k* en acier poli, mobile autour de deux axes perpendiculaires. Quelle que soit la position de l'étincelle, il est possible de réfléchir la lumière dans le collimateur, mais il est nécessaire pour l'exactitude des mesures que le rayon incident soit vertical et qu'ainsi l'épaisseur de la couche absorbante traversée soit égale à l'épaisseur mesurée. L'étincelle sera donc placée un peu en dessus et dans l'axe du tube *a* reconnu vertical, et le miroir dans la position pour laquelle le spectre est le plus lumineux.

Les avantages de l'appareil que nous avons utilisé sont les suivants:

La vis *e* permet le réglage précis du niveau, dont la position peut être lue avec exactitude grâce au flotteur. La distance minima, séparant la lame de quartz inférieure de l'étincelle, est la somme de l'épaisseur maxima de la couche absorbante et de la hauteur du flotteur. Cette distance, qui, pour toutes conditions égales, est inférieure à celle nécessitée par l'appareil de *Baly*, habituellement utilisé, sera réduite encore par

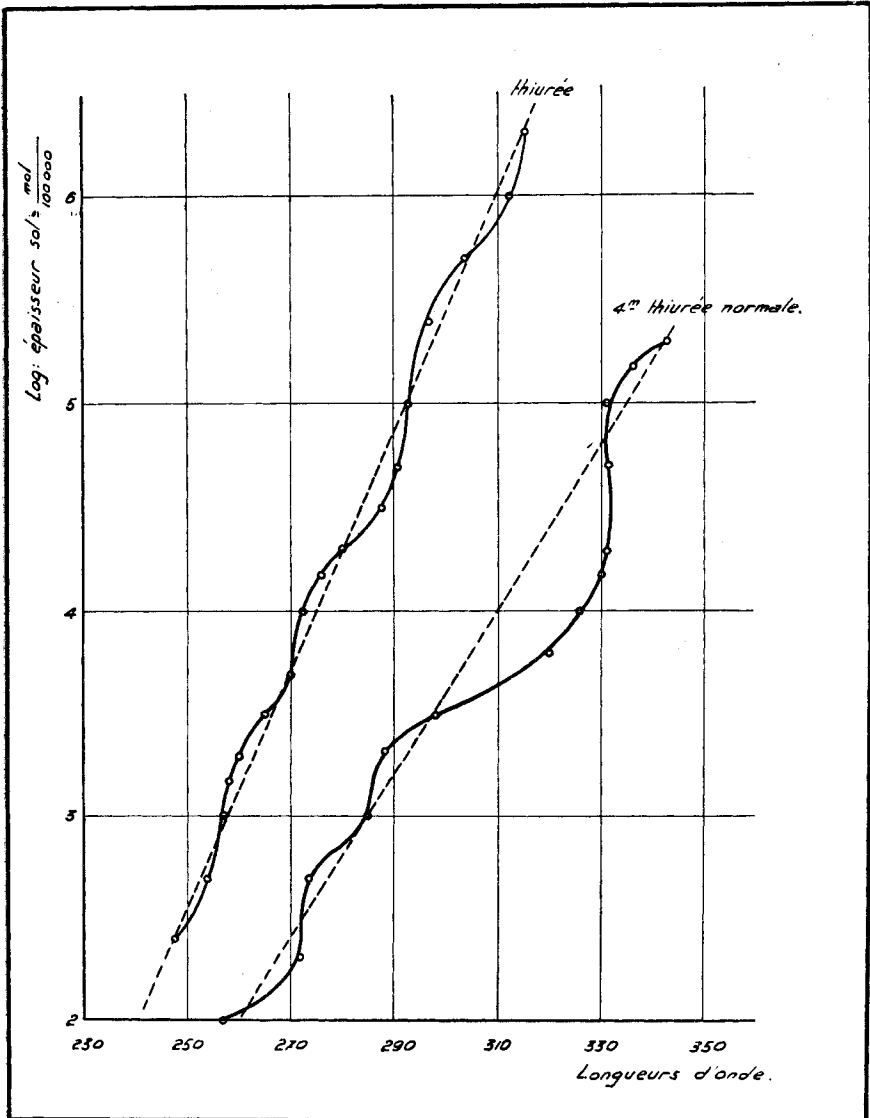


Fig. 4.

la faculté, autorisée par la précision des lectures, d'employer des solutions concentrées. Or l'intensité utile de la source lumineuse varie inversement avec le carré de la distance la séparant du collimateur. Pour une source lumineuse donnée les temps de pose seront donc plus faibles avec notre dispositif qu'avec celui de *Baly*.

Les spectres d'absorption observés n'ont pas la régularité que leur prêtent les graphiques qui ont été tracés en prenant des moyennes. Les spectres des thiurées aliphatiques notamment présentent des sinuosités intéressantes. Elles sont régulières et peu accentuées pour la thiurée, la triméthyl-thiurée et l'iso-tétraméthyl-thiurée, inégales et fortes pour la tétraméthyl-thiurée normale (voir fig. 4). Ces faits doivent certainement être aussi en relation avec la constitution des thiurées.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université.

---

### Zur Kenntnis der Alkylierung von 2,5-Dioxo-piperazinen und Peptiden

von Ch. Gränacher, G. Wolf und A. Weidinger.

(I. XI. 28.)

Bei Untersuchungen über die Alkylierbarkeit von Eiweissstoffen unter Ausschluss von Wasser, auf die später eingegangen werden soll, haben sich auffallende Resultate ergeben, die gezeigt haben, dass man unter bestimmten Bedingungen ohne wesentlichen Abbau der Eiweissstoffe viel mehr Alkylgruppen in die Molekel derselben einführen kann, als es nach den bisher angewendeten Methoden möglich war. Diese Ergebnisse haben uns veranlasst, die bei den Eiweissstoffen angewendete Alkylierungsmethode zunächst auch auf Modelle, insbesondere auf Dioxo-piperazine und Peptide anzuwenden, um aus ihrem Verhalten Rückschlüsse auf das Verhalten der natürlichen Proteine ziehen zu können.

Die direkte Alkylierung von 2,5-Dioxo-piperazinen ist schon verschiedentlich versucht worden, ohne dass jedoch die Resultate befriedigend ausgefallen wären. Diese Misserfolge werden durch die Eigenschaften der cyclischen säureamidartig gebundenen Aminogruppe bedingt, die an und für sich nicht leicht alkylierbar ist, und die bei den üblichen Alkylierungsmethoden in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali grösstenteils aufgespalten wird.

In neuerer Zeit hat *T. Sasaki*<sup>1)</sup> erfolglos versucht, das Glycinanhydrid mit Benzylchlorid in absolut alkoholischer Lösung bei Gegen-

---

<sup>1)</sup> B. 54, 2691 (1921).

wart von Natriumäthylat zu benzylieren; die Gewinnung des N,N-Dibenzyl-glycin-anhydrids aus dem Dioxo-piperazin gelang nur auf dem Umweg über das Diacetyl-dioxo-piperazin, das sich in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid zum N,N-Dibenzyl-dioxo-piperazin umsetzen lässt, jedoch sind die Ausbeuten mässig.

Ferner haben *E. Abderhalden* und *R. Haas*<sup>1)</sup> bei der Behandlung von Glykokoll-anhydrid mit Dimethylsulfat und Natriumbicarbonat das Entstehen geringer Mengen von Sarkosin-anhydrid beobachtet, und endlich ist von *P. Karrer* und *Ch. Grünacher*<sup>2)</sup> durch Einwirkenlassen von Methyljodid auf das Silbersalz des Glycin-anhydrids in einer Ausbeute von über 50% Sarkosin-anhydrid erhalten worden; leider aber versagt die Reaktion bei den Homologen des Glykokoll-anhydrids, da aus letzteren keine Silbersalze gewonnen werden können.

Da wir bei unseren Versuchen am Eiweiss aus bestimmten, später zu erörternden Gründen insbesondere höher molekulare Alkylreste wie Benzyl-, p-Methoxybenzyl-, und p-Brombenzyl-gruppen einzuführen versucht haben, war es für die Modellversuche gegeben, zunächst diese Reste in die bekannten Systeme einzuführen.

Von den zahlreichen Alkylierungsmethoden wie sie in der organischen Chemie angewendet werden, scheint eine für die Alkylierung von säureamidartigen Verbindungen ganz besonders geeignet zu sein. Diese an und für sich nicht neue Reaktion beruht darauf, dass die zu alkylierenden Substanzen in gelöster Form, oder als feine Suspension in wasserfreien Lösungsmitteln (absolutem Methylalkohol) mit Natrium-methylat bei tiefer Temperatur im Vakuum eingedampft werden. Lässt man sodann auf den möglichst alkoholfreien Rückstand die Alkylhalogenide wie Benzylchlorid oder Homologe und Derivate desselben einwirken, so gelingt es verhältnismässig recht glatt, das Alkyl einzuführen, indem dasselbe sich an den Stickstoff kettet.

Bei der Methylierung des 2-Phenyl-glyoxalons-5 nach diesem Verfahren ist jedoch die Verkettung am Sauerstoff beobachtet worden<sup>3)</sup>.

Es ist besonders bemerkenswert für diese Reaktion, dass bei sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit die Methylatlösung auf selbst sehr alkaliempfindliche Säureamide nicht spaltend wirkt, wie dies am Beispiel des gegen Alkali so empfindlichen Glykokoll-anhydrids gezeigt werden kann.

Diese Alkylierungsmethode ist insofern von Bedeutung, als mit ihrer Hilfe die leicht spaltbaren Dioxo-piperazine in die schwer spaltbaren Benzylverbindungen, resp. andere Substitutionsprodukte übergeführt werden können. Der Dioxo-piperazinring, und sehr wahrscheinlich auch andere, ähnlich gebaute, leicht spaltbare Ringsysteme werden bekanntlich, sobald die schwer abspaltbaren Benzylgruppen an die

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **148**, 245 (1925).

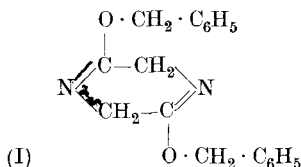
<sup>2)</sup> Helv. **5**, 139 (1922).

<sup>3)</sup> Ch. Grünacher, V. Schelling und E. Schlatter, Helv. **8**, 874 (1925).

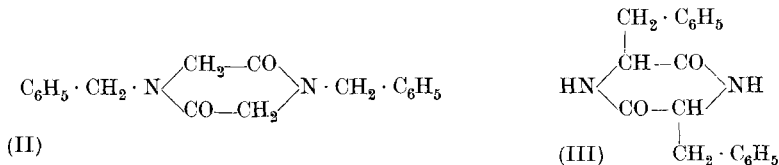
Stickstoffatome herangetreten sind, stabilisiert, so dass die letzteren sich dann im Gegensatz zu den nicht substituierten Systemen gegen hydrolysierende Mittel als recht widerstandsfähig erweisen. Wo demnach das Erhaltenbleiben des Ringsystems bei Abbaueversuchen wertvoll ist, kann der Ersatz der Imidwasserstoffe durch eine nicht leicht abspaltbare Gruppe von grosser Bedeutung sein.

Die direkte Einführung des Benzylrestes, resp. des p-Methoxybenzylrestes ist uns beim Glycin-anhydrid und seinen Homologen in der Weise gelungen, dass eine möglichst feine Suspension des Anhydrids in absolutem Methylalkohol mit etwas mehr als 2 Molen Natrium-methylat bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum bis zur völligen Trockene eingedampft worden ist. Beim Digerieren des Rückstandes mit dem entsprechenden Halogenalkyl auf dem Wasserbade, bis eine Probe des Reaktionsgemisches, mit wenig Wasser verrieben, nicht mehr alkalisch reagiert, findet die Alkylierung statt. Zwar verläuft die Reaktion in diesem Falle nicht quantitativ; der Grund liegt aber hauptsächlich in der Unlöslichkeit des Glycin-anhydrids in Alkohol, indem aus dem Reaktionsgemisch beträchtliche Mengen unverändertes Anhydrid zurückgewonnen werden können.

Die Frage, ob bei diesem Prozess die Benzylreste an den Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff gekettet werden, lässt sich durch die Spaltungsreaktion leicht beantworten, nachdem einerseits das O,O'-Dibenzyl-2,5-dioxy-dihydropyrazin der Formel (I)



sich von seinen beiden Isomeren, dem N,N'-Dibenzyl-glycin-anhydrid (II), und dem 2,5-Dibenzyl-diketo-piperazin (III)

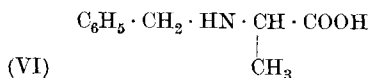


vor allem durch die Empfindlichkeit gegen Säuren auszeichnet<sup>1)</sup>. Schon gelindes Erwärmen der Verbindung (I) mit verdünnten Mineralsäuren bewirkt die Abspaltung der Benzylgruppen als Benzylalkohol resp. Benzylchlorid. Unser durch die „Methylat-alkylierung“ erhaltenes

<sup>1)</sup> P. Karrer und Ch. Grünacher, Helv. 6, 1108 (1923). Diese Reaktion ist für die Konstitution des von uns erstmalig aufgefundenen O,O-Dibenzyl-dioxy-piperazins als Enolderivat des Glycin-anhydrids beweisend, so dass die Struktur desselben nicht, wie M. Bergmann bemerkt [A. 458, 46 (1927) Anm.], nur eine „Auffassung“ von uns ist.

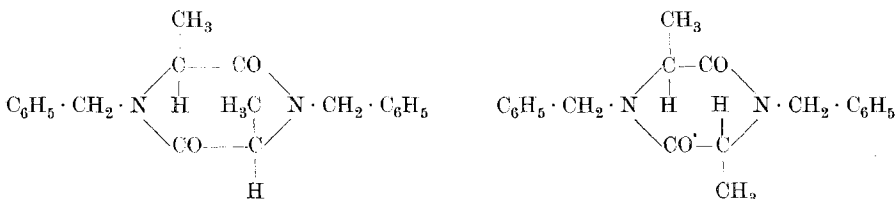


Beide Isomere werden durch zwölf-stündiges Kochen mit konz. Salzsäure gespalten, und liefern eine und dieselbe Säure, die mit dem *d,l*-N-Benzyl-alanin (VI)



das von *E. Fischer* und *L. v. Mechel*<sup>1)</sup> auf anderem Wege hergestellt worden ist, identisch ist.

Wir ersehen daraus, dass in den beiden isomeren Alaninderivaten die Benzylgruppen am Stickstoff sitzen müssen, und dass in ihnen nur stereoisomere Formen vorliegen können. In der Tat ist das N,N'-Dibenzyl-alanin-anhydrid in zwei diastereomeren Konfigurationen, einer *cis*- und einer *trans*-Form denkbar, wie sich aus folgendem Schema ergibt:



Das Auftreten zweier inaktiver Formen bei N,N'-Diarylderivaten der Homologen des Glycin-anhydrids haben schon *Bischoff* und seine Schüler in einer ganzen Reihe von Fällen beobachtet, und *E. Fischer*<sup>2)</sup> hat weiter diese Isomeriemöglichkeiten an Hand optisch aktiver Aminosäurederivate verfolgt.

Welches bei den beiden Dibenzyl-alanin-anhydriden die *cis*- und die *trans*-Form ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Aus Analogieschlüssen ist zu vermuten, dass die hochschmelzende Verbindung der *trans*-Form entspricht.

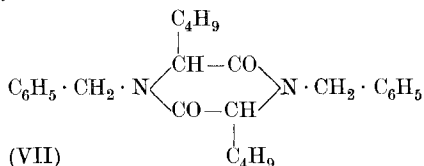
Neben den relativ grossen Schmelzpunktsdifferenzen (56°) beider Formen sind insbesondere auch die Löslichkeitsunterschiede augenfällig. Die hochschmelzende Form ist in Äther fast unlöslich, in Alkohol schwerlöslich, das niedrig schmelzende Isomere ist dagegen in Äther und Alkohol spielend leicht löslich.

Vom stereochemischen Standpunkt dürfte die Bildung der beiden Isomeren durch direkte Benzylierung des racem. Alanin-anhydrids von Interesse sein. Falls bei der Alkylierung selbst keine Umlagerung stattfindet, müsste daraus geschlossen werden, dass das „racem. Alanin-anhydrid“ ein Gemisch darstellt, das aus racem. *cis*-Form und der nicht spaltbaren *trans*-Form besteht.

<sup>1)</sup> B. 49, 1357, 1364 (1916).

<sup>2)</sup> B. 39, 454, 574 (1906). — B. 39, 3981 (1906). — A. 354, 40 (1907).

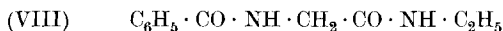
Auch in die höheren Homologen des Glycin-anhydrids lässt sich mit der genannten Methode leicht Benzyl einführen. Wir haben aus racem. Leucin-anhydrid das N,N'-Dibenzyl-leucin-anhydrid (VII)



hergestellt, und auch hier die Bildung zweier Formen beobachtet, einer schwerlöslichen, gut krystallisierten Form, die den Schmelzpunkt 183° besitzt, und einer schwer krystallisierbaren, syrupösen Form, deren Krystallisierung bis jetzt noch nicht gelungen ist.

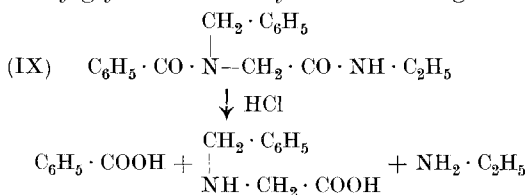
Nachdem wir nun festgestellt haben, dass bei der genannten Alkylierungsmethode cyclisch gebundene Säureamidgruppen substituiert werden, ist es von Interesse, das Verhalten der offenen säureamidartig verketteten Systeme bei dieser Reaktion kennen zu lernen.

Wir haben zu diesem Zweck als Modellbeispiel das Hippursäure-äthylamid (VIII) gewählt,

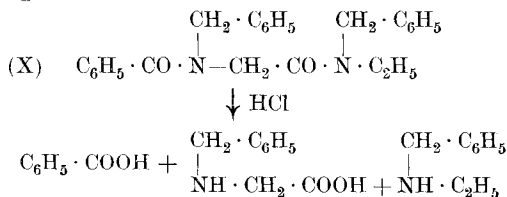


das zwei typische Amidverkettungen aufweist.

Bei der Benzilylierung dieser Verbindung sowohl mit Benzylchlorid als auch mit p-Brombenzylbromid konnte festgestellt werden, dass auch bei diesem Verbindungstypus Substitution an den Stickstoffatomen ohne Spaltung der Kette stattfindet. Wir haben aus dem Reaktionsgemisch einerseits das gut krystallisierte Benzoyl-N-benzyl-glycyl-äthylamid (IX) isoliert, dessen Konstitution aus den Spaltprodukten, Benzoesäure, Benzylglycin und Äthylamin hervorgeht:



Andererseits konnte auch die Bildung des Benzoyl-benzyl-glycyl-benzyl-äthylamids (X) festgestellt werden, das bei der Spaltung mit Salzsäure Benzoesäure, Benzylglycin und Benzyl-äthylamin liefert, entsprechend folgendem Schema:





Das dibenzylierte Hippursäure-äthylamid ist gegenüber hydrolyisierenden Agentien sehr widerstandsfähig; es werden somit auch offene Ketten durch Alkylierung stabilisiert, ähnlich wie dies bei den Ringsystemen der Fall ist.

Wir beabsichtigen diese Alkylierungsmethode noch an weiteren, auch optisch aktiven Systemen zu verfolgen.

### Experimenteller Teil.

#### *N,N*-Dibenzyl-2,5-dioxo-piperazin.

(Formel II)

5 g fein pulverisiertes Glycin-anhydrid werden in einer Lösung von 2,5 g Natrium in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol suspendiert, worauf das Gemisch während einer Minute zum Sieden erhitzt wird. Man destilliert sodann den Methylalkohol in einem Wasserbade, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt im Vakuum ab, und setzt das Trocknen des Rückstandes unter diesen Bedingungen bis zur staubigen Trockene fort, was mehrere Stunden dauert.

Nun wird dieser Rückstand mit ca. 50 cm<sup>3</sup> Benzylchlorid, das man vorher durch Schütteln mit geglühter Pottasche sorgfältig getrocknet und von anhaftender Salzsäure befreit hat, übergossen. Das Gemisch wird unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe feuchtes Lackmuspapier nicht mehr bläut, was vier bis sechs Stunden dauert, womit die Reaktion beendet ist.

Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wird das abgeschiedene fein krystallinisch-pulverige Produkt vom überschüssigen Benzylchlorid scharf abgesaugt, und mit wenig Äther gewaschen. Durch zweimaliges Auskochen desselben mit wenig Wasser wird das Kochsalz und unverändertes Glycin-anhydrid ausgezogen, und es hinterbleibt das rohe *N,N*-Dibenzyl-glycin-anhydrid. Ausbeute 6 bis 7 g.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Äthylalkohol besass die Verbindung den Smp. 176°.

Durch Eindampfen des von der Reaktionsmasse abgesaugten, überschüssigen Benzylchlorids im Vakuum kann eine weitere, geringe Menge der Dibenzylverbindung isoliert werden, die aber weniger rein ist.

8,255 mg Subst. gaben 12,750 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (16,70°, 722 mm) und 4,74 mg H<sub>2</sub>O

8,920 mg Subst. gaben 0,770 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 723 mm)

$C_{18}H_{18}O_2N$	Ber. C 73,44	H 6,17	N 9,52%
	Gef. „ 73,38	„ 6,43	„ 9,57%

#### *Spaltung des N,N-Dibenzyl-2,5-dioxo-piperazins zu N-Benzylglycin.*

1,5 g des *N,N*-Dibenzyl-glycin-anhydrids wurden mit 70 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure während drei bis vier Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei die anfänglich ungelöste Verbindung sich allmählich in der Säure vollständig auflöst. Nach dem Eindampfen des

Reaktionsgemisches im Vakuum bis zur völligen Trockne krystallisierten wir den nur schwach gelb gefärbten Rückstand zweimal aus absolutem, siedendem Alkohol um, wobei das N-Benzyl-glycin-hydrochlorid in schneeweissen blätterigen Krystallen erhalten worden ist, die bei 226° schmelzen.

5,880 mg Subst. gaben 6,825 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (23,78°, 728 mm) und 3,289 mg H<sub>2</sub>O  
 6,440 mg Subst. gaben 0,399 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 732 mm)

C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> NCl	Ber. C 53,57	H 6,00	N 6,95%
Gef. „	53,80	„ 6,26	„ 6,90%

*N,N-Di-p-methoxybenzyl-2,5-dioxo-piperazin.*

(Formel V)

Die Herstellung dieser Verbindung geschieht in genau derselben Weise, wie für das N,N-Dibenzyl-glycin-anhydrid beschrieben worden ist, mit dem Unterschied, dass an Stelle des Benzylchlorids p-Methoxybenzylchlorid angewendet wird.

Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung des überschüssigen Chlorids zunächst mit Äther ausgekocht, und dann mit Wasser behandelt.

Der Rückstand wurde zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wobei das N,N-Di-p-methoxybenzyl-glycin-anhydrid als weisse glänzende Blättchen erhalten worden ist, die bei 206° schmelzen.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem Alkohol mässig löslich; unlöslich in Äther.

5,270 mg Subst. gaben 7,500 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (14,80°, 721 mm)

7,415 mg Subst. gaben 0,531 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 721 mm)

C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 67,76	N 7,91%
Gef. „	67,98	„ 7,91%

*N,N-Dibenzyl-alanin-anhydrid (Smp. 145°).*

5 g Natrium werden in 70 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol unter Feuchtigkeitsausschluss aufgelöst, und zur Alkoholatauflösung 10 g Alanin-anhydrid (aus racem. Alanin hergestellt) zugefügt. Das Anhydrid löst sich unter intensiver Gelbfärbung der Lösung rasch auf, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einer Verbindung in feinen Nadelchen. Das Gemisch wird im Vakuum bei einer 40° bis 50° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft, und der Rückstand so lange im Vakuum gehalten, bis er völlig trocken geworden ist, was ca 10 Stunden dauert. Gegen Ende des Trocknens wurde die Temperatur auf 60° bis 70° erhöht. Der feste Rückstand wurde mit 70 cm<sup>3</sup> Benzylchlorid, das vorher mit geschmolzenem Kaliumcarbonat geschüttelt worden war, übergossen, tüchtig durchgeschüttelt, und gut verschlossen während zwei Tagen stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe desselben mit Wasser auf rotem Lackmuspapier verrieben, letzteres nicht mehr blau färbt.

Sodann destilliert man das Benzylchlorid auf dem Wasserbade im Vakuum soweit als möglich ab, und schüttelt den Rückstand mit 150 cm<sup>3</sup> Äther durch, wobei sich eine feste pulverige Masse abscheidet, während die öligen Produkte in Lösung gehen. Nach dreistündigem Stehen der Ätherlösung wurde die feste Masse abfiltriert; sie ist in Wasser klar löslich und erwies sich als Kochsalz.

Das ätherische Filtrat ergab nach dem Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der zur möglichst vollständigen Befreiung von Benzylchlorid noch längere Zeit bei 100° im Vakuum erhitzt wurde.

Nach mehrtägigem Stehen desselben in der Kälte scheiden sich daraus feine weisse Nadelchen ab, die schliesslich den ganzen Kolbeninhalt durchziehen. Die Abscheidung findet rascher statt, wenn man mit einer Spur der Substanz impfen kann.

Die Krystallmasse (*A*) wird auf der Nutsche vom öligen Produkt (*B*) (12 g) scharf abgesaugt, und zweimal mit Äther verrieben, um noch anhaftendes Öl zu entfernen, wobei die Verbindung annähernd farblos erhalten wird. Ausbeute 2 g.

Zur Reinigung wird die Substanz zweimal aus siedendem Äthylalkohol umgelöst, wobei prächtig glänzende, centimeterlange Nadeln auskrystallisieren.

Das N,N-Dibenzyl-alanin-anhydrid schmilzt scharf bei 144° bis 145°. Die Verbindung ist in heissem Wasser äusserst schwer löslich, schwerlöslich in Äther und kaltem Alkohol, dagegen leichtlöslich in siedendem Äthylalkohol.

6,100 mg Subst. gaben	9,359 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(14,85°, 727 mm)
6,960 mg Subst. gaben	10,970 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(19,16°, 728 mm) und 4,215 mg H <sub>2</sub> O
7,670 mg Subst. gaben	4,630 mg H <sub>2</sub> O	
8,660 mg Subst. gaben	0,694 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(21,5°, 725 mm)
20,88 mg Subst. gaben in	190,30 mg Campher	eine Erniedrigung von 13,70°
C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,42	H 6,92 N 8,70% Mol.-Gew. 319,9
	Gef. „ 74,04; 74,70	„ 6,75; 6,78 „ 8,86% „ 322,3

*Spaltung des Dibenzyl-alanin-anhydrids vom Schmelzpunkt 145°.*  
*N-Benzyl-alanin.*

1 g des Dibenzyl-alanin-anhydrids wurde mit 40 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis sich alles gelöst hatte, was ca. 12 Stunden dauerte. Die klare nur schwach gefärbte saure Lösung wird sodann von kleinen Mengen eines harzigen Produktes abgossen, und im Vakuum zur Trockene verdampft. Das Hydrochlorid des Spaltungsproduktes hinterbleibt als glasige, schwach bräunlich gefärbte klebrige Masse. Diese wird in wenig Wasser aufgenommen, und mit Ammoniak versetzt, wobei sich geringe Mengen einer schleimigen Substanz abscheiden. Das Filtrat verdampft man wieder zur Trockene — es hinterbleibt eine feste, z. T. krystallinische Masse. Beim Umkrystallisieren derselben, aus sehr wenig siedendem Wasser, scheidet sich beim Reiben und Stehen der filtrierten Lösung in der

Kälte die Aminosäure in undeutlich krystallisierten, kugeligen Aggregaten ab, die abfiltriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden.

Das N-Benzyl-alanin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, einmal gelöst, scheidet es sich aber nur sehr langsam wieder ab. Sehr schwer löslich in Alkohol. Die Aminosäure beginnt bei 265° zu sintern, und schmilzt bei 269° bis 270° unter Zersetzung.

Beim Versetzen der schwach ammoniakalischen Lösung der Aminosäure mit Kupfersulfatlösung scheidet sich das von *E. Fischer*<sup>1)</sup> beschriebene, charakteristische schwerlösliche Kupfersalz als graublau, derbe mikrokrySTALLINISCHE Nadeln ab.

7,500 mg Subst. gaben	10,840 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (21,86°, 724 mm)	und	5,015 mg H <sub>2</sub> O
7,645 mg Subst. gaben	0,568 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (24°, 724 mm)		
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 67,04	H 7,26	N 7,82%
	Gef. „ 67,23	„ 7,48	„ 8,13%

*N,N-Dibenzyl-alanin-anhydrid (Smp. 89°).*

Das bei der Herstellung des höher schmelzenden N,N-Dibenzyl-alanin-anhydrids abfallende ölige Produkt (*B*) wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen, bis die letzten Spuren flüchtiger Produkte übergetrieben waren. Der Rückstand wurde sodann in Äther aufgenommen, und die Ätherlösung zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt, worauf dieselbe nochmals mit Wasser gewaschen, und mit geglühter Pottasche getrocknet wird. Nach dem starken Einengen der Ätherlösung und Abkühlen derselben in einer Eis-Kochsalzmischung erstarrt dieselbe nach einigem Reiben zu einem Krystallbrei. Letzteren saugt man rasch ab, und wäscht die Krystallmasse mit wenig sorgfältig vorgekühltem Äther, worauf man dieselbe nochmals in Äther aufnimmt, die Lösung einengt, und bei Eistemperatur krystallisieren lässt.

Das N,N-Dibenzyl-alanin-anhydrid scheidet sich dabei in derben würfelförmigen Krystallen ab, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 85° zu sintern beginnen und bei 89° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung ist im Gegensatz zum Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 145° in Alkohol und in Äther sehr leicht löslich.

6,230 mg Subst. gaben	9,924 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> (20,86°, 727 mm)	und	4,060 mg H <sub>2</sub> O
8,950 mg Subst. gaben	0,706 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22,° 727 mm)		
C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,42	H 6,92	N 8,70%
	Gef. „ 74,74	„ 7,29	„ 8,73%

*Spaltung des Dibenzyl-alanin-anhydrids (Smp. 89°) mit Salzsäure.*

1 g der Verbindung wurde mit 40 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure am Rückflusskühler während 14 Stunden zum Sieden erhitzt. Das bei Siedetemperatur geschmolzene ölige Dioxo-piperazinderivat geht dabei allmählich in

<sup>1)</sup> B. 49, 1357, 1364 (1916).

Lösung. Die weitere Aufarbeitung des Spaltungsproduktes geschieht genau in derselben Weise wie bei der Spaltung des höher schmelzenden Isomeren beschrieben worden ist, und führte zu demselben N-Benzylalanin.

*N,N-Dibenzyl-leucin-anhydrid.*

(Formel VII)

2 g racem. Leucin-anhydrid wurden in einer Lösung von 0,6 g Natrium in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol suspendiert, und durch kurzes Aufkochen des Gemisches das Anhydrid aufgelöst. Die Lösung wurde sodann bei 40° bis 50° im Vakuum bis zur staubigen Trockene des Rückstandes verdampft. Zu letzterem fügten wir dann 10 g trockenes und säurefreies Benzylchlorid, und erhitzen die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeitsausschluss, bis eine Probe der Mischung feuchtes Lackmuspapier nicht mehr bläute, was ca. 15 Stunden dauerte.

Das Reaktionsprodukt wird mit 100 cm<sup>3</sup> Äther versetzt, abgekühlt, und die abgeschiedene feste pulverig-krystallinische Masse abgesaugt; letztere besteht aus Kochsalz und dem N,N-Dibenzyl-leucin-anhydrid. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein dickflüssiges Öl, das wir noch nicht zum Krystallisieren gebracht haben.

Das rohe Dibenzyl-leucin-anhydrid wird zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser ausgekocht, getrocknet, und dann aus siedendem Amylalkohol, worin es leicht löslich ist, umkrystallisiert, wobei die Verbindung als farblose, gut ausgebildete Nadeln erhalten wird, die bei 182° bis 183° schmelzen.

Das N,N-Dibenzyl-leucin-anhydrid ist in Eisessig leicht löslich, dagegen selbst in siedendem Äthylalkohol schwerlöslich.

5,675 mg Subst. gaben 9,354 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (23,75°, 728 mm) und 4,080 mg H<sub>2</sub>O

5,135 mg Subst. gaben 0,338 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 721 mm)

9,185 mg Subst. gaben 0,580 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 721 mm)

C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 76,79	H 8,43	N 6,90%
	Gef. „ 76,40	„ 8,05	„ 7,19; 6,90%

*N-Benzyl-hippursäure-äthylamid.*

(Formel IX.)

10 g Hippursäure-äthylamid wurden in einer Lösung von 4 g Natrium in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol aufgelöst, die Lösung aus einem 60° warmem Wasserbad zur staubigen Trockene des Rückstandes verdampft, und letzterer mit einem grossen Überschuss von Benzylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis es nicht mehr alkalisch reagierte.

Der Rückstand wird sodann mit viel Äther ausgekocht, wobei das Natriumchlorid ungelöst bleibt. Die abfiltrierte, und eingeeengte ätherische Lösung scheidet beim Stehenlassen in Eis feine Nadelchen (A) ab, die nach dem Absaugen vom öligen Produkt (B) und nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Wasser bei 117° sintern, und bei

119° klar schmelzen. Aus wenig siedendem Toluol umkrystallisiert, ergab die Substanz den gleichen Schmelzpunkt, nur wurden dabei statt der schönen Nadeln kleine, derbe Nadelbüschelchen erhalten.

5,655 mg Subst. gaben 8,804 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (22,13°, 729 mm) und 3,345 mg H<sub>2</sub>O  
 5,970 mg Subst. gaben 0,520 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 725 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 72,93	H 6,80	N 9,46%
	Gef. „ 72,85	„ 6,62	„ 9,58%

*p*-Brombenzyl-N-hippursäure-äthylamid.

Das *p*-Brombenzyl-N-hippursäure-äthylamid wird genau in derselben Weise erhalten, wie für das N-Benzyl-hippursäure-äthylamid beschrieben worden ist, indem an Stelle des Benzylchlorids *p*-Brombenzylbromid angewendet wird.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des überschüssigen Brombenzylbromids dreimal mit Ligroin ausgekocht, der ölige Rückstand in wenig Toluol gelöst, vom Natriumbromid abfiltriert, und mit einer Eis-Kochsalzkältemischung stark abgekühlt. Nach längerem Stehen und Kratzen des Gefäßes mit einem Glasstab erstarrte die Lösung teilweise. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde auf einer Tonplatte abgepresst, und nach dem Trocknen nochmals mit Ligroin ausgekocht.

Zum Umkrystallisieren der Verbindung eignet sich Toluol, worin die Substanz in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, aber es haftet ihr dabei eine tiefer schmelzende Verbindung an, die auf diese Weise nicht entfernt werden kann. Zur Gewinnung der reinen Substanz ist es vorteilhafter, dieselbe aus viel Äther umzukrystallisieren, worin sie schwer löslich ist, und aus dem sie beim allmählichen Abdunstenlassen in schönen langen Nadeln auskrystallisiert. Smp. 134° bis 136°.

6,920 mg Subst. gaben 0,470 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 729 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	Ber. N 7,47%
	Gef. „ 7,49%

*Spaltung des N-Benzyl-hippursäure-äthylamids.*

2 g der Benzylverbindung (Smp. 118°) wurden mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure übergossen, worin sich die Substanz sogleich auflöste, und dann das Gemisch noch mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Die nunmehr wieder getrübte Flüssigkeit wurde während ca. 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die anfänglich abgeschiedenen Öltropfen sich vollständig auflösten, und die Abscheidung einer krystallisierten Substanz einsetzte.

Beim Ausäthern des sauren, beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrenden Reaktionsgemisches, löste sich die krystallisierte Substanz im Äther vollständig auf, worauf die Ätherschicht von der wässrigen Lösung getrennt wurde.

Die ätherische Lösung ergab nach dem Eindampfen einen krystallinischen Rückstand, der aus heissem Wasser umkrystallisiert, sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Benzoesäure erwies.

Die saure wässrige Lösung ergab nach dem Eindampfen zur Trockne ebenfalls eine krystallisierte Masse, die mit der zur Lösung notwendigen Menge absolutem Alkohol aufgeköcht wurde, wonach beim Erkalten und Abkühlen des Gemisches in Eis dieselbe zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren des Produktes aus absolutem Alkohol wurden farblose Blättchen erhalten, die bei 226° schmelzen, und die in allen Eigenschaften mit dem N-Benzylglycin-hydrochlorid übereinstimmen.

6,614 mg Subst. gaben 0,422 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 731 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl Ber. N 6,95%

Gef. „ 7,00%

*N-Benzyl-hippursäure-benzyl-äthylamid.*

(Formel X)

Das bei der Isolierung des N-Benzyl-hippursäure-äthylamids abfallende ölige Produkt (B) wurde einer sorgfältigen fraktionierten Destillation im Vakuum (1—2 mm) unterzogen, wobei die Hauptfraktion zwischen 230° bis 240° überging, und ein zähflüssiger, nicht erstarrender Syrup erhalten worden ist, welcher sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auflöst. Die Verbindung scheint nicht ganz unzersetzt destillierbar zu sein, jedenfalls konnte sie nach wiederholter Destillation nicht farblos, und somit nicht völlig rein erhalten werden. Dass in diesem Öl aber das N-Benzyl-hippursäure-benzyl-äthylamid vorliegen muss, ergibt sich unzweifelhaft aus den Spaltprodukten.

12,640 mg Subst. gaben 0,833 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 731 mm)

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 7,25%

Gef. N 7,26%

*Spaltung des N-Benzyl-hippursäure-benzyl-äthylamids.*

2,5 g des zähflüssigen Syrups wurden mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Das Öl löste sich nur teilweise in der Säure auf, und war nach sechsständigem Erhitzen bis auf einen kleinen Rest verschwunden. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen rötlich gefärbten, krystallinischen Rückstand, der aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, sich als Benzoessäure erwies.

Die salzsaure, vom Äther getrennte, wässrige Lösung ergab nach dem Eindampfen im Vakuum zur Trockne einen intensiv rot gefärbten hygroskopischen Rückstand, welcher in wenig siedendem absolutem Äthylalkohol völlig löslich war. Die alkoholische Lösung ergab beim längeren Stehen und Abkühlen mit einer Kältemischung eine beträchtliche Menge einer krystallinischen Verbindung, die nach zweimaligem Um-

krystallisieren aus wenig absolutem Äthylalkohol in farblosen prächtigen Blättchen erhalten worden ist. Die Verbindung schmilzt bei 227° unter Gasentwicklung und Zersetzung, und erwies sich als N-Benzylglycin-hydrochlorid. (Mischschmelzpunkt unverändert.)

Sämtliche alkoholischen Mutterlaugen, aus denen das N-Benzylglycin-hydrochlorid gewonnen worden war, wurden zur Trockene verdampft, die Rückstände mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging eine kleine Menge einer öligen Base über, die in Wasser sehr schwer löslich ist und die als Öltropfen im Destillat erschien. Diese wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in letztere konnte ein rein weisses krystallinisches Hydrochlorid erhalten werden, dessen sämtliche Eigenschaften auf das von *Wallach*<sup>1)</sup> beschriebene Äthyl-benzylamin-hydrochlorid stimmen.

5,145 mg Subst. gaben 0,396 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (28°, 728 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>NCl Ber. N 8,17%  
Gef. „ 8,55%

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

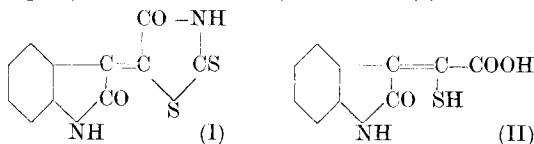
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Zur Kenntnis der $\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure und einiger Chinolonderivate

von **Ch. Gränaecher** und **Ch. Kouniniotis**.

(1. XI. 28.)

In einer früheren Mitteilung von *Ch. Gränaecher* und *A. Mahal*<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, dass das durch Kondensation von Rhodanin mit Isatin leicht zugängliche Rhodanal- $\beta$ -oxindol (I)



sich durch Alkali zu einer Sulphydrylsäure aufspalten lässt, die in Analogie des Reaktionsvorganges bei zahlreichen anderen Kondensationsprodukten von Rhodanin mit Aldehyden, als Oxindol- $\beta$ -sulphydrylsäure (II) aufgefasst wurde.

<sup>1)</sup> A. **343**, 73 (1905).

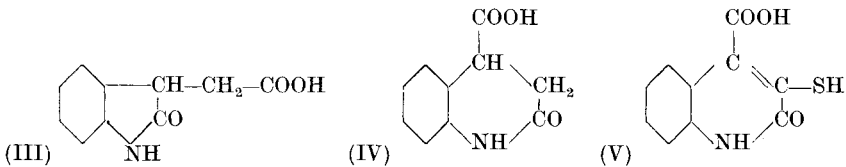
<sup>2)</sup> Helv. **6**, 467 (1923).



Durch Reduktion dieser Säure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure nach *Clemmensen* konnte daraus eine gesättigte, schwefelfreie Säure erhalten werden, die wir dementsprechend als Oxindol- $\beta$ -essigsäure der Formel (III) angesprochen haben.

In neuerer Zeit ist nun *I.A. Aeschlimann*<sup>1)</sup> bei seinen hübschen Untersuchungen über die Stabilität des Chinolon- und des Indolinonringes zum Resultat gekommen, dass der Chinolonring stabiler als der Indolinonring ist, und dass bei Reaktionen, bei denen die Möglichkeit zur Bildung des einen oder des anderen Ringes gegeben ist, die Chinolonringbildung vorgezogen wird.

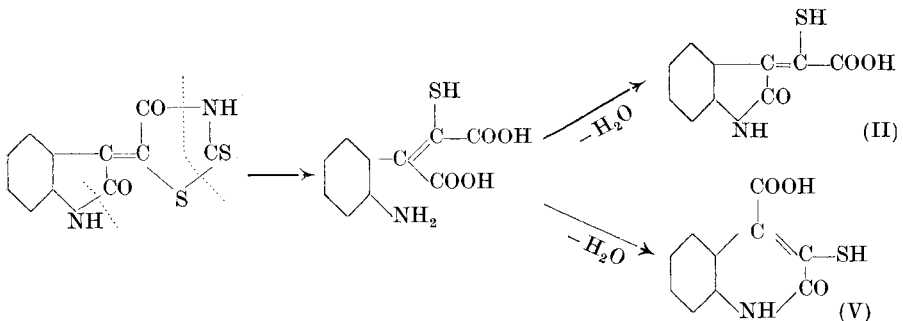
Gleichzeitig wurde von *Aeschlimann* der Nachweis geleistet, dass der von uns bezeichneten Oxindol- $\beta$ -essigsäure nicht die angegebene Struktur zukommt, sondern dass diese mit der 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-4-carbonsäure (IV)



identisch ist, die auf anderen Wegen, die über die Struktur der Säure keinen Zweifel lassen, hergestellt worden ist.

Diese Tatsache veranlasste uns, die Spaltung des Rhodanal- $\beta$ -oxindols nochmals aufzunehmen, da aus dem erwähnten Ergebnis zu schliessen war, dass bei der Spaltung desselben nicht, oder nicht nur die Oxindol- $\beta$ -sulfhydrylsäure (II), sondern auch die  $\beta$ -Sulfhydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure (V) entsteht.

Betrachten wir das intermediäre Spaltprodukt des Rhodanal- $\beta$ -oxindols, wobei angenommen wird, dass auch der Oxindolring aufgespalten worden ist, so ersieht man, dass der nach dem Ansäuern erfolgende neue Ringschluss sowohl zu einem Indolinon-, als auch zu einem Chinolonring führen kann, wie folgendes Schema zeigt:



<sup>1)</sup> Soc. 1926, 2902; C. 1927, I, 606.

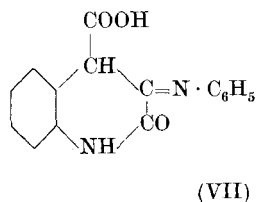
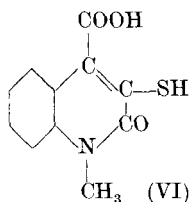
Das Spaltprodukt, das man bei Ausführung der Reaktion erhält, bildet, wie früher<sup>1)</sup> beschrieben, ein amorphes, gelbrot gefärbtes Pulver, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte, und das leicht zur Schmierbildung neigt. Es erschien daher nicht ausgeschlossen, dass das Produkt ein Gemisch der beiden isomeren Säuren (II) und (V) darstellt.

Wir haben dasselbe nochmals in grösseren Mengen hergestellt, um zu versuchen, daraus eine sicher einheitliche Verbindung zu isolieren. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns schliesslich gelungen, nach mehrmals wiederholtem Umlösen des Spaltproduktes aus sehr viel siedendem Toluol dasselbe als einheitliche, in feinen orangerot gefärbten Nadelchen krystallisierende Verbindung zu isolieren, die quantitativ weitaus die Hauptmenge des Rohproduktes beträgt.

Diese orangerot gefärbten Nadelchen liefern bei der Reduktion nach *Clemmensen* in verhältnismässig guter Ausbeute die 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure (IV).

Somit ist bewiesen, dass die nunmehr krystallisiert erhaltene Sulfhydrylsäure tatsächlich die  $\beta$ -Sulfhydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure ist, der die Struktur (V) zukommt, und dass diese Säure, wenn nicht das einzige, jedenfalls aber das in weitaus grösster Menge auftretende Spaltungsprodukt des Rhodanal- $\beta$ -oxindols darstellt. Es findet somit bei der Spaltung des letzteren entsprechend den Befunden *Aeschlimann's* gleichzeitig Ringerweiterung zu einem Chinolonderivat statt.

In gleicher Weise verhält sich auch das  $\beta$ -Rhodanal-N-methyloxindol, das bei der Spaltung die  $\beta$ -Sulfhydryl-N-methyl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure (VI) liefert.



Die früher<sup>2)</sup> aus der genannten Sulfhydrylsäure hergestellten, und als Indolinoderivate aufgefassten Verbindungen sind somit als Chinolonderivate zu bezeichnen.

Ebenso ist die „Oxindol-3-essigsäure“, deren Herstellung aus Isatin und Malonsäure sich die Firma *Schering*<sup>3)</sup> hat schützen lassen, und die mit der aus  $\beta$ -Sulfhydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure durch Reduktion erhaltenen Säure identisch ist, als 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure aufzufassen.

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

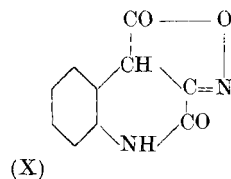
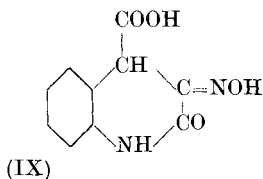
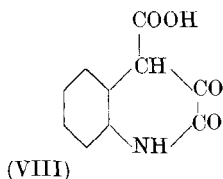
<sup>2)</sup> Loc. cit.

<sup>3)</sup> D. R. P. 431510 Kl. 12 p.

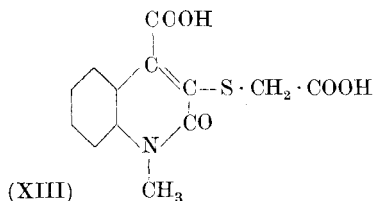
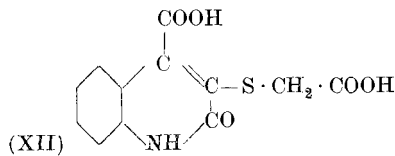
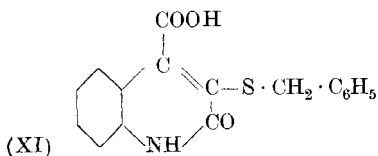
Reaktionen, bei denen der Schwefel aus der Molekel der Sulfhydrylsäure eliminiert wird, bilden die Einwirkung von Anilin, Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf dieselbe.

Durch Einwirkung von Anilin auf die  $\beta$ -Sulfhydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure erhält man unter Schwefelwasserstoffabspaltung das Anilinsalz der  $\beta$ -Anilo- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure (VII), aus der die in zitronengelb gefärbten Nadeln krystallisierende Säure in Freiheit gesetzt werden kann. Durch Abspaltung des Anilrestes aus derselben mit Eisessig-Salzsäure wird endlich die interessante, orangerot gefärbte  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure (VIII) erhalten, für die verschiedene tautomere Formeln in Betracht kommen können, und die in ihrer Farbe und Konstitution an das Isatin erinnert<sup>1)</sup>.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Sulfhydrylsäure schliesslich, entsteht unter Schwefelwasserstoffabspaltung die  $\beta$ -Oximido- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure (IX), die in freier Form jedoch nicht beständig ist, und spontan in ein cyclisches Anhydrid (X) übergeht:



Zur Charakterisierung der  $\beta$ -Sulfhydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure eignet sich ganz besonders ihre Benzylverbindung, die  $\beta$ -Thiobenzyl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure (XI),



die leicht durch Schütteln der in überschüssigem Alkali gelösten Säure mit Benzylchlorid als schwerlösliches, prächtig gelb gefärbte Blättchen bildendes Natriumsalz ausfällt, woraus die gut krystallisierende Säure mit scharfem Schmelzpunkt gewonnen werden kann.

<sup>1)</sup> Die Verbindung gibt jedoch keine der Indopheninreaktion entsprechende Farb-reaktion.

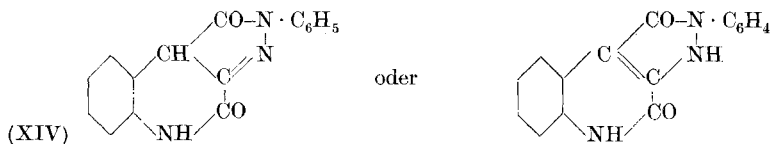
Die  $\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure besitzt wie die Thio-phenol-o-carbonsäure die Sulphydrylgruppe in Orthostellung zur Carboxylgruppe. Es war deshalb naheliegend zu versuchen, dieselbe mit Monochloressigsäure zu kondensieren, um dabei die der Phenylthioglycol-o-carbonsäure analog gebaute Chinolonverbindung zu erhalten, die schliesslich zu einem Thio-indoxyl der Chinolonreihe führen sollte.

Durch Umsatz von monochloressigsäurem Natrium mit der in überschüssigem Alkali gelösten Säure gelingt es verhältnismässig leicht, die [ $\alpha$ -Chinolon- $\gamma$ -carboxyl- $\beta$ ]-thioglycolsäure (XII) herzustellen, die in schönen, citronengelb gefärbten Nadeln krystallisiert. Alle Versuche jedoch, um aus dieser Säure durch Wasserabspaltung zum Oxythionaphptenderivat zu gelangen, verliefen bis jetzt unbefriedigend; auch der Ersatz des Imidwasserstoffatoms im Chinolonkern durch Methyl, wie es bei der [N-Methyl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carboxyl- $\beta$ ]-thioglycolsäure (XIII) der Fall ist, führt zu keinem besseren Resultat.

Schliesslich sollen noch die Verbindungstypen erwähnt werden, die durch den Umsatz von Phenylhydrazin mit der  $\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure erhalten werden können.

Kocht man die Sulphydrylsäure mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung, so beobachtet man eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch allmählich eine sehr schwer lösliche Verbindung ab, welcher nach Analyse und Eigenschaften die Struktur eines kondensierten Systems, das aus einem Chinolonring und einem Pyrazolonring besteht, zugrunde gelegt werden muss.

Wir bezeichnen diese Verbindung gemäss folgender Formulierung als 1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-5. (XIV)



Sie zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus, und bildet mit Alkoholen leicht Molekelverbindungen.

Es schien uns nicht uninteressant, einige Alkylderivate derselben herzustellen, die zur Prüfung ihrer physiologischen Wirkungen herangezogen werden sollen.

Bei der Alkylierung des 1-Phenyl-3,4-chinopyrazolons mit Alkylijodiden gelingt es leicht, zwei Alkylgruppen in das System einzuführen, wobei je nach der Alkylierungsart die beiden Alkyle scharf getrennt eingeführt werden können. Soweit wir dies feststellen konnten, sind beide Alkylreste an den Stickstoff gebunden. Erhitzt man z. B. das Chinopyrazolonderivat mit Methyljodid, so erhält man eine einheitliche Monomethylverbindung. Wie vermuten, dass dabei die Methylierung

am Pyrazolonkern stattgefunden hat. Die Einführung der zweiten Alkylgruppe gelingt nur, wenn die ursprüngliche Verbindung oder das Monoalkylderivat mit Halogenalkyl und Natriumhydroxyd erhitzt wird.

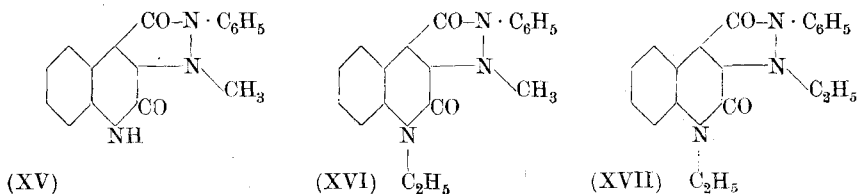
Wir haben auf diese Weise verschiedene einfache und gemischte dialkylierte Derivate hergestellt, wie z. B.

1-Phenyl-2-methyl-3,4-chinopyrazolon (XV)

1-Phenyl-2-methyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolon (XVI)

1-Phenyl-2-äthyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolon (XVII),

denen wir folgende Formeln zuschreiben:



Die pharmakologische Prüfung des 1-Phenyl-2-äthyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolons (XVII) hat ergeben, dass die Verbindung — wohl infolge ihrer Schwerlöslichkeit — wirkungslos ist.

Die Untersuchungen mit der  $\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure werden fortgesetzt.

### Experimenteller Teil.

#### *$\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure.*

(Formel V)

30 g  $\beta$ -Rhodanal-oxindol werden in 200 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natronlauge gelöst, worauf die Lösung während einer halben Stunde über freier Flamme gekocht wird. Die anfänglich dunkelbraunrot gefärbte Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbe Farbe an. Die Reaktionsflüssigkeit verdünnt man dann mit dem vierfachen Volumen Wasser, und säuert dieselbe nach dem Erkalten unter gleichzeitigem starkem Turbinieren mit verdünnter Salzsäure an, wobei die  $\beta$ -Sulphydryl- $\alpha$ -chinolon- $\gamma$ -carbonsäure als hellorange gefärbtes Pulver ausfällt. Die so erhaltene amorphe Säure wird im Vakuumexsiccator scharf getrocknet.

Die Verbindung ist in Äthylalkohol, Methylalkohol und Eisessig leicht löslich. Beim Versuch, dieselbe aus den genannten Lösungsmitteln umzukristallisieren, entsteht lediglich eine Schmiere; es gelingt dagegen, die Säure krystallinisch zu erhalten, wenn dieselbe in sehr viel siedendem Toluol aufgelöst wird, wonach sie beim Erkalten der filtrierten Lösung in Form feiner, matt hellorangegefärbter Nadeln erhalten wird. Smp. 165—167° unter Zersetzung.

Die Sulphydrylgruppe ist sehr fest gebunden. Durch Erhitzen der Säure während einiger Stunden mit konzentriertem Ammoniak

im Bombenrohr auf 110° wird dieselbe nicht verändert. Für die Analyse wurde sie vier Mal aus Toluol umkrystallisiert.

7,930 mg Subst. gaben	9,373 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(21,45°, 720,5 mm)
7,155 mg Subst. gaben	0,4067 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(23°, 719 mm)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> NS	Ber. C 54,30	N 6,33%
	Gef. „ 54,51	„ 6,20%

*β-Sulphydryl-N-methyl-α-chinolon-γ-carbonsäure.*

(Formel VI.)

20 g *β*-Rhodanal-N-methyloxindol werden in 150 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natronlauge gelöst, worauf die Lösung während einer halben Stunde über freier Flamme gekocht wird. Man verdünnt sie sodann mit dem vierfachen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab, und säuert sie unter starkem Turbinieren langsam mit verdünnter Salzsäure an, wobei die Sulphydrylsäure als gelbes Pulver ausfällt. Letzteres wird scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Die *β*-Sulphydryl-N-methyl-*α*-chinolon-*γ*-carbonsäure ist in Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig und Toluol viel leichter löslich als die entsprechende nicht methylierte Säure, und krystallisiert sowohl aus Toluol, wie auch aus Benzol in kugeligen Aggregaten, welche bei 146° bis 150° unter Zersetzung schmelzen. Für die Analyse wurde die Verbindung drei Mal aus siedendem Toluol umkrystallisiert.

7,930 mg Subst. gaben	9,528 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	(22,18°, 727,5 mm)
8,490 mg Subst. gaben	0,463 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(22°, 723 mm)
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> NS	Ber. C 56,17	N 5,95%
	Gef. „ 56,08	„ 6,00%

*2-Oxo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure*<sup>1)</sup>.

(Formel IV.)

100 g amalgamiertes Zink werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit konzentrierter Salzsäure eben überdeckt, und dazu 5 g reine krystallisierte *β*-Sulphydryl-*α*-chinolon-*γ*-carbonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über freier Flamme zum Sieden erhitzt, wobei sich die Säure in wenigen Minuten unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung und Entfärbung auflöst. Die Reduktion wird während 6 Stunden weitergeführt, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen konzentrierter Salzsäure nachgiesst.

Die Reaktionsflüssigkeit wird sodann heiss abfiltriert, mit dem dreifachen Volumen Wasser, und wenn nötig mit einigen Tropfen Salzsäure bis zur Bläuung von Congopapier versetzt. Nach 48-stündigem Stehen im Eisschrank scheidet sich die Säure in Form feiner, weisser Nadeln aus. Zur Analyse wurden dieselben aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Smp. 218°—219°. Ausbeute: Aus 5 g reiner krystalli-

<sup>1)</sup> Vergl. auch Helv. 6, 467 (1923).

sierter Sulphydrylsäure 1,7 g 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure.

9,765 mg Subst. gaben 0,647 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 725 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N Ber. N 7,33%  
 Gef. „ 7,31%

*β-Thiobenzyl-α-chinolon-γ-carbonsäure.*

(Formel XI.)

5 g *β*-Sulphydryl-*α*-chinolon-*γ*-carbonsäure werden in 45 cm<sup>3</sup> 15-proz. alkoholischer Natronlauge gelöst, worauf die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorid versetzt wird. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches beginnt sich nach kurzer Zeit das schwer lösliche Natriumsalz der *β*-Thiobenzyl-*α*-chinolon-*γ*-carbonsäure in Form von prächtig gelb gefärbten Blättchen abzuschneiden. Nach zweistündigem Schütteln saugt man den Niederschlag ab, und setzt durch Verreiben desselben mit verdünnter Salzsäure die Säure in Freiheit, die mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Die *β*-Thiobenzyl-*α*-chinolon-*γ*-carbonsäure ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Zur Analyse wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei man sie in Form von goldgelb gefärbten Blättchen erhält, die bei 230° schmelzen.

Diese Benzylverbindung eignet sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit und ihres grossen Krystallisationsvermögens ausgezeichnet zur Charakterisierung der Sulphydrylsäure.

8,480 mg Subst. gaben 11,760 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (19,65°, 726 mm)  
 10,620 mg Subst. gaben 0,439 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 726 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>SN Ber. C 65,59 N 4,51%  
 Gef. „ 65,45 „ 4,65%

*α-Chinolon-γ-carboxyl-β-thioglycolsäure.*

(Formel XII.)

In einer Lösung von 8,4 g Natriumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser werden 22 g *β*-Sulphydryl-*α*-chinolon-*γ*-carbonsäure aufgelöst. Die so erhaltene alkalische Lösung der Sulphydrylsäure wird mit 9,4 g Monochloressigsäure, welche man in wenig Wasser aufgenommen und vorher genau mit Soda neutralisiert hat, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 20 Minuten auf 70° erwärmt. Darnach wird dasselbe mit Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt, und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Kondensationsprodukt in Form von feinen, gelb gefärbten Nadelbüscheln ausfällt.

Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, leichter löslich in Alkohol und Eisessig. Für die Analyse wurde die *α*-Chinolon-*γ*-carboxyl-*β*-thioglycolsäure aus Eisessig umkrystallisiert, wobei sie in Form von zitronengelb gefärbten Nadeln erhalten wird, die bei 218°—221° unter Zersetzung schmelzen.

Die bisherigen Versuche, durch Erhitzen dieser Säure mit Essigsäure-anhydrid zum Oxythionaphtenring zu gelangen, sind unbefriedigend verlaufen, indem lediglich ein braunes, nicht krystallisierendes Produkt resultierte.

9,6535 mg Subst. gaben 10,304 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (16,25<sup>o</sup>, 729,5 mm)  
 7,140 mg Subst. gaben 0,328 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 724 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NS Ber. C 51,61 N 5,02%  
 Gef. „ 51,34 „ 5,06%

*N-Methyl-α-chinolon-γ-carboxyl-thioglycolsäure.*

(Formel XIII.)

In einer Auflösung von 8,4 g Natriumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser werden 23,5 g β-Sulphydryl-N-methyl-α-chinolon-γ-carbonsäure aufgenommen. Die so erhaltene alkalische Lösung der Säure wird mit 9,4 g Monochloressigsäure, welche man vorher mit Natriumcarbonat neutralisiert hat, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 20 Minuten auf 70<sup>o</sup> erwärmt. Darnach wird es mit Wasser verdünnt, auf 0<sup>o</sup> abgekühlt, und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Kondensationsprodukt als Öl ausfällt, das sich nach einiger Zeit beim Verreiben in einen Krystallbrei umwandelt.

Diese Säure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leichter löslich als die entsprechende, nicht methylierte Verbindung. Für die Analyse wurde die N-Methyl-α-chinolon-γ-carboxyl-thioglycolsäure aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei sie in gelben Blättchen erhalten wurde, die bei 210<sup>o</sup> schmelzen.

6,485 mg Subst. gaben 0,2842 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25<sup>o</sup>, 717 mm)  
 C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NS Ber. N 4,778%  
 Gef. „ 4,735%

*1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-5.*

(Formel XIV.)

5 g β-Sulphydryl-α-chinolon-γ-carbonsäure werden in der eben nötigen Menge Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 3/4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines gelb gefärbten, krystallinischen Körpers. Nach beendigtem Erhitzen und völligem Erkalten des Reaktionsgemisches saugt man den gefärbten Niederschlag ab, und löst denselben zur Reinigung von einem sonst schwer zu entfernenden Nebenprodukt in siedender Schwefelsäure (1:1) auf, filtriert rasch von ungelösten Substanzen ab, und fällt im erkalteten Filtrat die Verbindung mit Wasser aus. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Wasser so lange gewaschen, bis eine Probe des Filtrates sich mit Baryumchlorid nicht mehr trübt, worauf er im Vakuumexsiccator getrocknet wird.



Das 1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-5 ist in kochender Sodalösung löslich, schwer löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol und leicht löslich in Eisessig. Es besitzt die Eigenschaft, sich mit Alkoholen zu Molekelverbindungen zu vereinigen.

Beim Umkrystallisieren desselben aus Amylalkohol z. B. wurden braun gefärbte durchsichtige Krystalle erhalten, welche ihren Krystall-amyalkohol erst nach mehrstündigem Erhitzen im Vakuum bei 150° unter gleichzeitigem Verwittern abgaben.

Für die Analyse wurde das 1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-5 aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei dasselbe in Form von honiggelb gefärbten, durchsichtigen Stäbchen erhalten wird. Die so erhaltenen Krystalle enthalten ebenfalls Krystallmethylalkohol, den sie aber schon beim Stehen an der Luft abgeben.

Eine Probe der Verbindung mit Natrium gegüht, ergab eine völlig negative Nitoprussidreaktion; sie ist somit schwefelfrei. Beim Erhitzen zersetzt sie sich allmählich ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu besitzen.

7,340 mg Subst. gaben 10,74 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (16,40°, 720 mm)

8,170 mg Subst. gaben 1,144 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 723,5 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 69,31 N 15,23%

Gef. „ 69,38 „ 15,42%

#### *1-Phenyl-2-methyl-3,4-chinopyrazolon-5.*

(Formel XV).

3,4 g 1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-5 werden mit 50 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 10 g Methyljodid während 15 Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird der Inhalt desselben auf dem Wasserbade erhitzt, von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert, und das Filtrat stark eingeengt. Das Methylierungsprodukt scheidet sich dabei in grossen, braun gefärbten Stäbchen ab, die abgesaugt, und in methylalkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt werden. Im Filtrat scheidet sich die Verbindung in Form von honiggelb gefärbten derben Nadeln ab, die bei 266° scharf schmelzen.

Das 1-Phenyl-2-methyl-3,4-chinopyrazolon-5 ist in Äthylalkohol und Methylalkohol schwer löslich, dagegen leicht löslich in Eisessig. In kochender Sodalösung ist die Verbindung nicht mehr löslich, wohl aber in kochender Natronlauge.

Entsprechend der Methylierungsart ohne Alkali und der Unlöslichkeit des Methylierungsproduktes in Soda, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass der Stickstoff des Pyrazolonkerns methyliert worden ist, da Carbostyryl und seine Derivate in Soda unlöslich sind, jenes Wasserstoffatom aber durch Methyl ersetzt worden ist, das vorher die Löslichkeit des Produktes in Soda bewirkte. Ferner lässt sich Carbostyryl und seine Derivate im allgemeinen nur bei Gegenwart von Alkali mit Methyljodid glatt methylieren.

Es ist zu erwähnen, dass die Fähigkeit, mit Alkoholen Molekelverbindungen zu geben, beim 1-Phenyl-2-methyl-3,4-chinopyrazolon-5 verschwunden ist; die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle enthielten keinen Krystallalkohol.

8,195 mg Subst. gaben 12,163 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (17,22<sup>o</sup>, 720,5 mm)  
 9,085 mg Subst. gaben 1,215 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23<sup>o</sup>, 721 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,10 N 14,43%  
 Gef. „ 70,20 „ 14,63%

*1-Phenyl-2-methyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolon-5.*

(Formel XVI.)

0,7 g 1-Phenyl-2-methyl-3,4-chinopyrazolon werden in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol, welcher 0,5 g Natriumhydroxyd und 2 cm<sup>3</sup> Wasser enthält aufgelöst, und zur Lösung 2,5 g Äthyljodid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, darnach mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und auf ein Drittel des Volumens eingeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Produkt in fast quantitativer Ausbeute in Form von gelblich-weißen Stäbchen ab.

Die Verbindung ist in Äthylalkohol und Methylalkohol ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Eisessig. Für die Analyse wurde das 1-Phenyl-2-methyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolon-5 zwei Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wobei gelblich gefärbte Nadeln vom Smp. 212<sup>o</sup> erhalten worden sind.

Bei der Durchführung einer Äthoxylbestimmung bei dieser Verbindung zeigte sich nach dreiviertel-stündigem Kochen derselben mit Jodwasserstoffsäure kaum eine merkliche Trübung der Silberlösung; dementsprechend sind die Methyl- und Äthylgruppe nicht an Sauerstoff gebunden.

7,160 mg Subst. gaben 10,819 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (15,35<sup>o</sup>, 713 mm)  
 6,472 mg Subst. gaben 0,784 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 719 mm)  
 C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 71,47 N 13,16%  
 Gef. „ 71,30 „ 13,31%

*1-Phenyl-2-äthyl-3,4-chinopyrazolon-5.*

3 g 1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-5 werden mit 40 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol und 10 g Äthyljodid während 15 Stunden im Bombenrohr auf 130<sup>o</sup> erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird der Inhalt des Rohres in eine Schale gegossen, wobei das Äthylierungsprodukt in wenigen Minuten in Form von weissen Blättchen auskrystallisiert. Man saugt dasselbe ab, und wäscht mit Alkohol sorgfältig nach. Das 1-Phenyl-2-äthyl-3,4-chinopyrazolon-5 ist in Äthylalkohol und Methylalkohol ziemlich schwer löslich, dagegen leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Sodalösung, löslich in heisser Natronlauge.

Für die Analyse wurde die Verbindung 3 Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in nur schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten worden ist, die bei 256<sup>0</sup>—258<sup>0</sup> schmelzen.

7,680 mg Subst. gaben 11,231 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (16,10<sup>o</sup>, 733,5)  
 8,615 mg Subst. gaben 1,08 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>o</sup>, 722 mm)

C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 70,82	N 13,77%
	Gef. „ 70,78	„ 13,97%

*1-Phenyl-2-äthyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolon-5.*

(Formel XVII.)

3 g 1-Phenyl-2-äthyl-3,4-chinopyrazolon-5 werden in 40 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, welcher 0,8 g Natriumhydroxyd und 2 cm<sup>3</sup> Wasser enthält, aufgelöst, worauf man zur Lösung 2,5 g Äthyljodid zufügt. Das Reaktionsgemisch wird während 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten und Ansäuern des Reaktionsproduktes wird dasselbe mit Wasser versetzt, wobei die äthylierte Verbindung als Öl, welches bald erstarrt, ausfällt.

Das 1-Phenyl-2-äthyl-3,4-N-äthyl-chinopyrazolon ist in Äthylalkohol, Methylalkohol und Eisessig leichter löslich, als das 1-Phenyl-2-äthyl-3,4-chinopyrazolon-5 und ist auch beträchtlich löslich in Fetten.

Für die Analyse wurde die Substanz in der Weise umkrystallisiert, dass die konzentrierte Eisessiglösung nach dem Erkalten solange tropfenweise mit Wasser versetzt wurde, bis die Krystallisation begann, wobei man das diäthylierte Chinopyrazolonderivat in Form von weissen Stäbchen, die bei 173<sup>0</sup>—174<sup>0</sup> scharf schmelzen, erhält.

6,395 mg Subst. gaben 9,639 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (14,70<sup>o</sup>, 719 mm)

8,322 mg Subst. gaben 0,970 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 727,5 mm)

C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 72,07	N 12,61%
	Gef. „ 71,93	„ 12,91%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**Note sur l'hydrolyse fluorhydrique des matières protéiques**

par E. Cherbuliez et R. Wahl.

(3. XI. 28.)

L'étude des produits d'hydrolyse des matières protéiques doit être fondée avant tout sur un bon procédé d'hydrolyse. Or, les procédés utilisés couramment, notamment l'hydrolyse par les acides chlorhydrique ou sulfurique, sont loin d'être parfaits. L'hydrolyse s'accompagne toujours d'une certaine décomposition rendue apparente par la formation de matières dites humiques; dans certains cas, notamment lorsqu'il s'agit de protides renfermant des restes hydro-carbonés, on retrouve

après l'hydrolyse plusieurs centièmes de l'azote total sous une forme chimique mal déterminée dans ces matières humiques.

Il y a déjà 20 ans, MM. *Hugouneq* et *Morel*<sup>1)</sup> ont préconisé l'emploi de l'acide fluorhydrique pour l'hydrolyse des matières protéiques. La supériorité de ce procédé repose selon ces deux auteurs sur deux faits, d'abord l'absence presque totale de matières humiques dans la liqueur d'hydrolyse, ensuite, l'absence d'action résinifiante de l'acide fluorhydrique sur les hydrates de carbone. Ce dernier point est extrêmement important pour l'étude des nombreux gluco-protéides. Dans les conditions préconisées par les auteurs, l'acide fluorhydrique ne donnerait pas non plus lieu à une désamination des acides aminés qui se forment au cours de l'hydrolyse.

On peut voir un inconvénient de ce procédé dans le fait que le degré d'hydrolyse semble varier avec la concentration de l'acide utilisé. Aux concentrations élevées, l'hydrolyse s'arrête en partie au stade de polypeptides.

Au cours de nos travaux sur le dosage global des amino-acides par benzoylation<sup>2)</sup>, nous avons voulu mettre à profit les avantages du procédé d'hydrolyse dont nous venons de parler, et nous l'avons comparé au procédé classique de l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique bouillant. Les chiffres que nous allons citer vont montrer cependant que la supériorité de ce procédé n'est pas réelle.

Nous avons appliqué la technique indiquée par MM. *Hugouneq* et *Morel*, qui est très simple. On traite le protide à examiner avec de l'acide fluorhydrique de 25 à 50% dans une chaudière en plomb surmontée d'un dôme du même métal, chauffée au bain-marie.

Nous nous sommes contenté de pousser l'hydrolyse jusqu'à la disparition de la réaction du biuret, ce qui a eu lieu, avec l'acide de 25% que nous avons utilisé, après une chauffe d'environ 4 jours.

L'hydrolyse achevée, on dilue dans le récipient en plomb le produit de la réaction avec de l'eau; on neutralise avec de la chaux, de manière à conserver une acidité nette au Congo, puis on achève l'élimination de l'ion fluor par addition d'un excès de chlorure de calcium. L'abondant précipité de fluorure de calcium est essoré, puis lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de l'ion chlore dans les eaux de lavage. Les liqueurs aqueuses doivent renfermer la totalité des produits d'hydrolyse. Le précipité est généralement coloré en gris, coloration qui a été attribuée à la formation d'un peu de sulfure de plomb.

Pour le dosage d'azote (selon *Kjeldahl*) dans ce précipité, une partie aliquote en a été traitée dans une capsule de platine au bain-marie à l'acide sulfurique concentré jusqu'à élimination de l'acide fluorhydrique. Le contenu de la capsule a été transvasé alors dans un ballon *Kjeldahl*, puis soumis au traitement habituel.

<sup>1)</sup> C. r. **146**, 1291 (1908); **148**, 236 (1909); **149**, 41 (1909); Bl. [4] **3**, 1146 (1908).

<sup>2)</sup> *Helv.* **8**, 571 (1925).

La liqueur d'hydrolyse, débarrassée de l'acide fluorhydrique, a été soumise au dosage global des amino-acides par le procédé de benzoylation, tel qu'il a été décrit dans le temps.

Nous avons obtenu ainsi pour la caséine les résultats suivants:

CASEINE, selon HAMMARSTEN.

	% de l'azote total	
	Hydrolyse fluorhydrique	Hydrolyse chlorhydrique
Matières humiques (total) . . . . .	3,51 <sup>1)</sup>	2,13
Ammoniac . . . . .	9,68	7,64
Acides diaminés . . . . .	26,79	24,50
Acides benzoylés précipités . . . . .	59,02	85,81
Acides benzoylés dans les distillats . . . . .		
Non déterminé:		
Solution étherée . . . . .	0,50	0,26
Total . . . . .	99,50	99,85
Pertes ou erreurs . . . . .	- 0,50	- 0,15

Nous avons examiné dans des conditions analogues l'ovalbumine, en nous contentant de doser l'azote humique et ammoniacal, et nous avons trouvé les chiffres suivants:

OVALBUMINE.

	% de l'azote total	
	Hydrolyse fluorhydrique	Hydrolyse chlorhydrique
Matières humiques (total) . . . . .	3,04	3,16
Ammoniac . . . . .	11,85 <sup>2)</sup>	7,14
Liqueur sans matières humiques ni ammoniac . . . . .	85,11	89,04
Total . . . . .	100,00	99,34

L'inspection de ces chiffres montre tout d'abord que la quantité d'azote qui échappe au dosage parce qu'elle est entraînée par le précipité de fluorure de calcium ou précipitée au cours du dosage de l'ammoniac par la magnésie est du même ordre de grandeur que celle qui est renfermée dans les matières humiques produites au cours de l'hydrolyse ordinaire; dans le cas de la caséine, il y a même un écart net en faveur de l'hydrolyse chlorhydrique.

<sup>1)</sup> Somme de l'azote du précipité de fluorure et du précipité magnésien obtenu au cours du dosage de l'ammoniac. Teneur en azote du précipité de fluorure de calcium 1,72%.

<sup>2)</sup> Par différence par suite de la perte de cette fraction.

Comme le précipité de fluorure de calcium ne cède pas son azote à de l'eau bouillante, même en présence d'acides, et que, d'autre part, le précipité est toujours coloré plus ou moins nettement en gris, il nous semble extrêmement probable que c'est bien là de l'azote humique.

Les résultats obtenus au cours de l'hydrolyse fluorhydrique se distinguent encore à un deuxième point de vue de ceux que fournit l'hydrolyse chlorhydrique: l'augmentation de la teneur en ammoniac. Nous n'avons pu nous expliquer cette augmentation que par une désamination partielle des amino-acides sous l'influence de l'acide fluorhydrique. Une expérience de contrôle — traitement d'un mélange d'acides aminés renfermant du glyco-colle, de l'alanine, de la valine et de la leucine, obtenu par le procédé classique d'éthérisation à partir de la caséine — a mis en évidence la formation d'ammoniac dans une proportion de quelques centièmes de l'azote total, qui correspond à l'augmentation d'ammoniac observée dans les exemples que nous venons de citer.

Les résultats obtenus avec la caséine montrent encore d'autres différences: un chiffre plus élevé pour les acides diaminés, compensé par une diminution du chiffre des acides monoaminés. Ce dernier écart s'explique facilement si on se rappelle que l'hydrolyse fluorhydrique est souvent moins intégrale que l'hydrolyse chlorhydrique par exemple, et qu'il subsiste souvent des polypeptides qui sont précipités par l'acide phosphotungstique et viennent augmenter la valeur de l'azote diaminé.

La formation considérable de matières humiques que l'on observe dans le cas de l'ovalbumine nous a poussé à examiner encore la question de la stabilité de substances hydro-carbonées en présence d'acides aminés lors du traitement par l'acide fluorhydrique.

20 gr. d'un mélange d'acides aminés identique à celui qui a été utilisé pour l'expérience de contrôle concernant la désamination, plus 20 gr. de glucose, ont été traités durant 55 heures par 300 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique à 25% au bain-marie. Le dosage du glucose dans la liqueur, obtenue après la précipitation de l'acide fluorhydrique d'après la technique habituelle, a montré qu'il n'y restait plus que 12,85 gr. de glucose, soit une perte de 36,8% du glucose total, ceci au cours d'une chauffe dont la durée a été à peu près la moitié de celle qui doit être utilisée pour une hydrolyse à peu près complète.

Ces données suffisent pour montrer que l'emploi de l'acide fluorhydrique ne présente guère les avantages préconisés; il entraîne non seulement la formation d'une quantité de matières humiques égale ou supérieure à celle qui prend naissance au cours de l'hydrolyse chlorhydrique, tout en détruisant en grande partie les hydrates de carbone, mais il ressort en outre de nos expériences que la désamination qui l'accompagne et la présence de polypeptides parmi les produits d'hydrolyse ne font que troubler le tableau déjà très compliqué que présentent les produits de l'hydrolyse habituelle.

## Über neue Salze des Jod(III)kations

von Fr. Fichter und Salomon Stern <sup>1)</sup>.

(29. VIII. 28.)

Die in verschiedenen früheren Abhandlungen<sup>2)</sup> von uns auf Grund der älteren Arbeiten von *Millon*, *Schützenberger*, *Kämmerer*, *Chrétien* u. a., und auf Grund eigener Beobachtungen vertretene Auffassung, dass Jod auch mit Sauerstoffsäuren als dreiwertiges Kation Salze (Jodisalze) zu bilden vermag, die dem längst genau untersuchten Jodtrichlorid analog sind, hat im allgemeinen Anklang<sup>3)</sup> gefunden, wengleich einzelne Bedenken<sup>4)</sup> dagegen geltend gemacht wurden. Wir haben nun unsere früheren Untersuchungen erweitert und ergänzt durch die Darstellung verschiedener neuer Jod(III)salze, und haben ausserdem durch die elektrolytische Abscheidung von Jod nach dem *Faraday*'schen Gesetz an der Kathode aus einer Lösung von Jod(III)acetat seine Rolle als Kation bewiesen.

### 1. Jod(III)phosphat.

Das Erhitzen von Jodsäure in Phosphorsäure hatte seinerzeit an Stelle des erwarteten Jodi-phosphats Jodi-jodat,  $J(\text{JO}_3)_3$ , ergeben<sup>5)</sup>, offenbar weil das schwerlösliche Jodat sofort ausfällt und von der überschüssigen Phosphorsäure nicht zersetzt wird. Neue Darstellungsversuche durch Behandlung von Jodi-acetat mit Phosphorsäure schlugen ebenfalls fehl; das Acetat wird allerdings angegriffen und löst sich in der Phosphorsäure auf, aber das Phosphat fällt nicht aus. *Fouque*<sup>6)</sup> hat nun einen Weg zur Darstellung von Jodi-acetat angegeben, der auf der Oxydation einer Lösung von Jod in Essigsäure-anhydrid mit rauchender Salpetersäure beruht, wonach der Überschuss des Lösungsmittels und der Salpetersäure bei 40—50° im Vakuum abdestilliert wird. Diese Methode erwies sich auch als brauchbar für die Darstellung von Jodi-phosphat, indem eine Mischung von Jod, Phosphorsäure und

<sup>1)</sup> Auszug aus der handschriftl. Diss. *Salomon Stern*, Basel 1928.

<sup>2)</sup> *Fr. Fichter* und *Franz Rohner*, B. **42**, 4093 (1909); *H. Kappeler*, B. **44**, 3496 (1911); *Fr. Fichter* und *H. Kappeler* Z. anorg. Ch. **91**, 134 (1915).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Hdb. d. anorg. Ch. von *Abegg* und *Auerbach*, IV. 2, S. 485 ff, bearb. von *E. Abel* und *F. Halla*; Anorgan. Chemie von *R. Schwarz*, S. 23 (1927).

<sup>4)</sup> Anorgan. Chemie von *F. Ephraim*, S. 294 (1922), „sogenannte Jodverbindungen“.

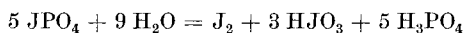
<sup>5)</sup> Z. anorg. Ch. **91**, 142 (1915).

<sup>6)</sup> Ch. Z. **38**, 680 (1914).

Essigsäure-anhydrid mit rauchender Salpetersäure oxydiert und darauf im Vakuum eingeengt wurde.

2 g entwässerte Orthophosphorsäure und 2,5 g gepulvertes Jod (äquival. Mengen) werden in einer Stöpselflasche zusammengegeben, mit einer völlig abgekühlten<sup>1)</sup> Mischung von 10 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und 3 cm<sup>3</sup> stärkster Salpetersäure übergossen und eine halbe Stunde lang auf der Maschine geschüttelt, wodurch unter Selbsterwärmung (die durch äussere Kühlung gemildert werden muss) eine hellgelbe Lösung entsteht. Hierauf werden im Vakuum Essigsäure, Essigsäure-anhydrid und Salpetersäure so gut als möglich abdestilliert, wobei das Heizbad höchstens auf 59—60° erwärmt werden darf. Der Rückstand erstarrt zu einem Krystallbrei, in welchem leuchtend gelbe, sechsseitige Täfelchen von Jod(III)phosphat zu erkennen sind. Man saugt unter Fernhalten von Feuchtigkeit ab (*Gooch*-tiegel mit übergestülpter, luftdicht abschliessender Glasglocke, deren seitliche Tubulatur wohl getrocknete Luft eintreten lässt), wäscht zweimal mit ganz wenig Essigsäure-anhydrid und zuletzt mehrere Male mit Äther (wobei die Saugflasche zu wechseln ist, weil sonst der Äther mit der Salpetersäure heftig reagiert) und unterwirft das Präparat, ohne es abzuwägen, sofort der Analyse. Das Jod(III)phosphat ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, es zersetzt sich aber auch beim Aufbewahren, selbst unter der Mutterlauge, nach wenigen Tagen.

Die Analyse gründet sich auf die Zersetzung des Jod(III)phosphats mit Wasser, die nach der Gleichung



erfolgt. Das so abgeschiedene Jod („Direktjod“) wird abdestilliert und mit Thiosulfatlösung titriert. Die im Destilliergefäss zurückgebliebene Lösung wird mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein titriert und dadurch die Säureäquivalente ermittelt. Hierauf wird mit Kaliumjodid versetzt, angesäuert, und das durch die Jodsäure freigemachte Jod („Jodatjod“) bestimmt. Die Gleichung zeigt, dass auf zwei Äquiv. Direktjod 13 Äquiv. Gesamtsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei Gegenwart von Phenolphthalein als zweibasisch titriert) vorhanden sein müssen, während die 3 Molekeln Jodsäure 18 Äquiv. Jodatjod liefern. Die berechneten Volumenverhältnisse der Titrierflüssigkeiten sind also, unter Zugrundelegung von 0,1-n. Thiosulfatlösung und 0,1-n. Natronlauge, 2 : 13 : 18 oder 10 : 65 : 90. Da die Zusammensetzung des Salzes und die Oxydationsstufe des Jods durch die Verhältniszahlen eindeutig bestimmt ist, so braucht die Substanz nicht abgewogen zu werden.

Wir geben jeweilen in der ersten Zeile die abgelesenen cm<sup>3</sup>, in der zweiten Zeile die auf 0,1-n. Lösungen umgerechneten Zahlen.

<sup>1)</sup> Die beiden Stoffe erwärmen sich bedeutend beim Mischen unter Bildung von Diacetyl-salpetersäure, vgl. *Amé Pictet* und *P. Genequand*, B. 35, 2526 (1902).



Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: 0,07882; Titer der NaOH-Lösung: 0,2707

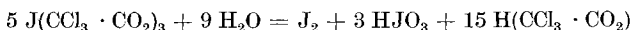
	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	12,00 cm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	21,57 cm <sup>3</sup> NaOH	108,40 cm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10 : 61,7 : 90,3
umger.	9,46	58,39	85,44	
abgel.	7,30	14,63	67,15	10 : 68,8 : 92,0
umger.	5,75	39,60	52,93	
abgel.	28,80	54,60	259,40	10 : 65,1 : 90,07
umger.	22,70	147,80	204,45	
			JPO <sub>4</sub> Ber.	10 : 65 : 90

Es gelingt leicht, in den Lösungen nach den Titrations Phosphation qualitativ reichlich nachzuweisen. Beim Versuche einer gravimetrischen Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat wurden meist etwas zu hohe Werte erhalten, vermutlich weil in den Präparaten noch unausgewaschene freie Phosphorsäure steckte.

### 2. Jod(III)trichloracetat.

In der Absicht, neue Jodisalze von Sauerstoffsäuren darzustellen, wählten wir einige starke organische Säuren und griffen zuerst zur Trichloressigsäure. Nach vielen Versuchen in verschiedener Richtung ergab sich schliesslich, dass auch in diesem Fall die *Fouque'sche* Methode am besten zum Ziele führt, wobei als Lösungs- und Entwässerungsmittel wieder Essigsäure-anhydrid zur Anwendung kommt; zweifellos entsteht dabei zuerst Jod(III)acetat, das beim Abdestillieren durch die stärkere und weniger flüchtige Trichloressigsäure umgesetzt wird.

10 g Trichloressigsäure, 2,5 g Jod (äquiv. Mengen), und eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 6—7 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid mit 2,7 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure ( $d = 1,51$ ) werden in einer Stöpsel-f flasche 20 Minuten lang auf der Maschine geschüttelt, wodurch unter Selbsterwärmung eine klare gelbe Lösung entsteht. Aus dieser Lösung werden im Vakuum das Essigsäure-anhydrid und die überschüssige Salpetersäure vorsichtig abdestilliert, wobei die Badtemperatur nicht über 50° gesteigert werden darf, weil sonst Zersetzung eintritt. Diese Temperatur genügt zur Verflüchtigung des Essigsäure-anhydrids. Durch Zusatz von Äther lässt sich aus der eingengten Lösung ein hellgelber feinpulvriger Niederschlag fällen, der wie beim Jod(III)phosphat beschrieben, unter sorgfältigem Ausschluss der Feuchtigkeit abfiltriert und ungewogen titriert wurde. Nach der Gleichung



entstehen dabei 2 Äquiv. Direktjod, 18 Äquiv. Gesamtsäure, und, nach dem Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure, 18 Äquiv. Jodatjod; die Volumenverhältnisse berechnen sich also unter Zugrundelegung von 0,1-n. Titrierflüssigkeiten zu 10 : 90 : 90.

Bei den Analysen stellte es sich heraus, dass das Abdestillieren des Jods einen Fehler verursachen kann, insofern beim längeren Kochen Jodsäure durch Trichloressigsäure etwas reduziert wird, was die Menge des Direktjods vermehrt. Darum wurde das durch Wasser freigemachte Direktjod mit Äther ausgeschüttelt und die abgetrennte ätherische Schicht nach Unterschichten mit Kaliumjodidlösung und etwas Stärkelösung mit Thiosulfat titriert.

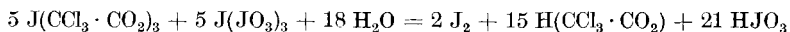
Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: 0,0916; Titer der NaOH: 0,20797

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	13,31 cm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	52,92 cm <sup>3</sup> NaOH	127,25 cm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10 : 90,28 : 95,6
umger.	12,19	110,06	116,56	
abgel.	6,55	26,46	58,93	10 : 91,71 : 89,97
umger.	6,00	55,03	53,98	
abgel.	10,04	38,97	89,49	10 : 88,19 : 89,2
umger.	9,19	81,05	81,97	
			$\text{J}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_3$ Ber.	10 : 90 : 90

### 3. Doppelsalz aus Jod(III)trichloracetat und Jod(III)jodat.

Schon oben wurde erwähnt, dass bei früheren Versuchen zur Darstellung von Jod(III)phosphat durch Erhitzen von Jodsäure in Phosphorsäure eine Ausscheidung von Jod(III)jodat an Stelle des erwarteten Phosphats erfolgte; das Jod(III)jodat ist eben schwer löslich und fällt darum leicht aus.

Wir begegneten einer ähnlichen Erscheinung beim Versuch der Darstellung von Jod(III)trichloracetat durch Oxydation einer Lösung von Jod und Trichloressigsäure in Chloroform oder in Tetrachlorkohlenstoff mit Hilfe von Ozon. An sich wäre diese Darstellungsmethode vorzuziehen, denn hier ist eine Beimischung von Jod(III)acetat ausgeschlossen. Allein es zeigte sich, dass der ausfallende hellgelbe feinpulvrige Niederschlag, der mit den nötigen Vorsichtsmaßnahmen abgesaugt wurde, stets viel zu viel Jodatjod lieferte. Wir vermuteten, dass dem Niederschlag Jodsäure, durch zu weit verlaufende Oxydation entstanden, anhafte; aber der Fehler liess sich durch Herabsetzen der Ozonkonzentration bis auf 0,6 Vol.-proz. nicht verbessern. Die Konstanz der Zahlenverhältnisse in vielen Analysen führten uns schliesslich zur Überzeugung, dass ein Doppelsalz aus einer Molekel Jod(III)trichloracetat und einer Molekel Jod(III)jodat vorliegt. Dieses ergibt bei der Zersetzung mit Wasser



4 Äquiv. Direktjod, 36 Äquiv. Gesamtsäure und 126 Äquiv. Jodatjod, oder also, unter Zugrundelegung von 0,1-n. Lösungen, die Volumenverhältnisse 10 : 90 : 315, was durch folgende Analysen bekräftigt wird.

Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: 0,10108; Titer der NaOH: 0,77904

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	15,14 cm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	18,99 cm <sup>3</sup> NaOH	484,4 cm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10 : 96,7 : 320,0
umger.	15,30	147,92	489,62	
abgel.	3,12	3,71	100,0	10 : 91,7 : 320,9
umger.	3,15	28,90	101,08	
$\text{J}(\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2)_3 + \text{J}(\text{JO}_3)_3$ Ber. 10 : 90 : 315				

Die Bildung des Doppelsalzes bei der Ozonmethode erklärt sich leicht durch die zu hohe Oxydationskraft des Ozons, wodurch das Jod über die Stufe  $\text{J}_2\text{O}_3$  hinaus oxydiert wird; die Schwerlöslichkeit des Doppelsalzes  $\text{J}(\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2)_3 + \text{J}(\text{JO}_3)_3$  bedingt, dass es ausfällt, und dadurch kann man den Stoff fassen, bevor er gänzlich zu Jod(III)jodat,  $\text{J}_4\text{O}_9$ , oder zu Jodpentoxyd oxydiert ist.

Diese Anschauung wird gestützt durch folgende zwei Beobachtungen.

1) Wenn bei der Darstellung von Jod(III)trichloracetat nach der Salpetersäuremethode die Menge des Essigsäure-anhydrids zu spärlich bemessen wird, so muss man mehr Salpetersäure anwenden; dann kristallisiert nach dem Abdestillieren gewöhnlich das eben beschriebene Doppelsalz freiwillig aus, während das richtige, leichter lösliche Jod(III)-trichloracetat eine möglichst sparsame Anwendung von Salpetersäure voraussetzt und stets nur durch Fällen mit Äther zu gewinnen ist.

Folgende Analyse bezieht sich auf ein Präparat des Doppelsalzes Jod(III)trichloracetat + Jod(III)jodat, das bei einem Oxydationsversuch mit Salpetersäure freiwillig ausfiel. Die Bedingungen, unter denen das Doppelsalz entsteht, sind nicht scharf abzugrenzen von denen, die das reine Trichloracetat liefern; alle schädlichen Einflüsse, zuviel Salpetersäure, zu lange Dauer der Destillation, zu hohe Temperatur beim Oxydieren usw. begünstigen die Bildung des Doppelsalzes.

Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: 0,0916; Titer der NaOH: 0,20787

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	12,47	57,00	394,2	10 : 103,7 : 316
umger.	11,42	118,48	361,08	
$\text{J}(\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2)_3 + \text{J}(\text{JO}_3)_3$ Ber. 10 : 90 : 315				

2) *Beger*<sup>1)</sup> hat Lösungen von Jod in Essigsäure-anhydrid mit Ozon oxydiert und das ausfallende Produkt als Jod(III)acetat betrachtet. Wir haben diese Versuche mehrfach wiederholt unter möglicher Milderung der Ozonwirkung, aber stets lieferte der gewonnene gelbe Niederschlag bei der Zersetzung mit Wasser viel zu viel Jodatjod; er enthielt also neben Jod(III)acetat noch Jod(III)jodat,  $\text{J}(\text{JO}_3)_3$ . Doch fanden wir

<sup>1)</sup> Ch. Z. **33**, 1232 (1909).

in diesem Fall wechselnde und meist weit über eine Doppelsalzformel mit dem einfachen Verhältnis  $J(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_3 + J(\text{JO}_3)_3$  hinausgehende Werte für Jodatjod, so dass offenbar Mischungen vorliegen.

4. *Jod(III)dichloracetat.*

*Plotnikow*<sup>1)</sup> hat als Lösungsmittel für seine elektrolytischen Versuche mit Jodtrichlorid Dichloressigsäure verwendet. Es interessierte uns darum zu versuchen, ob ein Dichloracetat des dreiwertigen Jods existiert. Dieses Salz lässt sich in der Tat nach der *Fouque*'schen Methode gewinnen; es muss mit Äther ausgefällt werden und bildet wie das Trichloracetat einen hellgelben feinpulvrigen Niederschlag.

7,7 g Dichloressigsäure und 2,5 g Jodpulver werden mit einer abgekühlten Mischung von 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid und 2,5 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde lang auf der Maschine geschüttelt, wobei das Jod verschwindet und eine gelbe Lösung entsteht; dann wird im Vakuum bei höchstens 50° Badtemperatur abdestilliert, das Salz unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung durch Äther gefällt, unter den üblichen Vorsichtsmassregeln abgesaugt und frisch (ohne abzuwägen) titriert.

Titer der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung: 0,1403; Titer der NaOH: 0,607

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	12,10	25,40	111,20	10 : 90,8 : 91,9
umger.	16,97	154,18	156,01	
abgel.	18,85	40,75	170,0	10 : 93,5 : 90,2
umger.	26,45	247,35	238,51	
$J(\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2)_3$ Ber. 10 : 90 : 90				

5. *Jod(III)monochloracetat.*

Die Darstellung erfolgte wieder nach der obigen Methode, unter Verwendung von Ansätzen aus 5,5 g Monochloressigsäure, 2,5 g Jod, 2,5 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure und 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid, und Fällung mit Äther unter äusserer Kühlung. Im Aussehen unterscheidet sich dieses Salz nicht von den analogen Verbindungen; es ist sehr empfindlich und seine Darstellung recht heikel.

Titer der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung: 0,09771; Titer der NaOH: 0,5341

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	11,51	19,12	102,30	10 : 90,8 : 88,85
umger.	11,25	102,12	99,96	
$J(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2)_3$ Ber. 10 : 90 : 90				

<sup>1)</sup> *ZK.* 47, 723 (1915); *C.* 1916, I. 918.

6. Versuche zur Darstellung von Jod(III)monobromacetat.

Unter Verwendung von Ansätzen aus 2,5 g Jod, 8,5 g Bromessigsäure, 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid und 2,5 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure lässt sich nach dem Abdestillieren bei 57° im Vakuum mit Äther in schlechter Ausbeute ein Doppelsalz mit Jodijodat gewinnen, ähnlich dem unter 3. beschriebenen.

Titer der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung: 0,09771; Titer der NaOH: 0,5341

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	3,45	5,99	102,60	10 : 94,9 : 297,5
umger.	3,37	31,99	100,25	
J(CH <sub>2</sub> Br · CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> + J(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ber.				10 : 90 : 315

7. Jod(III)methansulfonat.

Da die Darstellung nach dem bisher angewandten Verfahren regelmässig in irgend einem Stadium zu explosionsartiger Zersetzung führte, so wurde das Salz aus dem Jod(III)acetat durch direkte Umsetzung mit der berechneten Menge Methansulfosäure<sup>1)</sup> gewonnen, die freigewordene Essigsäure im Vakuum möglichst vertrieben, und der Rückstand, eine hellgelbe krystallinische Masse, rasch auf Ton verstrichen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das nötige Jod(III)acetat haben wir jedesmal nach *Fouque* frisch dargestellt, durch Oxydation einer Lösung von Jod in Essigsäure-anhydrid mit der gerade zureichenden Menge Salpetersäure und Abdestillieren im Vakuum bei einer allmählich bis gegen 50° gesteigerten Badtemperatur; schon bei 60° tritt Zersetzung ein. Wir überzeugten uns durch eine Analyse von der Reinheit des nach dem Auswaschen mit Essigsäure-anhydrid farblosen Jod(III)acetats.

Titer der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung: 0,09163; Titer der NaOH: 0,20787

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	25,7	99,7	224,1	10 : 88,0 : 87,2
umger.	23,55	207,25	205,35	
J(CH <sub>3</sub> · CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ber.				10 : 90 : 90

Das aus diesem Jod(III)acetat gewonnene Jod(III)methansulfonat ist hellgelb und deutlich krystallinisch. Dass in dem Salz eine Schwefelverbindung enthalten ist, lässt sich leicht erkennen, wenn man es mit Natronlauge zersetzt, eindampft und glüht; es entstehen dann Sulfit- und Sulfide, die sich beim Zersetzen des Rückstandes mit Säure durch den Geruch verraten.

<sup>1)</sup> die uns von der *Chem. Fabrik vorm. Sandoz* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war.

Zur Analyse des Jod(III)methansulfonats wurde das beim Zersetzen mit Wasser ausfallende Direktjod mit Äther aufgenommen, wie im Abschnitt 2. beschrieben.

Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: 0,1403; Titer der NaOH: 0,2707

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	13,80	64,73	125,0	10 : 90 : 90,6
umger.	19,36	174,24	175,37	
abgel.	24,34	113,60	219,50	10 : 90,05 : 90,18
umger.	34,13	307,52	307,96	
$\text{J}(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3)_3$ Ber.				10 : 90 : 90

### 8. Elektrolyse von Jod(III)acetat.

Das Leitvermögen, die Dissoziationsverhältnisse und die Elektrolyse von Jodmonochlorid und von Jodtrichlorid im Schmelzfluss und in Lösung sind seit *M. Faraday* Gegenstand verschiedener Untersuchungen<sup>1)</sup> geworden. Aber es fehlte eine Prüfung der elektrolytischen Abscheidung von Jod als Kation aus der Lösung des Jodsalzes einer Sauerstoffsäure. Zwar haben *W. Plotnikow* und *W. Rakotjan*<sup>2)</sup> eine Lösung von Jodtrichlorid in Dichloressigsäure hergestellt, und man könnte sich vorstellen, dass dabei teilweise die Bildung des von uns im 4. Abschnitt beschriebenen Jod(III)dichloracetats stattgefunden habe. Allein in jener Untersuchung wurde nur die anodische Abscheidung von Chlor messend verfolgt, so dass gerade der interessanteste Punkt, die Rolle des Jods als dreiwertiges Kation, als  $\text{J}^{3+}$ , ungeprüft blieb.

Auf Grund von orientierenden Versuchen mit verschiedenen Jodsalzen (*Chrétien's* Jodylsulfat, Jod(III)dichloracetat, Jod(III)acetat) und verschiedenen Lösungsmitteln (konz. Schwefelsäure, Dichloressigsäure, Eisessig, Essigsäure-anhydrid) fanden wir eine gesättigte Lösung von 5 g Jod(III)acetat<sup>3)</sup> in 35 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid zur Elektrolyse am besten geeignet. Diese Lösung kam in ein Bechergläschen, das in einem Exsiccator stand; durch den Deckel desselben waren die Kathode, ein gut versilbertes Platindrahtnetz, und die Anode, eine Platindrahtspirale, eingeführt, und nun wurde mit Gleichstrom von 72 Volt elektrolysiert, wobei die Stromstärke 2—3 Milliamp. betrug. Man kann einige Stunden lang regelmässig elektrolysieren, wobei die Stromstärke allmählich sinkt. Setzt man den Versuch zu lange fort, so

<sup>1)</sup> *P. Walden*, Z. physikal. Ch. **43**, 422 (1903); *W. Plotnikow* und *W. Rakotjan*, Z. physikal. Ch. **84**, 365 (1913); *Ж.* **47**, 723 (1915); *C.* **1916**, I. 918; *M. Rabinowitsch*, Z. physikal. Ch. **119**, 84 (1926); eine Zusammenstellung der Literatur gibt *W. Finkelstein*, Z. physikal. Ch. **124**, 285 (1926).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> frisch nach *Fouque* dargestellt und mit Essigsäure-anhydrid ausgewaschen und von noch vorhandener Salpetersäure befreit.

steigt die Stromstärke wieder an, aber die Silberjodidabscheidung ist dann nicht mehr regelmässig. Hinter den beschriebenen Elektrolysierapparat war ein Kupfercoulombmeter mit einem Draht als Kathode geschaltet. Beim Vorhandensein dreiwertiger Jodkationen ist zu erwarten, dass sich  $\frac{126,92}{3} = 42,3067$  g Jod als Silberjodid auf der Kathode abscheiden, wenn  $\frac{63,57}{2} = 31,785$  g Kupfer aus Kupfersulfat ausgeschieden sind.

Versilberte Drahtnetzkatode	Kupfercoulombmeter
I. nach dem Versuch 14,3720	nach dem Versuch 6,8133
vor dem Versuch 14,3691	vor dem Versuch 6,8110
Gew.-zunahme Gef. 0,0029	Gew.-zunahme 0,0023
Ber. 0,00306	
II. nach dem Versuch 14,5656	nach dem Versuch 6,7823
vor dem Versuch 14,5565	vor dem Versuch 6,7756
Gew.-zunahme Gef. 0,0091	Gew.-zunahme 0,0067
Ber. 0,0089	

Damit ist die dem *Faraday*'schen Gesetze entsprechende Abscheidung von Jod an der Kathode bewiesen.

Wir haben auch versucht, ob die Lösung von Jod(III)acetat in Essigsäure-anhydrid optisch charakterisiert werden kann, indem das Absorptionsspektrum einer derartigen Lösung (5 g Jod(III)acetat in 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid) mit demjenigen einer verdünnten Lösung von Jod in Essigsäure-anhydrid in einer 2 cm-Küvette photographisch verglichen wurde, wobei wir uns der freundlichen Unterstützung von Prof. *A. L. Bernoulli* und von Dr. *H. Hurter* erfreuen durften. Dabei zeigte sich freilich kein typisches Bandenspektrum, aber die Jod(III)acetatlösung absorbiert alles unter 420  $\mu\mu$ , die Jodlösung erst von 400  $\mu\mu$  abwärts; andererseits absorbiert die Jodlösung zwischen 500 und 450  $\mu\mu$  viel stärker als die Jod(III)acetatlösung.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1928.

### Elektrochemische Oxydation des $\alpha$ -Methyl-naphtalins

von **Fr. Fichter** und **Samuel Herszbein**<sup>1)</sup>.

(29. VIII. 28.)

Die elektrochemische Oxydation des Naphtalins ist schon im Jahre 1902 von *A. Panchaud de Bottens*<sup>2)</sup> im Laboratorium von Prof. Dr. *R. Lorenz* in Zürich untersucht worden. Das Ergebnis war eine tiefgreifende Oxydation und Zerstörung, wobei nur  $\alpha$ -Naphtochinon und Phtalsäure als gut charakterisierte Produkte gefasst wurden. Spätere

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. *Samuel Herszbein*, Basel 1928.

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **8**, 673 (1902).

Versuche, die einerseits von *K. Ono*<sup>1)</sup> in Kyoto, andererseits von *Alfred Schetty*<sup>2)</sup> hier durchgeführt wurden, bestätigten, dass der Angriff des Naphthalins mit der Hydroxylierung beginnt und über  $\alpha$ -Naphthol zu den oben aufgezählten Oxydationsprodukten führt, denen sich unter Umständen noch die rote Verbindung aus  $\alpha$ -Naphthol und  $\alpha$ -Naphthochinon<sup>3)</sup> und höhermolekulare, dem Naphthol nahestehende Körper beigesellen.

Wir unternahmen es nun, zu untersuchen, wie sich ein Kohlenwasserstoff der Naphthalinreihe mit einer Seitenkette an der Anode verhält, und wählten zu diesem Zweck das  $\alpha$ -Methyl-naphthalin. Auch über diesen Gegenstand hat schon *Schetty*<sup>4)</sup> gearbeitet; er oxydierte eine Emulsion von  $\alpha$ -Methyl-naphthalin in verdünnter Schwefelsäure bei 80—90° an Bleidioxidanoden. Bei der Wiederholung seiner Versuche fanden wir, dass die Anwendung von Aceton als Lösungsmittel bessere Ausbeuten und ein reineres Produkt gewährleistet; wir haben uns darum ausschliesslich dieser Methode bedient, die auf Grund systematischer Versuchsreihen folgendermassen ausgeführt wird.

#### *Elektro-Oxydation des $\alpha$ -Methyl-naphthalins.*

14,2 g  $\alpha$ -Methyl-naphthalin<sup>5)</sup> (= 0,1 Mol.) werden aufgelöst in 110 cm<sup>3</sup> Aceton und nach Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure in einem verschliessbaren, elektrolytisch voroxydierten Bleitopf mit Rückflusskühler ohne Diaphragma oxydiert, während ein isoliert durch eine Stopfbüchse eingeführter Zinnrührer die Kathode bildet. Die anodische Stromdichte beträgt 0,018 Amp./cm<sup>2</sup>, die Strommenge 1,44 Farad auf 1 Mol. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, die Temperatur des Elektrolyten 20°; der Bleitopf steht in einem Kühlbecken.

Beim Stehen der von etwas Bleisulfat abfiltrierten Lösung kristallisiert ein Oxydationsprodukt in feinen gelblichen Nadelchen aus. Aus dem Filtrat davon wird das Aceton durch Abdestillieren entfernt, und das dabei ausfallende Öl entweder mit Wasserdampf oder für sich im Vakuum destilliert. Bei beiden Methoden erhält man das unverbrauchte  $\alpha$ -Methyl-naphthalin zurück, und als nicht flüchtigen und nicht ohne Zersetzung destillierbaren Rückstand ein harzartiges Gemenge hochmolekularer Stoffe, die teilweise in Alkalilauge etwas löslich sind. Aldehyde sind nicht nachweisbar.

Zehn solcher Versuche lieferten 15 g (10,5%) des kristallisierten Oxydationsproduktes, 52 g (36,6%) Harz, und 55 g (38,7%) unverändertes  $\alpha$ -Methyl-naphthalin, während der Rest (14,2%) wohl teilweise wegen weitgehender Oxydation verloren ging.

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. Japan **42**, 38, 559 (1921).

<sup>2)</sup> *Alfred Schetty*, Diss. Basel 1925, S. 7.

<sup>3)</sup> *Kurt H. Meyer*, B. **42**, 1153 (1909).

<sup>4)</sup> loc. cit. S. 39.

<sup>5)</sup> Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.



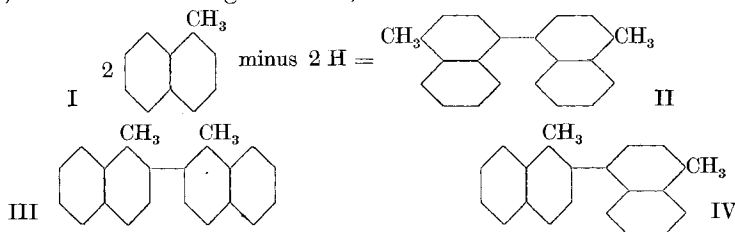
Das kristallisierte Oxydationsprodukt wird aus Aceton unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert und bildet feine, prismatische, farblose Kryställchen vom Smp. 147°. Sie lassen sich aus Benzol, Nitrobenzol, Alkohol oder Bromoform umkristallisieren, doch eignet sich Aceton am besten. Der Stoff ist ein Kohlenwasserstoff; er bildet kein Pikrat.

0,0744 g Subst. gaben 0,2531 g CO<sub>2</sub> und 0,0445 g H<sub>2</sub>O  
 0,1059 g Subst. gaben 0,3632 g CO<sub>2</sub> und 0,0611 g H<sub>2</sub>O  
 0,1790 g Subst. gaben 0,6128 g CO<sub>2</sub> und 0,1068 g H<sub>2</sub>O  
 0,1417 g Subst., 16,75 g Aceton, Siedepunkterhöhung 0,05°  
 0,2921 g Subst., 24,20 g Aceton, Siedepunkterhöhung 0,07°

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 93,57 H 6,43% Mol.-gew. 282,14  
 Gef. „ 92,78; 93,53; 93,36 „ 6,69; 6,46; 6,67% „ 289,3; 294,8

Der Formel nach ist der Kohlenwasserstoff aus dem  $\alpha$ -Methylnaphtalin I hervorgegangen durch Verknüpfung zweier Kerne unter Verlust von Wasserstoff; die wahrscheinlichste Strukturformel ist demnach II, und der Kohlenwasserstoff wäre zu bezeichnen als Dimethyl-1,1'-[dinaphtyl-4,4'].

Das isomere Dimethyl-1,1'-[dinaphtyl-2,2'] III schmilzt bei 227°; der unsymmetrische Kohlenwasserstoff IV, der angesichts des niedrigen Smp.<sup>1)</sup> ebenfalls in Frage kommt, scheint noch nicht bekannt zu sein.



R. Scholl, M. **39**, 232, 234 (1918) Smp. 230°

F. Mayer, O. Schnecko, B. **56**, 1408, 1410 (1923) Smp. 227°

Dibromderivat Smp. 200—201°.

Die beiden Dinaphtyläthane V und VI können kaum aus  $\alpha$ -Methylnaphtalin durch elektrochemische Oxydation hervorgehen; sie unterscheiden sich auch in jedem Punkt von unserm Produkt:



$\alpha, \beta$ -Di-[naphtyl(1)]äthan

Bamberger und Lodter, B. **21**, 54 (1888).

F. Meyer, A. Sieglitz, B. **55**, 1842 (1922);

Smp. 161—162°.

Pikrat Smp. 205°.

Dibromderivat Smp. 211°.

$\alpha, \alpha$ -Di-[naphtyl(1)]äthan

Elbs, J. pr.[2] **47**, 58 (1893);

Smp. 136°.

Lösung fluoresciert violett.

Dibromderivat Smp. 215°.

<sup>1)</sup> Der niedrige Smp. von II gegenüber III steht andererseits in Parallele zu dem niedrigen Smp. des  $\alpha, \alpha'$ -Dinaphtyls (160,5°) im Vergleich zu  $\beta, \beta'$ -Dinaphtyl (180—181°).

Die elektrochemische Bildung des Dimethyl-1,1'-[dinaphtyl] vom Smp. 147° ist insofern bemerkenswert, als hier an einem Kohlenwasserstoff eine einfache Kernverknüpfung ohne Aufnahme von Sauerstoff eingetreten ist. Dergleichen wurde bisher nur bei Phenolen, Phenoläthern und Dialkylanilinen beobachtet<sup>1)</sup>. Versuche, die Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs durch Oxydation zu bestimmen, scheiterten daran, dass der Stoff entweder nicht angegriffen oder dann ganz aufoxydiert wurde.

*Bromierung des Dimethyl-1,1'-[dinaphtyl] vom Smp. 147°.*

0,75 g Kohlenwasserstoff wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 1 g Brom am eingeschliffenen Rückflusskühler 19 Stdn. lang im Sieden erhalten; am Schluss wurden nochmals 0,3 g Brom zugegeben und erwärmt, aber es entwickelte sich kein Bromwasserstoff mehr. Beim Erkalten fielen 0,33, nach dem Einengen weitere 0,22 g eines gelben krystallinischen Pulvers aus; die Mutterlauge lieferte beim Verjagen des Lösungsmittels eine schaumartige Masse.

Das Hauptprodukt wurde aus Aceton umkrystallisiert und bildete dann farblose, feine Schüppchen vom Smp. 243°; die Kryställchen sind wahrscheinlich rhombisch. Der Analyse nach liegt ein Dimethyl-1,1'-[dibromdinaphtyl] vor.

0,1240 g Subst. gaben 0,1052 g AgBr  
 $C_{22}H_{16}Br_2$  Ber. Br 36,33%  
 Gef. „ 36,10%

Der amorphe Rückstand ist reicher an Brom, seine Zusammensetzung entspricht nahezu einem Tetrabromderivat  $C_{22}H_{14}Br_4$  (Ber. 53,48% Br, Gef. 52,92%), doch liegt vermutlich ein Gemisch vor.

*Nitrierung des Dimethyl-1,1'-[dinaphtyl] vom Smp. 147°.*

1 g des Kohlenwasserstoffs, 10 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1,5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d = 1,4) werden auf dem Wasserbad bis zur Auflösung und dann noch einige Zeit weiter erwärmt. Beim Fällen mit Wasser erhält man einen gelben Brei des Nitroderivats, das aber nicht richtig krystallisiert ist. Man erhält es beim Auflösen in Alkohol oder in Eisessig immer nur als Pulver vom Zersetzungspunkt 125—130°. Auch andere Lösungsmittel wie Aceton, Äther, Chloroform, Benzol liefern keine Krystalle. Der Stoff enthält der Analyse nach zwei Nitrogruppen, ist aber vermutlich ein Gemisch von Isomeren.

0,3195 g Subst. gaben 20,55 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11,5°, 736,2 mm)  
 $C_{22}H_{16}O_4N_2$  Ber. N 7,53%  
 Gef. „ 7,49%

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1928.

<sup>1)</sup> Vgl. Chem. Weekblad 23, 302ff. (1926). — Einen Angriff der Seitenkette des  $\alpha$ -Methyl-naphtalins haben wir nicht nachgewiesen.

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1928.**

---

**Juin.**

175. *Augsberger (Alex.)*. Beitrag zur Technik und Theorie der Ultrafiltration. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — Bioch. Z. **196**, 276.
176. *Baechler (Louis)*. Chemische Untersuchungen über die Früchte von *Crataegus Oxyacantha*. Diss. Basel (Prof. Zörnig und Dr. Casparis).
177. *Baur (Emil)*. Natriumsalicylat und Salicylsäure und das einseitige Gleichgewicht. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule — Z. physikal. Ch. **134**, 87.
178. *Bolliger (Guido)*. Etude sur la sulfonation de l'alpha-chloronaphtaline. Thèse. Genève (Dr. Ferrero).
179. *Briner (E.)*. La fixation de l'azote sous forme d'oxyde par les décharges électriques. Son avenir industriel. Genève. Univ. — Bull. Soc. chimique de Belgique, **37**, 169.
180. *Capeller (Rodolphe de)*. Contribution à l'étude des dérivés anthracéniques optiquement actifs. Thèse. Genève (Dr. Goudet).
181. *Cynberg (D.)*. Recherches sur la catalase. Recherches sur la transformation de la matière chez le *Raphanus*. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
182. *Elser (E.)*. Weitere Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Aschenbestandteile des Honigs. Liebefeld. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Z. Unters. Lebensmittel, **55**, 246.
183. *Hof (Max)*. Beitrag zur Harnstoffbestimmung im Urin. Davos. Schweiz. Forschungsinst. — Bioch. Z. **195**, 206.
184. *Kalberer (O. E.)*. Zum spektrochemischen Nachweis von Obstwein in Wein. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Z. Unters. Nahrungsmittel, **55**, 214.
185. *Kleiber (M.)* und *Wirth (A.)*. Ein Gasanalysenautomat für Respirationsversuche. Zürich. Inst. für Haustierernährung der Techn. Hochschule. — Bioch. Z. **192**, 241.
186. *Kojima (Yuzuru)*. Fortgesetzte Untersuchungen über die Frage der Entstehung von Zucker aus Fett. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **197**, 31.
187. *Kuhn (Richard)* und *Albrecht (Otto)*. Über einen optisch aktiven Küpenfarbstoff ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom; d- und l-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **464**, 91.
188. *Laar (J. J. van)*. Über den Wert der spezifischen Wärmen  $C_1'$  und  $C_2'$  der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes längs der Grenzlinie bei der kritischen Temperatur und bei  $T=0$ , und noch einiges über die Verdampfungswärme bei  $T=0$ . Tavel sur Clarens. — Z. physikal. Ch. **139**, 311.
189. *Laar (J. J. van)*. Einiges über Dampfspannungen von einheitlichen Stoffen und von binären Gemischen. Dampfdrucke von Quecksilber und Graphit. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **171**, 42.
190. *Posternak (S.)*. Sur la limite de dégradation des lactotyries par la trypsine. Genève. — C. r. **186**, 1762.
191. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über Vanille, Vanillin und ihre Mischungen mit Zucker. Basel. — Z. Unters. Nahrungsm. **55**, 424.
192. *Rosenthal (Hermann)*. Beiträge zur Kenntnis des Perubalsams. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
193. *Rubinstein (Leopold)*. Über Aldehydammoniake. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

194. *Savard (Jean)*. Sur les courbes d'absorption ultra-violette de la pulégone et de l'isopulégone. Zurich. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Bl. **43**, 524.
195. *Savard (Jean)*. Courbes d'absorption des pulégonénols. Zurich. — C. r. **186**, 1738.
196. *Schaefer (Karl)*. Untersuchungen über Pulegon und Pulegensäure. Hydrierung von Oxymethylen-tetrahydrocarvon. Diss. Basel (Prof. Rupe).
197. *Schenk (Max)*. Über die katalytische Wirkung der Kohle in galvanischen Primärelementen. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
198. *Schlöpfer (P.)* und *Hofmann (E.)*. Kritische Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenoxyds. Zürich. Prüfungsanstalt für Brennstoffe, T. H. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **1927**, Nr. 10 u. 12.
199. *Seidel (Paul)*. Untersuchungen über die Einwirkung oxydativer Zusätze beim Bäuchprozess. Riehen bei Basel. — Z. angew. Ch. **41**, 698.
200. *Stettbacher (Alfred)*. Penta-erythrit-tetranitrat als Militärsprengstoff. Schwamendingen bei Zürich. — Z. angew. Ch. **41**, 716.
201. *Teves (M. C.)*. Über Druckverbreitung von Absorptionsbanden. Zürich. — Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Z. Physik, **48**, 244.
202. *Urbain (Edouard)* und *Henri (Victor)*. Formation d'ammoniaque dans la préparation du phosphore. Zurich. — C. r. **186**, 1207.
203. *Waser (Ernst)*. Synthese der organischen Arzneimittel. (Stuttgart) Zürich.
204. *Wetzel (Kurt)*. Über den Abbau einiger Harze zum Zwecke ihrer Prüfung auf Identität und Reinheit. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
205. *Wieser (Moses)*. Beiträge zur Kenntnis der mineralischen Zusammensetzung einiger Nahrungsmittel. Diss. Basel (Prof. Spiro).

### Juillet.

206. *Cherbuliez (E.)* et *Rosenberg (P.)*. Recherches sur les silicates. Genève. Lab. de ch. inorg. et org. de l'Univ. — Helv. **11**, 731.
207. *Diesbach (Henri de)* et *Janzen (Tonny)*. Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **11**, 724.
208. *Duboux (M.)* et *Mermoud (R.)*. L'inversion du sucre interprétée par la théorie dualiste de la catalyse et par l'activité des ions H. Lausanne. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Helv. **11**, 583.
209. *Duparc (L.)* et *Rogovine (E.)*. Sur un nouvel indicateur pour le dosage volumétrique de l'acide phosphorique. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **11**, 598.
210. *Duparc (L.)*, *Rogovine (E.)* et *Wenger (P.)*. Interprétation des réactions d'oxydation et de réduction de la chimie analytique par la théorie électronique. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **11**, 577.
211. *Dutoit (Paul)* et *Schnorf (Armand)*. Sur l'azoture de calcium. Lausanne. — C. r. **187**, 300.
212. *Escher (H. H.)*. Krystallisierte Carotinoide aus Blüten des Wiesenranunkels und aus Hagebutten. Zürich. Pharmakol. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 752.
213. *Ecard (Henri)*. Contribution à l'étude des ferments oxydants. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
214. *Fichter (Friedrich)* and *Brunner (Ernst)*. The Action of Fluorine upon Aqueous Solutions of Chromium and Manganese Salts. Basle. Univ. — Soc. **1928**, 1862.
215. *Fichter (Fr.)* und *Stern (Salomon)*. Über Mercuri-tetrammin-persulfat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **11**, 754.
216. *Karrer (P.)* und *Salomon (Harry)*. Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 711.
217. *Kjelsberg (F.)* und *Müller (Arno)*. Beitrag zur Charakteristik der Butyrate und Isobutyrate. La Plaine bei Genf. Allondonwerke. — Dtsch. Parfümerieztg. **14**, 235.
218. *Kohlschütter (V.)*. Smith-Haber's Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. 3. Aufl. (Karlsruhe) Bern.
219. *Kuhn (Richard)* und *Wassermann (Albert)*. Über die Abhängigkeit der katalytischen und oxydatischen Wirkungen des Eisens von seinem Adsorptionszustand. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **61**, 1550.

220. *Kuhn (Richard) und Wassermann (Albert)*. Zur Konfiguration der Poly-methylen-dicarbonensäuren. cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonensäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 600.
221. *Kuhn (Richard), Winterstein (Alfred) und Wiegand (Willy)*. Der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten. Über das Vorkommen von Polym-Farbstoffen im Pflanzenreiche. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. und Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 716.
222. *Lugrin (Jean Philippe)*. Recherches sur les systèmes peroxyde d'azote-phosphate de chaux et peroxyde d'azote-carbonate de chaux. Thèse. Genève (Prof. Briner).
223. *Naegeli (C.) und Stefanovitsch (G.)*. Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren. Der Abbau der Chaulmoograsäure zum Homohydnocarpylamin. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 609.
224. *Posternak (Swigel) et Posternak (Théodore)*. Sur la labilité des chaînes d'acides sérine-phosphoriques et sur une réaction générale des tyrimines. Genève. — C. r. **187**, 313.
225. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Analytisches über Vanillin und Vanillinzucker. Basel. — Ch. Z. **52**, 537.
226. *Rosenberg (Paul)*. Recherches sur les silicates. Thèse. Genève (Prof. Cherbuliez).
227. *Rosenthaler (L.)*. Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. 3. Aufl. (Berlin) Bern.
228. *Rosenthaler (L.)*. Zur Kenntnis der Handelspräparate des Hexamethylentetramins (Ein Beitrag zur Morphologie chemischer Arzneimittel). Bern. Univ. — Apoth. Ztg. **43**, 653.
229. *Rupe (H.) und Giesler (Louisa)*. Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. Dimethyloctylenaldehyd, Tertiärbutyl-methylacrolein und Versuche mit dem Acetylen-carbinol aus Acetophenon. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **11**, 656.
230. *Rupe (H.) und Wassilieff (Natalie)*. Ein praktischer Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktmethode. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **11**, 713.
231. *Ruzicka (L.), Schinz (H.) und Pfeiffer (M.)*. Über die Herstellung methylierter 14-, 15- und 17-gliedriger cyclischer Ketone. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co., A. G. — Helv. **11**, 700.
232. *Ruzicka (L.), Stoll (M.) und Schinz (H.)*. Über den 10-, 11-, 20- und 22-gliedrigen Kohlenstoffring und über die Bildung aliphatischer Ketone neben den cyclischen bei der Zersetzung von Metallsalzen der Polymethylen-dicarbonensäuren. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co., A. G. — Helv. **11**, 670.
233. *Staudinger (H.) und Freudenberger (H.)*. Über Thio-benzophenon. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **61**, 1576.
234. *Tschirch (A.), Rosenthal (H.) und Friedländer (G.)*. Die Wertbestimmung des Perubalsams. Bern. Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 85.
235. *Tschirch (A.) und Schmitz (P.)*. Die Wertbestimmung des Rhabarber. Bern. Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 88.
236. *Wiegner (Georg), Tuorila (P.) und Müller (H.)*. Über Koagulationen. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. Pflanzenernährung, **11**, 185.
237. *Wildi (Heinrich)*. Butterfettbestimmung in butterhaltigen Kochfetten. Horn. — Mitt. **19**, 102.

### Août.

238. *Aely (H. Elisabeth)*. Struktur und Anregungsstufen der Molekeln einiger Nitrile, bestimmt durch das ultraviolette Absorptionsspektrum der Dämpfe. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Z. physikal. Ch. **135**, 251.
239. *Allemann (Ernst)*. Bestimmung von Ionenteilungskoeffizienten. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur) und Z. El. Ch. **34**, 373.
240. *Beck (Gottfried)*. Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen drei- und mehrwertiger Elemente. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. der Univ. — Z. anorg. Ch. **174**, 31.

241. *Dienger (Georges)*. Verhalten der Butylbromide bei ihrer Umwandlung. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur) und Z. physikal. Ch. **136**, 93.
242. *Hartmann (Max)*. Saure Seifen. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Ges. für Chem. Ind. in Basel. — Pharm. Acta Helv. **3**, 97.
243. *Koller-Aeby (H.)*. Über die Auflösung von kolloidem Silber in Wasserstoffsperoxyd. Winterthur. — Koll. Z. **45**, 371.
244. *Läuchli (Alfred)*. Über die Absorption des ultravioletten Lichtes in Ozon. Diss. Univ. Zürich und Helv. phys. Acta, **1**, 208.
245. *Messner (Wunibald)*. Über die Umlagerung des Methincyclohexanols zum Cyclohexyliden-acetaldehyd. Diss. Basel (Prof. Rupe).
246. *Nievergelt (Otto)*. Über Blütenfarbstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
247. *Rosenthaler (L.)*. Über ein Pfefferminzöl aus dem Kanton Tessin. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 101.
248. *Rosenthaler (L.)*. Ein Beitrag zur Untersuchung von Perubalsam, Tolubalsam und Styax. Bern. Univ. — Pharm. Zentralhalle, **73**, 837.
249. *Tuorila (Pauli)*. Über Beziehungen zwischen Koagulationen, elektrokinetischen Wanderungsgeschwindigkeiten, Ionenhydratation und chemische Beeinflussung. Experimentelle Untersuchungen an Ton-, Quarz- und Permutitsuspensionen. Zürich. Techn. Hochschule. — Kolloidchem. Beih. **27**, 44.
250. *Vogel (Hans)*. Die Synthese des Rohrzuckers. Genf. Univ. — Centralbl. Zuckerindustrie, **36**, 964.
251. *Waser (Ernst)*. Viscose oder Acetatseide. Zürich. — Melliand's Textilber. **9**, 485.

### Septembre.

252. *Baur (Emil)*. Über sensibilisierte Photolysen. Zürich. — Z. El. Ch. **34**, 595.
253. *Blom (A.)*. Über einige kolloidchemische Probleme. Zürich. Materialprüfungsanstalt an der T. H. — Farben-Ztg. **33**, 1969.
254. *Elser (E.)*. Vergleichende Untersuchung der Aschenbestandteile bei verschiedenen Honigtypen. Liebefeld. — Archiv für Bienenkunde, **7**, 48.
255. *Fellenberg (Th. von)*. Eine Reaktion zur Gehaltbestimmung der Enzianbranntweine an ätherischen Ölen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 242.
256. *Flachs (Rolf)*. Beitrag zur Bestimmung des Naphtalins in festen, flüssigen und gasförmigen Kohledestillationsprodukten. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).
257. *Gassmann (Th.)*. Über die künstliche Darstellung des Hauptbestandteiles der Knochen und der Zähne. Zürich-Vevey. — Z. physiol. Ch. **178**, 62.
258. *Janzen (Tommy)*. Contribution à l'étude de la dinaphtanthracène-diquinone et de ses dérivés. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
259. *Jeanprêtre*. L'emploi de l'acide citrique dans le traitement des vins. Neuchâtel. — Mitt. **19**, 252.
260. *Kuhn (Richard)* und *Albrecht (Otto)*. Über Ringneigung beim  $\alpha$ -Dinaphtyl. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **465**, 282.
261. *Mai (Julius)*. Über Tetraphosphortriselenid und Phosphorsulfoselenide. Bern. Anorg.-chem. Lab. der Univ. — B. **61**, 1807.
262. *Savard (Jean)*. Sur la courbe d'absorption ultra-violette des pulégonénols. Zurich. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Bl. **43**, 978.
263. *Schwarz (Fritz)*. Eine Verschärfung der Benzidinreaktion. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. der Univ. — Dtsch. Zeitschr. Gerichtl. Med. **12**, 216.
264. *Schweizer (Ch.)*. Über Mehlbleichung. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 223.
265. *Waser (E.)*. Über eine neue Homogen-Verbleiung. Zürich. — Ch. Z. **52**, 719.

## Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

### *Livres reçus par la Rédaction:*

Die Beziehungen des Phosphors zum Nucleinstoffwechsel und zur Entstehung der Krebs- und Gichtkrankheit, von Dr. *Th. Gassmann*, Bern 1928, K. J. Wyss Erben.

Industrial Chemistry. An elementary treatise for the student and general reader, by *Emil Raymond Riegel*, Ph. D., Professor. The Chemical Catalogue Company Inc., New York, § 9.—.

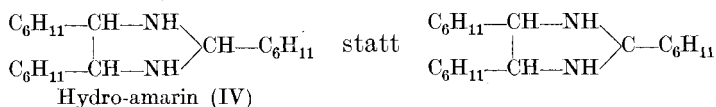
Abstracts of Scientific and technical publications from the Massachusetts Institute of Technology. Number 1, January 1928; Number 2, July 1928. The Technology Press, Cambridge, Mass., 1928.

Tables annuelles internationales de constantes et données numériques, vol. VI (1923—1924), 2 vol. In—4°, contenant XXXIV et 1674 p. Publiées par le Comité international. Secrétaire général: *M. Charles Marie*. Dépositaires: Gauthiers-Villars & Cie., Paris, 1927 et 1928. Broché frs. 530. —, relié frs. 610.— (\$ 25.—).

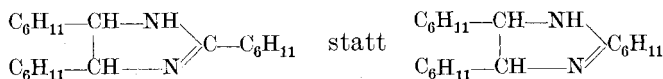
### Errata.

Helv. **11**, (Abhandlung *Th. Wagner-Jauregg*), Seite 786, Zeile 10 von oben, lies Rotationsdispersion statt Rodationsdispersion.

Helv. **11**, (Abhandlung *E. Waser* und *A. Gratsos*), Seite 945, Zeile 15 von oben, lies

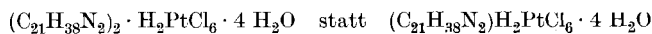


Seite 954, Zeile 19 von unten, lies



Seite 960, Zeile 18 von oben, lies 170<sup>0</sup> statt 70<sup>0</sup>.

Seite 964, Zeile 23 von oben, lies



Seite 964, Zeile 25 von oben, lies

