

Helvetica
Chimica
Acta

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

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

TABLE OF CONTENTS

Volume 12 Issue 1 , Pages 3 - 1200 (1929)

Article

Synthese und Abbau in der Reihe des Tetrahydro-
diphenylenoxydes (p 3-16)

F. Ebel

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120101

Über Abkömmlinge des Bz-Tetrahydro-cumarons (p 16-19)

F. Ebel, F. Huber, A. Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120102

Norcaran (p 19-26)

Fr. Ebel, R. Brunner, P. Mangelli

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120103

Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer
ungesättigter Fettsäuren (p 27-49)

H. H. Escher

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120104

Chinoxaline aus Campherchinon und aromatischen ortho-
Diaminen (p 50-60)

A. Heckendorn

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120105

Ersatz der Hydroxylgruppe in Oxysäure-estern durch Chlor
mittels Phosphoroxychlorid und Pyridin. (Sterischer Verlauf
der Substitution) (p 61-63)

Theodor Wagner-Jauregg

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120106

Über konjugierte Doppelbindungen VII. Bestimmung der
Seitenketten im Bixin und Crocetin (p 64-71)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein, László Karlovitz

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120107

Über Derivate des 2-Methyl-anthrachinons und des Anthraflavons. (III. Mitteilung über Anthracenderivate) (p 71-99)

Paul Ruggli, Emil Merz

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120108

Bemerkungen über die Destillation höherer ungesättigter Fettsäuren (p 99-102)

H. H. Escher

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120109

Überführung höherer Fettsäuren in ihre Bariumseifen (p 103-105)

H. H. Escher

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120110

Untersuchungen über Adsorption von Gasen und Dämpfen durch verschiedene Sorten von Silica-Gel (p 105-113)

E. Bosshard, E. Jaag

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120111

Sur la nitration des méthane- et éthane-sulfonyl-p-phénétidines (p 113-121)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120112

Zinkoxyd und Chlorophyll als optische Sensibilisatoren (p 121-153)

Jakob Böhi

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120113

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés I. Ozonation de l'éthylène (p 154-181)

E. Briner, P. Schnorf

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120114

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés II. Ozonation du propylène et d'un gaz de cracking (p 181-186)

E. Briner, P. Schnorf

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120115

Eine spezifische Farbenreaktion auf Ergosterin und seine Umwandlungsprodukte (p 187-193)

E. P. Häussler, E. Brauchli

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120116

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. IV. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexyliden-3-acetaldehyd (p 193-204)

H. Rupe, Alois Gassmann

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120117

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau II. Eine Entgegnung (p 205-207)

C. Naegeli

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120118

Über die Oxydation des Kobalt(II)sulfats und Kalium-kobalt(II) oxalats mit Ozon (p 208-213)

Ernst Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120119

Oxydationen mit Fluor XI. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Thallium, Mangan, Kupfer und Blei (p 214-221)

Fr. Fichter, Ernst Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120120

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 221)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120121

Erratum

Erratum (p 221)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120122

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1928 (p 222-224)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120123

Article

Über die Konstitution der Borwasserstoffe (p 225-227)

Egon Wiberg

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120124

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau III. Der Abbau der gesättigten Fettsäuren und der Benzoesäure (p 227-261)

C. Naegeli, Lydia Grüntuch, P. Lendorff

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120125

Sur un essai de transposition du pentacétylglucose α en pentacétylglucose β (p 261-263)

Alfred Georg

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120126

Über das Klettern von Krystallen II (p 264-269)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120127

Über einige neue Campherbasen (p 270-277)

Hans W. Egli

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120128

Zur Biochemie der Carotinoide (p 278-285)

Beth v. Euler, Hans v. Euler, P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120129

Zur Kenntnis des Lycopins. XI. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe (p 285-291)

P. Karrer, W. E. Bachmann

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120130

Zur Konstitution des Monardaeins und Salvianins. XII.
Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe (p 292-295)

P. Karrer, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120131

Über die Verzögerungszeit bei Selbstentzündungen und
Explosionen (p 295-304)

Max Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120132

Über die Verwendung von methylalkoholischem
Bariumhydroxyd (p 304)

C. Neuberg

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120133

Oxydationen mit Fluor XII. Einwirkung von Fluor auf
Salpetersäure, Perchlorsäure und verwandte Verbindungen
(p 305-313)

Fr. Fichter, Ernst Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120134

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: (Die Redaktion
verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten
Werke) (p 313)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120135

Bericht des Vorstandes über das Jahr 1928 (p 314)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120136

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1928
(p 315-316)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120137

Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse de
protides. II. Les éthers acétylés des amino-acides (p 317-329)

E. Cherbuliez, Pl. Plattner

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120138

Erwiderung zu den Notizen von **G. Mie** und **J. Hengstenberg** und
H. Staudinger und **R. Signer** zu meiner Arbeit: Röntgenometrische
Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen
(p 330-331)

Emil Ott

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120139

Über Benzoylderivate des Diamino-äthylens und ihre
Umwandlung in Imidazolone. (I. Mitteilung über
Imidazol-Spaltungsprodukte) (p 332-361)

Paul Ruggli, Roger Ratti, Ernst Henzi

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120140

Über die Gewinnung von Imidazol-Lösungen und Imidazol-Spaltungsprodukten. (II. Mitteilung über Imidazol-Spaltungsprodukte) (p 362-364)

Paul Ruggli, Ernst Henzi

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120141

Über Diastereomerie I. Konfiguration des Ephedrins (p 365-376)

Hermann Emde

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120142

Über Diastereomerie II. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Salzsäure (p 377-384)

Hermann Emde

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120143

Über Diastereomerie III. Chlor- und Brom-ephedrine (p 384-399)

Hermann Emde

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120144

Über Diastereomerie IV. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Schwefelsäure (p 399-405)

Hermann Emde

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120145

Halogensubstitutionsprodukte des Thyronins (Desjod-thyroxins) (p 405-414)

K. Schuegraf

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120146

Der enzymatische Abbau von Zellstoff und Baumwolle (p 414-417)

O. Faust, P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120147

Über die katalytische Hydrierung von Phenol- und Naphtol-äthern mit Wasserstoff und Platin (p 418-443)

E. Waser, H. Sommer, C. Landweer, C. Gaza

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120148

Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen Molekeln (p 443-449)

Fr. Ebel, E. Bretscher

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120149

Untersuchung der gegenseitigen Abhängigkeit der Atombindungen. Wärmetönung der Reaktion $2 PF_3 + O_2 = 2 POF_3$. Beschreibung eines neuen Gas calorimeters (p 450-463)

Fr. Ebel, E. Bretscher

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120150

Sur les acides-alcools polyméthylène-carboniques de 8 a 21 atomes de carbone (p 463-492)

P. Chuit, J. Hausser

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120151

Über konjugierte Doppelbindungen VIII (p 493-498)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120152

Über konjugierte Doppelbindungen IX. Der Farbstoff der Judenkirschen (*Physalis Alkekengi* und *Physalis Franchetti*) (p 499-506)

Richard Kuhn, Willy Wiegand

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120153

Darstellung eines krystallisierten herzwirksamen Glykosides aus *Convallaria majalis*, L (p 506-511)

Walter Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120154

Topochemische Reaktionen (p 512-529)

V. Kohlschütter

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120155

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. III. Ozonation des butylènes, des aldéhydes et de l'acétone (p 529-553)

E. Briner, R. Meier

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120156

Die Einwirkung von Senfölen und Chlorwasserstoff auf mehrwertige Phenole (p 554-557)

P. Karrer, Ernst Weiss

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120157

Über die Kaliumpermanganatoxydation von Carotinoiden (p 558)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120158

Elektrolyse von Ammoniumacetat und Ammoniumcapronat (p 559-572)

Fr. Fichter, Werner Lindenmaier

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120159

Oxydationen mit Fluor XIII. Einwirkung von Fluor auf alkalische Acetatlösungen (p 573-576)

Fr. Fichter, Ernst Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120160

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: (Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke) (p 576)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120161

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1928 (p 577-580)

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120162

Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Nitromethan
(p 581-583)

Mysore Guru Srinivasa Rao, Collurayana Srikantia, Mysore Sesha Iyengar

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120163

Recherches sur l' α -chloronaphtalène IV. La chloruration du
naphtalène en phase dissoute (p 583-603)

P. Ferrero, M. Fehlmann

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120164

Synthèse de la hexahydro- β -collidine (p 604-609)

M. de Montmollin, M. Martenet

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120165

Préparation d'amines halogénées aliphatique libres
(p 610-616)

M. de Montmollin, E. Zolliker

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120166

Polysaccharide XXXIX. Über den enzymatischen Abbau von
Chitin und Chitosan I. (p 616-637)

P. Karrer, A. Hofmann

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120167

Beiträge zur katalytischen Hydrierung der Cyanverbindungen.
Die Reduktion des Phenyl-cyan-brenztraubensäure-esters,
des Benzoyl-cyan-essigesters und des Benzyliden-cyan-es-
sigesters (p 637-649)

H. Rupe, Bernhard Pieper

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120168

Sur la nitration de la 4-méthyl-diphénylcétone et de la
2,4-diméthyl-diphénylcétone (p 649-662)

Louis Chardonens

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120169

Zur Kenntnis der o-Aminobenzolsulfosäure (Orthanilsäure)
(p 663-668)

Hans Eduard Fierz, Emil Schlittler, Hans Waldmann

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120170

Etude sur les sulfamides aromatiques (p 669-699)

J. et P. Koetschet

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120171

Sur une nouvelle série de produits de dépolymérisation de
l'amidon (p 700-713)

Amé Pietet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120172

Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. I. De quelques
réactions spécifiques et spéciales des cations et anions les
plus usuels (p 713-740)

Grégoire Gutzeit

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120173

Über Bixin. (XIII. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe.)
(p 741-756)

P. Karrer, A. Helfenstein, Rose Widmer, Th. B. van Itallie

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120174

Die elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylo-4-sulfonsäure
(p 756-785)

Moriaki Yokoyama

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120175

Rectification au sujet du mémoire: Sur la nitration des
méthane-et éthanesulfonyl-p-phénétidines (p 786)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:57PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120176

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non
saturés IV. Ozonation de l'acétylène (p 786-790)

E. Briner, R. Wunenburger

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120177

Pflanzenfarbstoffe XIV. Über einen Carotinoidfarbstoff aus
Mais: Zeaxanthin (1. Mitteilung) (p 790-792)

P. Karrer, H. Salomon, H. Wehrli

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120178

Formeln für die sensibilisierte Photolyse (p 793-806)

Emil Baur

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120179

Recherches sur l'azoturation du manganèse (p 806-817)

L. Dupare, P. Wenger, Ch. Cimerman

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120180

Note sur la destruction des matières organiques pour le
dosage des constituants des cendres (p 818-819)

Emile Cherbuliez

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120181

Bemerkungen zur Arbeit von Fr. Ebel und E. Bretscher über
"Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen
Molekeln" (p 820-821)

G. Schwarzenbach

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120182

Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure
(p 821-826)

Fr. Fichter, Israel Stein

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120183

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 826)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120184

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse
1929 (p 827-828)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120185

Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. II. Méthode d'analyse rapide "à la touche" des cations et anions les plus usuels (p 829-850)

Grégoire Gutzeit

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120186

Réduction des éthers diméthyliques des acides polyméthylène-dicarboniques de 15 à 21 atomes de carbone, par le sodium et l'alcool (p 850-859)

P. Chuit, J. Hausser

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120187

Quelques propriétés physico-chimiques des acides éthane- et méthane-sulfonique (p 859-865)

A. Berthoud

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120188

Sur quelques dérivés du 4,4'-diamino-diphénylméthane (p 865-869)

H. Rivier, A. Farine

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120189

Préparations d'amines aliphatiques secondaires mixtes dihalogénées I (p 870-873)

M. de Montmollin, P. Matile

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120190

Préparation d'amines aliphatiques secondaires mixtes dihalogénées II (p 873-881)

M. de Montmollin, F. Achermann

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120191

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques I. Influence de la nature des électrodes sur la production d'oxyde d'azote dans l'arc électrique (p 881-893)

E. Briner, A. Rivier

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120192

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau IV. Der Abbau des Perhydro-norbixins. (Vorläufige Mitteilung) (p 894-899)

C. Naegeli, P. Lendorff

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120193

Über konjugierte Doppelbindungen X. Zur Kenntnis der thylen-gruppe als Chromophor (p 899-903)

Richard Kuhn, Alfred Winterstein

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120194

Über konjugierte Doppelbindungen XI. Über das Bixin und seinen Abbau zum Bixan (p 904-915)

Richard Kuhn, Ludwig Ehmann

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120195

Über Tetramethyl-margarinsäure und Tetramethyl-stearinsäure (p 915-919)

Richard Kuhn, Harusada Suginomé

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120196

Note sur la chimiothérapie de la tuberculose (p 920-921)

Emile Cherbulez

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120197

Zur Kenntnis der Nitro-chlor-toluole (p 921-934)

Louis Gindraux

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120198

Über hochpolymere Verbindungen. 22. Mitteilung. Über die Konstitution des Poly-indens (p 934-957)

H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19290120199

Über hochpolymere Verbindungen. 23. Mitteilung. Verhalten der Poly-indene beim Erhitzen (p 958-961)

H. Staudinger, H. Johner, V. Wiedersheim

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201100

Über hochpolymere Verbindungen. 24. Mitteilung. Über die Hydro-poly-indene (p 962-972)

H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann, V. Wiedersheim

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201101

Über hochpolymere Verbindungen. 25. Mitteilung. Über das Poly-anethol (p 972-984)

H. Staudinger, M. Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201102

Pflanzenfarbstoffe XV. Der Zucker des β -Crocins (p 985-986)

P. Karrer, Kozo Miki

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201103

Polysaccharide XXXX. Über den enzymatischen Abbau von Chitin II (p 986-988)

P. Karrer, Götz v. François

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201104

Polysaccharide XXXXI. Über das Verhalten der sog. Lilienfeld-Seide gegen Cellulase (p 989-990)

P. Karrer, P. Orsi Mangelli

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201105

Neue Darstellung von Phloroglucinaldehyd-4-methyläther sowie Darstellung seines Tetracetyl-glucosids (p 991-993)

P. Karrer, N. Lichtenstein, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201106

Über die Oxydation von Salzen einbasischer Fettsäuren mit Kaliumpercarbonat und Kaliumpersulfat (p 993-1002)

Fr. Fichter, Heinrich Lapin

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201107

Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie
minérale (p 1003-1012)

W. P. Jorissen

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201108

Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie
organique (p 1012-1019)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201109

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse
1929 (p 1019-1024)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201110

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 1024)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201111

Erratum

Erratum (p 1024)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201112

Article

Zur Kenntnis der Phosphate und Arsenate (p 1025-1033)

Fritz Ephraim, Carlo Rossetti

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201113

Über Konstitution und Abbau der nitrierten

1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure. (1. Mitteilung über
Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte) (p 1034-1051)

Paul Ruggli, F. Knapp, E. Merz, A. Zimmermann

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201114

Sur un soi-disant dérivé mononitré en 2 de l'éthane-sulfonyl-p-
phénétidine, fusible α 179°, décrit par Autenrieth et Bernheim
(p 1051-1052)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201115

Sur quelques expériences relative α un procédé de nitration
des combinaisons aromatiques en solution alcoolique
(p 1053-1059)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201116

Studies in stereochemical structure. Part 1. Optically active
glycols derived from D (-)-Mandelic Acid (p 1060-1067)

Robert Roger

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201117

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et
l'ammoniac V. Ammoniacation de dérivés du phénol, du
naphtol et des oxy-anthraquinones (p 1067-1095)

E. Briner, H. Kuhn

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201118

Préparation de quelques acides polyméthylène-dicarboniques diméthylés et de quelques-uns de leurs dérivés (p 1096-1106)

P. Chuit, F. Boelsing, G. Malet

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201119

Über hochpolymere Verbindungen. 31. Mitteilung. Über die Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester (p 1107-1133)

H. Staudinger, E. Urech

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201120

2,6-Dimethyl-hexan-äthinoxid (p 1133-1141)

H. Rupe, Georges Lang

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201121

Pflanzenfarbstoffe XVI. Über Carotin I (p 1142-1144)

P. Karrer, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201122

Polysaccharide XXXX. Beitrag zur physikalischen Struktur der Stärke (p 1144-1152)

P. Karrer, E. v. Krauss

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201123

Elektrolyse von Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure und der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure (p 1152-1164)

Fr. Fichter, Hans Spiegelberg

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201124

Sur la configuration de l'inosite inactive (p 1165-1181)

Swigel Posternak, Théodore Posternak

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201125

Sur la préparation de l'acide allomucique (p 1181-1183)

Swigel Posternak, Théodore Posternak

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201126

Der Bau der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre (p 1183-1197)

H. Staudinger

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201127

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1929 (p 1198-1199)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201128

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 1200)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

DOI: 10.1002/hlca.192901201129

Erratum

Erratum (p 1200)

Published Online: Oct 24 2004 8:56PM

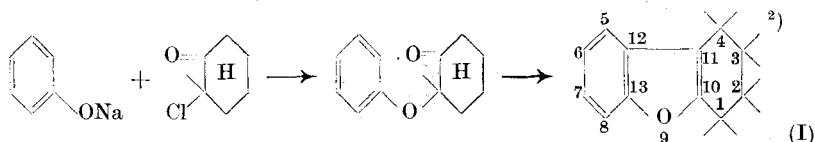
DOI: 10.1002/hlca.192901201130

Synthese und Abbau in der Reihe des Tetrahydro-diphenylenoxydes

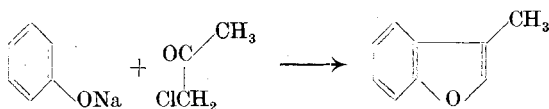
von F. Ebel¹⁾.

(25. X. 28.)

Trockenes Natriumphenolat und α -Chlor-cyclohexanon reagieren unter sehr starker Erwärmung miteinander und scheiden Kochsalz ab:



In einem weiteren Stadium der Reaktion lässt sich unter Wasserabspaltung der Furanring schliessen und man erhält Tetrahydro-diphenylenoxyd (I). Im Prinzip ist diese Darstellungsweise eng mit der *Stoermer'schen* Cumaron-synthese³⁾ verwandt:



Aber während dort die Unbeständigkeit der entstehenden Cumarene unter den Reaktionsbedingungen eine verhältnismässig kleine Ausbeute bedingt, ist unser Cumaronabkömmling vor weiterer Polymerisation geschützt, indem die dafür verantwortliche Doppelbindung durch den Cyclohexanring sozusagen abgedeckt ist. Von allen Cumaronen scheint das Tetrahydro-diphenylenoxyd das am leichtesten darstellbare zu sein.

Die Synthese lässt sich variieren, indem an Stelle des Phenols dessen Derivate treten können. Eine Substitution im Cyclohexan-kern dagegen ist nach unseren Erfahrungen nicht zuträglich. Denn als wir an Stelle des Chlor-cyclohexanons Chlor-kampher benützten, konnten wir eine Kondensation überhaupt nicht erreichen.

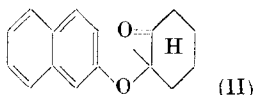
Zur Bildung des vollständigen Ringsystems des Tetrahydro-diphenylenoxydes sind im allgemeinen zwei getrennte Reaktionsstufen erforderlich: 1. Bildung des Phenoläthers durch Erwärmen des trockenen Phenolates mit dem Chlorketon, am besten in einem Überschuss des Phenoles oder auch in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzol

¹⁾ Bei der Arbeit unterstützten mich mehrere Herren, denen ich auch hier meinen Dank wiederhole. Ihr jeweiliger Anteil wird an der betreffenden Stelle vermerkt.

²⁾ Die Bezifferung wählen wir in Anlehnung an diejenige des Tetrahydro-carbazols von *Perkin* und *Plant*, Soc. **119**, 1825 (1921).

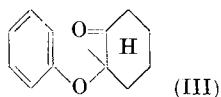
³⁾ *R. Stoermer*, A. **312**, 237 (1900).

oder Toluol; 2. Ringschluss unter Abspaltung von Wasser mittelst konzentrierter Schwefelsäure oder Zinkchlorid oder Phosphoroxychlorid. Ausschlaggebend für eine gute Ausbeute (60—70% im Durchschnitt) ist die Reinheit der gebrauchten Reagenzien. Die Aufarbeitung der Produkte ist verschieden. Im allgemeinen ist Destillation mit Wasserdampf zweckmässig. Der vom β -Naphthol sich ableitende Keto-äther aber



konnte nur isoliert werden unter Benützung der Beobachtung, dass er sich mit Calciumchlorid aus einem Toluol-Äthergemisch ausfällen lässt, vermutlich in Form einer Molekelverbindung.

Im Gegensatz zu diesem meist nötigen zweistufigen Reaktionsgang gelingt es im einfachsten Falle, beim Tetrahydro-diphenylenoxyd selbst, in einer Phase zum Ziel zu gelangen. Der Mechanismus der Reaktion ist recht sonderbar. Wenn man Sorge dafür trägt, dass bei der Einwirkung der beiden Komponenten aufeinander die Temperatur nicht über 84° steigt, so scheidet sich in einigen Minuten das Natriumchlorid in kolloider, weisser Form ab und falls man die Reaktion jetzt unterbricht durch Zusatz von starkem Alkali, so kann man durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern einen festen, weissen Körper bekommen, vom Smp. $64,5^{\circ}$, der die Zusammensetzung

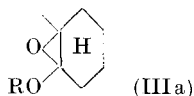


zeigt. Sowie man aber die Temperatur über 84° steigert, beginnt in der vom kolloiden Kochsalz steifen Gallerte plötzlich an einem Punkte eine Rotfärbung, die sich von hier aus durch die ganze Masse fortpflanzt. Chlorwasserstoff entweicht in Strömen und das Gemisch wird dünnflüssig. Danach ist alles in Tetrahydro-diphenylenoxyd übergegangen.

Wir haben diese Reaktion genau studiert und sind zu der Anschauung gekommen, dass der Ringschluss durch das Chlorwasserstoffgas katalysiert wird. Die Quelle für den Chlorwasserstoff kann nur das in der ersten Reaktionsphase ausgefallene Kochsalz sein, das in der feinen kolloiden Form im wasserfreien Lösungsmittel vom überschüssigen Phenol bei hoher Temperatur zersetzt wird in Phenolat und Chlorwasserstoff¹⁾. Krystallinisches Kochsalz ist unfähig zu dieser Reaktion.

¹⁾ Ähnliche Fälle sehen wir in den jüngst von *Fr. Fichter* und *S. Herzbein* beschriebenen Verdrängungen des Chlorwasserstoffs aus Metallchloriden durch Fettsäuren. *Helv.* **11**, 562 (1928); ferner *K. Jellinek* und *St. v. Podjaski*, *Z. anorg. Ch.* **171**, 261 (1928) und *K. Jellinek* und *L. Zucker*, *Z. anorg. Ch.* **171**, 271 (1928).

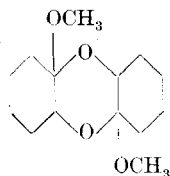
Es ist nötig, noch kurz auf die Besprechung der Zwischenprodukte einzugehen. Als wir versuchten, den Phenoläther des Cyclohexanolons durch sein Phenylhydrazon zu charakterisieren, erhielten wir nicht dieses, sondern das Osazon des Cyclohexanolons. Die Phenylgruppe war abgespalten worden. Damit reiht sich das Phenyl-cyclohexanolon den von *Kötz* dargestellten entsprechenden Methyl- und Äthylverbindungen an¹⁾, die nach den bekannten Untersuchungen von *Bergmann*²⁾ als Lactolide, als Cyclo-acetale zu deuten sind.



In Übereinstimmung mit dieser Auffassung konnten wir auch auf keine Art und Weise ein Semicarbazon bekommen³⁾. Zu unserer Überraschung fanden wir jedoch, dass das Molekulargewicht in gefrierendem Benzol, nicht wie es sonst bei den Lactoliden üblich ist, der doppelten Formel entspricht, sondern der einfachen.

Dieses Ergebnis ist bedeutsam im Hinblick auf die Auffassung der polymeren Kohlenhydrate. Man hat in den letzten Jahren öfter die Lactolide wegen ihrer formalen Übereinstimmung und wegen ihrer Assoziationsfähigkeit als einfache Modelle für die hochmolekularen Zuckerabkömmlinge angesehen. Wenn nun das Assoziationsvermögen die Folge nebervalenzartiger Affinitäten ist, so muss es möglich sein, durch Steigerung der Hauptvalenzbeanspruchungen die Nebervalenzen schliesslich bis zur Unwirksamkeit herabzumindern. Die Verbindungen müssen monomolekular werden. So erklären wir uns das einfache Molekulargewicht des Phenyl-lactolids des Cyclohexanolons. Die Phenylgruppe hat im Vergleich mit der Methyl- und Äthylgruppe eine viel grössere Haftfestigkeit, wie das Triphenylmethyl zeigt und wie die vielen Untersuchungen über Haftfestigkeit von *Skraup*, *v. Braun*, *v. Auwers* u. a. zur Genüge bewiesen haben.

Dagegen fällt es uns schwer, einzusehen, warum *hauptvalenzartig* geschrieben die Formel des Methyl-lactolides so

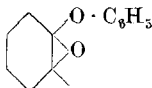


¹⁾ *A. Kötz*, A. **400**, 55 (1913).

²⁾ *M. Bergmann* und *M. Gierth*, A. **448**, 48 (1926).

³⁾ Wohl aber gelang uns das bei dem (*o*-Methoxy-phenyl)-lactolid, obwohl die Osazonbildung mit Phenylhydrazin gegen die Ketogruppe spricht.

sein soll und die der Phenylverbindung so



In entsprechender Weise mögen Haftfestigkeitsbetrachtungen auch in der Chemie der reinen Kohlenhydrate am Platze sein.

Es muss noch erwähnt werden, dass die Lactolidformulierung die Kondensation zu einem Furanderivat nicht ausschliesst, denn *M. Bergmann* hat gezeigt (l. c.), dass die Lactolide unter dem Einfluss von Salzsäure und andern sauren Reagenzien eine Umwandlung in die entsprechenden Keto-äther erfahren.

Unser Tetrahydro-diphenylenoxyd ist identisch mit dem vor 27 Jahren von *O. Hönigschmid*¹⁾ durch Reduktion von Diphenylenoxyd gewonnenen. Es stimmt mit ihm in den physikalischen Eigenschaften überein, es löst sich wie jenes in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und die Pikrate haben denselben Schmelzpunkt. Am geeignetsten zur Identifizierung ist ein leicht herstellbares Mononitroderivat, das sich in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blutrot löst. Über die Stellung der Nitrogruppe können wir keine Aussagen machen. Naheliegend ist der Gedanke, dass sie in 6 eingetreten ist, also in Para-Stellung zum Sauerstoff. Im Hinblick aber auf die Untersuchungen von *Perkin* und *Plant*²⁾, die zeigten, dass Tetrahydro-carbazol bald ein 6-, bald ein 5-Nitroderivat gibt, wollen wir die Frage offen lassen. Das Verhalten von (I) gegen Eisessig-Salpetersäure zeigt ferner, dass es nicht gelingt, durch Reduktion des Diphenylenoxydes mit Natrium-Alkohol (*Hönigschmid* l. c.) oder mit Natrium und Cyclohexanol (*Meyer* und *Krieger* l. c.) ein reines Tetrahydro-Produkt zu bekommen. Denn während beim synthetischen Produkt das Nitriergemisch bis zur Krystallabscheidung keine andere Farbe zeigt als die gelbe des Nitrokörpers, tritt dort sofort eine rot-violette Färbung auf, die sich nach und nach zu intensiv dunkelrot verstärkt. Ohne Zweifel ist das einer Beimengung zuzuschreiben.

Gegen naszierenden Wasserstoff ist das Tetrahydro-diphenylenoxyd beständig, wie schon *Hönigschmid* gezeigt hat. Unter dem katalytischen Einfluss von Platin-Palladiummohr werden jedoch noch zwei Wasserstoffatome aufgenommen und es entsteht das von *J. v. Braun*³⁾ zuerst dargestellte Hexahydro-diphenylenoxyd.

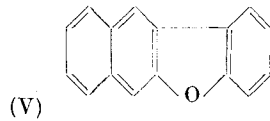
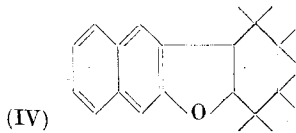
Durch Erhitzen mit Schwefel oder Selen kann man die vier Wasserstoffatome des hydroaromatischen Kernes leicht herausholen und zu dem ganz aromatischen Diphenylenoxyd gelangen. Leider ist es uns

¹⁾ *O. Hönigschmid*, M. **22**, 564 (1901); **23**, 829 (1902). Ferner *F. Meyer* und *W. Krieger*, B. **55**, 1659 (1922).

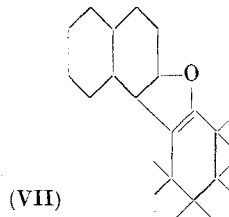
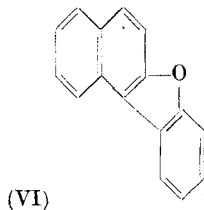
²⁾ S. Fussnote 2, Seite 3.

³⁾ *J. v. Braun*, B. **55**, 3761 (1922).

nicht geglückt, aus dem Dehydrierungsgemisch des Naphtylen-tetrahydro-phenylenoxydes (IV)

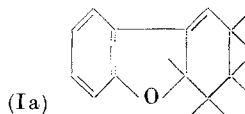
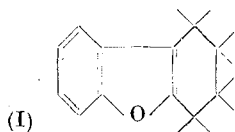


den aromatischen Grundkörper (V) zu isolieren. Das wäre das bei dem Abbau des Brasilins von *v. Kostanecki* erhaltene Brasan¹⁾. Dass es entsteht, ist nicht zweifelhaft; denn sowohl hier wie auch schon bei dem Übergang von (II) zu (IV) unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure tritt die sehr charakteristische grünlich-blaue Fluoreszenz der alkoholischen Brasanlösung auf (im letzteren Falle wegen der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure). Wir haben wegen dieser Erscheinung für (IV) die obenstehende Formel angenommen, obwohl im Hinblick auf seine Entstehung aus (II) wegen der Reaktionsfähigkeit der α -Stellung des Naphtalins die anguläre Formel (VI) wahrscheinlicher wäre. Das erweckt den Verdacht, als ob der von *v. Kostanecki* synthetisch geführte Beweis²⁾ für die Konstitution des Brasans nicht unbedingt sicher sei, noch dazu, wo eine Formel (VII)



für das Brasan in viel besserem Einklang mit der heute allgemein angenommenen *Pfeiffer'schen* Formel des Brasilins ist³⁾. Wir wollen gelegentlich diese Verhältnisse genauer untersuchen.

Eine Frage, die uns aus verschiedenen Gründen sehr interessierte, war die nach der Lage der Doppelbindung im hydroaromatischen Kern. Denn nach der Synthese bestehen zwei Möglichkeiten:



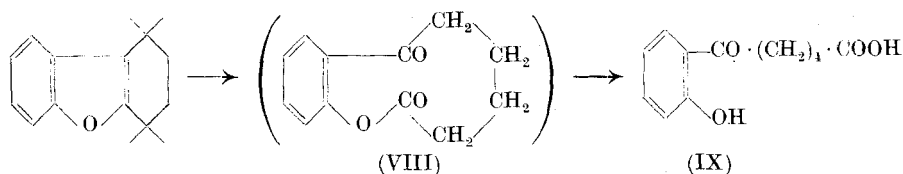
Wie die Ozonisation lehrte, ist die erste richtig, wonach das Tetrahydro-diphenylenoxyd ein wirkliches Cumaronderivat ist. Zwar das unmittelbare Produkt der Ozonisierung, welches ein Lacton sein muss,

¹⁾ *St. v. Kostanecki* und *L. Lloyd*, **B. 36**, 2193 (1903).

²⁾ *St. v. Kostanecki* und *V. Lampe*, **B. 41**, 2373 (1908).

³⁾ Vgl. dazu *H. Bucherer*, „Lehrbuch der Farbenchemie“ (1914), S. 519.

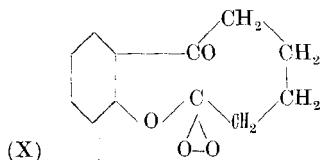
konnten wir nicht fassen, denn es erleidet leicht Hydrolyse und geht in die sehr schön krystallisierende und sehr beständige Salicyl- δ -valeriansäure über.



Falls die Formel (Ia) zu Recht bestünde, müsste man eine α -Cumaranon- γ -buttersäure bzw. deren Aldehyd erwarten.

Die Unbeständigkeit des Lactons (VIII) passt sich gut den sonstigen Beobachtungen über diese Körperklasse an, denn ihr höchster bisher dargestellter Vertreter scheint ein ζ -Lacton zu sein, das von *v. Baeyer* und *Villiger* bei der Oxydation des Suberons mit *Caro*'scher Säure wahrscheinlich gemacht wurde¹⁾. Unser η -Lacton, das natürlich bei der Verkochung des Ozonids primär entsteht, neigt offenbar noch mehr dazu, in die zugehörige Oxysäure überzugehen.

Dagegen haben wir als Nebenprodukt bei der Ozonisation ein Peroxyd erhalten, das nach Analyse und Entstehungsweise das Peroxyd des Lactons ist. Vertreter dieser Körperklasse sind bis jetzt noch nicht bekannt.



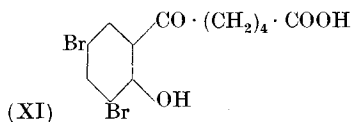
Auffallend ist die Reaktionsträgheit des Peroxydactons.

Eine bemerkenswerte Beobachtung machten wir bei der Ausführung der Ozonisation. Die Ausbeute an Salicyl-valeriansäure beträgt bei Verwendung reiner Materialien immer nur 10%. Daneben entsteht ziemlich viel Peroxyd. Wir konnten aber die Bildung dieses unerwünschten Nebenproduktes vollständig unterdrücken und den Ertrag an der Phenolcarbonsäure auf 80% steigern, als wir die Einwirkung des Ozons auf die Tetrachlorkohlenstofflösung des Tetrahydro-diphenylenoxydes in Gegenwart geringer Mengen Brom (2—3⁰/₁₀₀) vornahmen.

Eine derartige katalytische Beeinflussung der Ozoneinwirkung ist bisher noch nicht beobachtet worden. Wir haben den Eindruck, als ob schon die Ozonisation selbst in andere Richtung gelenkt würde und nicht erst die nachfolgende Verkochung. Vielleicht lagert sich das Halogen primär an die Doppelbindung an und wird dann durch Ozon verdrängt. Dafür spricht, dass man am Ende der Reaktion das Brom, welches zwischendurch verschwunden war, wieder nachweisen kann.

¹⁾ *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*, *B.* **33**, 862 (1900).

Die Salicyl- δ -valeriansäure wurde schon vor einigen Jahren auf einem anderen Wege von *J. v. Braun* dargestellt¹⁾. Ausser den dort beschriebenen Reaktionen haben wir noch das Verhalten gegen Brom studiert und gefunden, dass bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung die zum Nachweis sehr geeignete Dibrom-salicyl-valeriansäure ausfällt.



Die angegebene Stellung der Bromatome ist von vornherein wahrscheinlich²⁾. Sie wird noch erhärtet durch das Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure. Dabei entsteht Pikrinsäure³⁾ und wahrscheinlich Adipinsäure. Im übrigen ist die grosse Beständigkeit der Dibrom-salicyl-valeriansäure auffallend: sie verändert sich nicht beim dreistündigen Erhitzen mit überschüssiger, 25-proz. Natronlauge auf 110°, sie lässt sich weder acetylieren noch benzoyleieren und sie widersteht der Einwirkung von siedender Eisessig-Chromsäuremischung.

Bei der Behandlung der Salicyl-valeriansäure mit Brom im Überschuss bei 90° tritt völliger Abbau ein. Die dabei entstehenden Produkte wurden jedoch nicht eingehender untersucht.

Experimenteller Teil.

Chlor-cyclohexanon (Sauter).

Wir beschreiben die Darstellung dieses schon seit *Kötz* und *Grethe*⁴⁾ bekannten Körpers noch einmal wegen ihrer Schwierigkeiten. Die Chlorierung des Cyclohexanons, wie sie bei jenen Autoren angegeben wird, liefert nur geringe Ausbeute. Oft misslingt sie überhaupt aus unbekanntem Gründen. Vorteilhafter geht man vom Cyclohexanol aus. Immerhin muss man sich auch hier genau an die von uns ausgearbeitete Vorschrift halten, weil schon geringe Abweichungen die Ausbeuten wesentlich herabsetzen, wie wir immer wieder feststellen konnten.

In ein Gemisch aus 100 g Cyclohexanol, 150 g Schlammkreide und 150 g Wasser wird Chlor eingeleitet. Unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Reaktion ist, dass dabei sehr stark gerührt wird. Wir

¹⁾ *J. v. Braun*, B. **45**, 3761 (1922); ferner *M. J. Paterson* und *S. G. P. Plant*, Soc. **127**, 1797 (1925).

²⁾ Vgl. dazu die von *Francis* und *Hill*, Am. Soc. **46**, 2498 (1924) ausgearbeitete Methode zur Analyse von Isomergemischen dissubstituierter Benzole.

³⁾ Unter Verdrängung des Broms aus der Seitenkette. Da derartige Reaktionen öfter beobachtet wurden, *H. Barbier*, Helv. **11**, 160 (1928), *R. de Capeller*, Helv. **11**, 426 (1928), so kann man die Entstehung der Pikrinsäure nicht etwa als Beweis dafür benutzen, dass die beiden Bromatome in der Seitenkette sassen.

⁴⁾ *A. Kötz* und *Th. Grethe*, J. pr. [2] **80**, 473, und zwar 487 (1909).

benützten einen Propellerrührer von mindestens 500 Umdrehungen/Minute. Das Chlor wird in grossem Strom quantitativ absorbiert. Durch Kühlung sorgt man dafür, dass die Innentemperatur immer zwischen 30 und 35° bleibt. Nach 1½—2 Stunden ist die Reaktion beendet, was man so feststellt, dass man den Chlorstrom unterbricht, noch 10 Minuten weiter rührt und dann aus der unteren Schicht eine Probe herausnimmt, welche mit Kaliumjodid-Stärkepapier auf unterchlorige Säure geprüft wird. Darauf wird das Gemisch mit wenig Thiosulfatlösung behandelt, um die überschüssige unterchlorige Säure zu entfernen. Man nutschts von der Kreide ab und zieht das Filtrat mehrere Male mit insgesamt 600 cm³ Äther aus. Den Kalk bringt man mit konzentrierter Salzsäure in Lösung und erschöpft ihn ebenfalls mit 400 cm³ Äther. Die sorgfältige Extraktion ist für die Ausbeute sehr wichtig. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Natriumbicarbonat entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und zweimal destilliert. Sdp. 84—85°. Ausbeute 80 g (60%). Das Produkt ist wasserklar, wird aber schon nach 12 Stunden gelblich und zersetzt sich selbst unter Luftabschluss nach mehreren Wochen.

Das Chlor-cyclohexanon ist in physiologischer Hinsicht sehr unangenehm. Seine ätherischen Lösungen haben beim Einatmen oder auch nur bei der Einwirkung der Dämpfe auf die Schleimhäute ein ungewöhnlich starkes allgemeines Übelbefinden im Gefolge und eine oft 10 Minuten andauernde völlige Blindheit. Auch Ekzeme auf der Hand sind hie und da aufgetreten, doch sind nicht alle Menschen gleich empfindlich.

Phenyl-lactolid des Cyclohexanolons (IIIa).

(Fisch, v. Christian.)

Man löst Chlor-cyclohexanon in der dreifachen Menge Petroläther vom Sdp. 50—70° (man kann auch Toluol oder Phenol benützen) und gibt dazu die äquivalente Menge staubtrockenes Natriumphenolat. 15 Minuten schütteln. Das Natriumchlorid fällt kolloid aus und setzt sich beim Abkühlen zu Boden. Während der ganzen Reaktion muss die Mischung farblos bleiben oder darf höchstens schwach gelblich werden. Man löst das Kochsalz in verdünntem Alkali, äthert aus, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther. Bei reinem Ausgangsprodukt (Chlor-cyclohexanon!) krystallisiert das Lactolid aus, andernfalls Vakuumdestillation. Sdp. 160—170°. Nach einmaligem Umlösen aus Ligroin schmilzt das Produkt bei 64,5° (Berl). Langstrahlige Krystalle, löslich in heissem Wasser und in heissem Petroläther, in den übrigen Mitteln leicht löslich.

3,427 mg Subst. gaben 9,52 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O

3,204 mg Subst. gaben 8,93 mg CO₂ und 2,22 mg H₂O

0,4064 g Subst. gaben in 25,0 g Benzol eine Schmelzpunkterniedrigung von 0,435°.

C₁₂H₁₄O₂ Ber. C 75,75 H 7,42% Mol.-Gew. 190

Gef. „ 75,76; 76,01 „ 7,61; 7,75% „ 190,6

Osazon des Cyclohexanolons. Aus dem vorigen und Phenylhydrazin gelöst in 95-proz. Eisessig. Gelbe Nadeln. Smp. (*Berl*) 152—153°.

3,667 mg Subst. gaben 0,665 cm³ N₂ (30°, 715 mm)

C₁₈H₂₀N₄ Ber. N 19,16%

Gef. „ 19,21%

Identisch mit dem von *Kötz* beschriebenen Osazon¹⁾.

Das geschmolzene Lactolid färbt sich beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas tief violett und geht unter Wasserabspaltung in Tetrahydro-diphenylenoxyd über. Dasselbe ist beim Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure der Fall.

Tetrahydro-diphenylenoxyd (I) (Kauffmann).

84 g Chlor-cyclohexanon (= 1,2 Mol.), 63 g trockenes Natriumphenolat (= 1 Mol.) werden mit 400 g destilliertem Phenol auf 120° erhitzt. Es tritt bald Rotfärbung und starke Salzsäureentwicklung ein. Man lässt die Reaktion so lange vor sich gehen, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach 6—7 Stunden der Fall ist. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wird stark alkalisch gemacht (Umschlag der Farbe in gelb) und destilliert. Ausäthern des Destillates, Trocknen mit Natriumsulfat, Äther entfernen, im Vakuum destillieren. Sdp. 142°. Ausbeute 45 g = 50% berechnet auf Chlor-cyclohexanon.

Das Tetrahydro-diphenylenoxyd ist ein stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst rot, auf Wasserzusatz violette Ausscheidung. Bromdämpfe färben violett und entwickeln reichlich Bromwasserstoff²⁾.

4,187 mg Subst. gaben 12,835 mg CO₂ und 2,69 mg H₂O

3,964 mg Subst. gaben 12,17 mg CO₂ und 2,48 mg H₂O

C₁₂H₁₂O Ber. C 83,67 H 7,03%

Gef. „ 83,61; 83,73 „ 7,18; 7,08%

Dichte₁₇¹⁷ = 1,0962 Brechungsexponent_D²⁰ = 1,56955

Mol.-Refr. Ber. 51,135 Gef. 51,445.

¹⁾ *A. Kötz, K. Blendermann, R. Rosenbusch und E. Siringhaus, A. 400, 55 (1913).*

²⁾ Die vorübergehende Violettfärbung kann man am besten durch die Annahme von unbeständigen Vorverbindungen salzartiger Struktur erklären, wie das in ähnlicher Weise *P. Pfeiffer und R. Wizinger* getan haben, *A. 461, 132 (1928)*. Mit dem von diesen Autoren untersuchten α, α -Dianisyl-äthylen hat das Tetrahydro-diphenylenoxyd grosse Ähnlichkeit:



Natürlich bleibt die Reaktion nicht bei der Bromsubstitution des Cyclohexanringes stehen, weil dieser Kern dann, wegen der Gelegenheit aromatisch zu werden, Bromwasserstoff verliert.

Pikrat (umkrystallisiert aus Ligroin) Smp. 91°. Identisch mit dem *Hönigschmid'schen* (Mischschmelzpunkt).

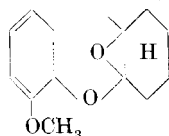
Nitro-tetrahydro-diphenylenoxyd (Bindler).

1 Teil Tetrahydro-diphenylenoxyd mit 1 Teil einer 33-proz. Lösung von konz. Salpetersäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur vermischt bleibt einige Minuten farblos, wird dann plötzlich gelb und erstarrt gleich darauf zu einem Krystallbrei von hellgelben Nadeln. Absaugen und einmal aus Alkohol umlösen. Smp. (*Berl*) = 120,5°¹⁾. Ausbeute 20%.

3,869 mg Subst. gaben 9,35 mg CO₂ und 1,74 mg H₂O
 3,704 mg Subst. gaben 8,98 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O
 C₁₂H₁₁O₃N Ber. C 66,3 H 5,06%
 Gef. „ 65,91; 66,12 „ 5,03; 4,96%

Die gelben Nadeln des Nitrokörpers färben sich am Licht braun. Beim Umkrystallisieren werden sie wieder gelb. Leicht löslich in Äther, Petroläther, mässig in Eisessig und in Alkohol, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst blutrot mit einem Stich ins bläuliche.

(o-Methoxy-phenyl)-lactolid des Cyclohexanolons (Barta).



20 g frisch destilliertes Chlor-cyclohexanon werden in 60 g Toluol gelöst, mit 21 g Natriumguajacolat (= 5% Unterschuss) versetzt und 2 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Stark alkalisch machen, das Natriumchlorid gegebenenfalls in wenig Wasser lösen und mit 700 cm³ Äther ausschütteln, gut trocknen über geschmolzenem Natriumsulfat, Lösungsmittel im Vakuum vollständig abdestillieren. Das zurückbleibende hellbraune, sehr dickflüssige Öl krystallisiert beim Anreiben mit wenig Äther in fast weissen Krystallen. Umlösen aus Petroläther. Ausbeute 63%. Smp. (*Berl*) 67,5°. Weisse Nadeln oder farblose Prismen. Schwer löslich in Äther, löslich in den übrigen organischen Mitteln.

3,316 mg Subst. gaben 8,62 mg CO₂ und 2,22 mg H₂O
 0,0756 g Subst. gaben 0,0818 g AgJ (*Zeisel*)
 0,0183 g Subst. gaben in 0,1604 g Kampher (nach *Barger*) eine Schmelzpunktniedrigung von 21,8°

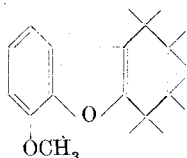
C₁₃H₁₆O₃ Ber. C 70,87 H 7,33 O·CH₃ 14,09% Mol.-Gew. 220
 Gef. „ 70,90 „ 7,49 „ 14,28% „ 210

Mit Phenylhydrazin entsteht das Osazon des Cyclohexanolons. Semicarbazon Smp. (*Berl*) 159°.

2,614 mg Subst. gaben 0,366 cm³ N₂ (22°, 720 mm)
 C₁₄H₁₉O₃N₃ Ber. N 15,15 Gef. N 15,35%

¹⁾ Das von *J. v. Braun* beschriebene (l. c.) Mononitro-hexahydro-diphenylenoxyd schmilzt bei 126°; darum könnte es wohl sein, dass bei seiner Darstellung gleichzeitig eine Oxydation zum Tetrahydroprodukt stattgefunden hat.

(8-Methoxy)-3,4,5,6-tetrahydro-diphenylenoxyd (Barta).



2 g des vorigen Lactolids werden in der Kälte mit 8 g konz. Schwefelsäure 1 Stunde lang stehen gelassen. Es entsteht allmählich eine tiefrote Lösung. Verdünnen mit Wasser, mit Wasserdampf destillieren, ausäthern des Destillates, trocknen über Natriumsulfat, Äther vertreiben, Rückstand aus Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute 0,8 g. Farblose Nadeln. Smp. (Berl) 39,5°.

3,34 mg Subst.	gaben	9,46 mg CO ₂	und	2,16 mg H ₂ O
3,876 mg Subst.	gaben	10,99 mg CO ₂	und	2,49 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O ₂	Ber. C	77,19	H	6,98%
	Gef. „	77,25; 77,33	„	7,24; 7,19%

β-Naphthyl-lactolid des Cyclohexanolons (Wäckerlin) (Formel II).

Durch Kondensation von *β*-Naphtholnatrium mit Chlor-cyclohexanon in siedendem Toluol ähnlich der Darstellung des (Methoxy-phenyl)-lactolids: Nach beendigter Reaktion filtriert man vom Natriumchlorid ab und schüttelt die mit dem gleichen Volumen Äther versetzte toluolische Lösung mit gekörntem, wasserfreiem Calciumchlorid durch. Das Naphthyl-lactolid scheidet sich weiss aus. Zweimal Umkrystallisieren aus Alkohol. Farblose Nadeln. Smp. (Berl) 135°.

3,691 mg Subst.	gaben	10,82 mg CO ₂	und	2,18 mg H ₂ O
3,094 mg Subst.	gaben	9,04 mg CO ₂	und	1,86 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₆ O ₂	Ber. C	79,96	H	6,72%
	Gef. „	79,95; 79,69	„	6,61; 6,73% (Lutz).

Tetrahydro-phenylen-naphthylenoxyd (Wäckerlin) (Formel IV).

Durch Lösen des vorigen in konz. Schwefelsäure während 1 Stunde. Mit Wasser verdünnen, ausäthern, trocknen, Äther verdampfen. Es hinterbleibt ein grüner Syrup. Die Reinigung gelingt nur über das Pikrat, das man aus den Komponenten in konzentriert alkoholischer Lösung herstellt. Intensiv rote verfilzte Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisieren. Smp. 145°.

3,429 mg Subst.	gaben	0,293 cm ³ N ₂	(20°, 724 mm)
C ₁₆ H ₁₄ O · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. N	9,31%	Gef. N 9,48%

Das Pikrat wird mit wässriger Sodalösung versetzt. Nach dem Ausäthern und Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmilzt das Tetrahydro-phenylen-naphthylenoxyd bei 60°. Farblose Nadeln.

3,608 mg Subst.	gaben	11,46 mg CO ₂	und	2,03 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₄ O	Ber. C	86,45	H	6,35%
	Gef. „	86,55	„	6,30% (Furter).

Hydrierung des Tetrahydro-diphenylenoxydes (Fisch).

Beim Schütteln mit Platin-Palladiummohr werden 105% des berechneten Wasserstoffes aufgenommen. Analyse und Sdp. (137° unter 10 mm) zeigen, dass das von *J. v. Braun* (l. c.) beschriebene Hexahydro-diphenylenoxyd vorliegt.

Dehydrierung des Tetrahydro-diphenylenoxydes (Bindler).

1 g Tetrahydro-diphenylenoxyd wird mit der entsprechenden Menge Schwefel im Ölbad erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wurde. Langsames Steigern der Temperatur von 200° auf 260°. Nach dem Erkalten Auskochen mit 80-proz. Alkohol, heiss filtrieren. Das Diphenylenoxyd krystallisiert sofort aus. Smp. 82° statt 86°. Mischschmelzpunkt mit Diphenylenoxyd (von der *Gesellschaft für Teerverwertung*, Duisburg-Meiderich) 83°.

Salicyl- δ -valeriansäure (Bindler und Geret) (Formel IX).

10 g Tetrahydro-diphenylenoxyd werden in 90 g reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 0,7 cm³ Eisessig versetzt, der 0,034 g Brom enthält, und dem einmal mit konz. Schwefelsäure gewaschenen Ozon ausgesetzt (2—3 Blasen/Sek.). Nach ungefähr 1 Stunde färbt sich die Lösung braun, nach 6—7 Stunden scheidet sie eine braune Gallerte ab, die übrige Lösung ist fast klar und leicht gelblich. Nach ungefähr 8 Stunden ist die Reaktion beendet. Man vertreibt den Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad, wobei ein klares, gelbbraunes Öl zurückbleibt. Dieses Öl wird bis zur völligen Lösung in mehreren Malen mit insgesamt 2 Liter Wasser ausgekocht und zur Krystallisation beiseite gestellt. Die Salicyl-valeriansäure erfüllt schliesslich nach vorheriger Trübung in dezimeterlangen Krystallhaaren das ganze Gefäss. Ausbeute 10,1 g = 80%. Smp. 90°.

3,411 mg Subst. gaben 8,105 mg CO₂ und 1,895 mg H₂O

C₁₂H₁₄O₄ Ber. C 64,86 H 6,31%

Gef. „ 64,81 „ 6,22%

Die Säure ist mit Wasserdampf flüchtig. Ihre wässrige Lösung reagiert stark sauer und färbt Ferrichlorid violett. Sie löst sich in Alkali mit gelber Farbe. Phenylhydrazon, Oxim, Semicarbazon, Benzoylderivat haben die von *J. v. Braun* angeführten Eigenschaften.

Peroxyd des Salicyl-valeriansäure-lactons (Formel X).

Um diesen Körper zu erhalten, ist es nötig, die Ozonisation unter Beiseitlassung des Katalysator-Broms durchzuführen. Man bekommt dann nach dem Vertreiben des Tetrachlorkohlenstoffs eine schmierige Masse, aus welcher beim Verreiben mit Äther das Peroxyd krystallisiert. Unkrystallisieren aus Eisessig. Ausbeute 5—6%. Smp. 191° unter Zersetzung.

Die Analyse gelingt durch Vermischen der Substanz mit Kieselgur und sehr langsame Verbrennung.

3,654 mg Subst. gaben 8,765 mg CO₂ und 1,81 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₄ Ber. C 65,42 H 5,50%

Gef. „, 65,42 „, 5,54% (Furter).

Das Peroxyd verpufft in der Flamme. Es ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Alkali, löslich in konz. Schwefelsäure unter vorübergehender Rotfärbung und folgender Zersetzung. Keine Färbung mit Eisen(III)chlorid. Macht aus Jodwasserstoff kein Jod frei. Vanadinsäurelösung wird nicht verändert. Zinn(II)chlorid und konz. Salzsäure reduzieren nicht.

Dibrom-salicoyl-valeriansäure (Geret) (Formel XI).

Durch Einwirkung von Brom auf Salicoyl-valeriansäure in genauer Anlehnung an die bekannte Darstellung des Tribromphenols. Die ausgeschiedene Säure wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln von gelblicher Farbe. Smp. 128,4°. Alkalische Lösung intensiv gelb.

Brombestimmung (gleichzeitig Titration der Salicoyl-valeriansäure):

0,50 g Salicoyl-valeriansäure wurden in 50 cm³ Wasser und wenig Alkali gelöst. Dazu kamen 10 cm³ Kaliumbromat (Faktor = 0,9620), 10 cm³ Kaliumbromid (20-proz.) und 2 cm³ konz. Salzsäure. Nach 5-stündigem Stehen und öfterem Schütteln wurde mit Kaliumjodid versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert: 8,2 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat. Gefunden 1,96 Mol Brom, Ber. 2,00 Mole.

0,200 g Subst. gaben 0,1912 g AgBr (nach *Carius*).

C₁₂H₁₂O₄Br₂ Ber. Br 42,10% Gef. Br 40,7%

Beim Acetylierungsversuch mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure bleibt die Säure unverändert. (Temperatur 90°). Auch Erhitzen mit Chromsäuregemisch in siedendem Eisessig lässt die Substanz bestehen. Erhitzen mit Permanganat in Benzol auf 60° zerstört vollständig unter Austritt von Brom. Dreistündige Einwirkung von 25-proz. Natronlauge bei 110° bewirkt keine Veränderung.

Spaltung mit Salpetersäure.

Kalte konz. Salpetersäure ist ohne Einfluss. Beim Kochen tritt Oxydation ein unter Abspaltung von Brom. Wir dampften die Salpetersäurelösung zur Trockne ein und sublimierten die Pikrinsäure im Vakuum ab. (Identifiziert durch Farbe, Geschmack, Schmelzpunkt, Salze.) Im Rückstand blieb sehr wenig einer höher schmelzenden weissen Substanz. Smp. 139—142°. (Adipinsäure 151°). Wegen der geringen Menge war eine weitere Reinigung und genaue Kennzeichnung aber nicht möglich.

Nebenbei haben wir beobachtet, dass auch die verstärkte Einwirkung von wässrigem Brom (Überschuss 90°) auf Salicoyl-valeriansäure zu einem Abbau führt. Wir konnten bei flüchtiger Untersuchung

zwei Körper fassen: 1) hellgelbe Plättchen vom Smp. 175—180°, deren Bromgehalt auf ein Tetrabromphenol oder auf ein Tetrabrom-cyclohexadienon hindeutet¹⁾ und 2) eine Säure vom Smp. 88—89° mit 73,72% Bromgehalt.

Zürich, Lab. f. allg. und anal. Chemie an der Eidg. techn. Hochschule.

Über Abkömmlinge des Bz-Tetrahydro-cumarons

von F. Ebel, F. Huber und A. Brunner.

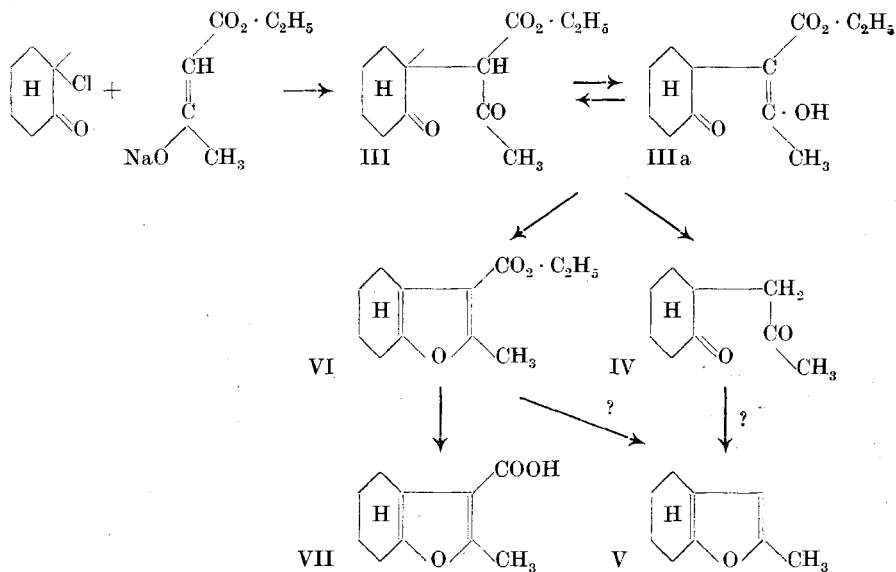
(25. X. 28.)

Das Bz-Tetrahydro-cumaron (I) ist das niedrigere Ringhomologe des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Tetrahydro-diphenylenoxydes (II).



Wir haben Derivate auch dieses Systems hergestellt, um zu sehen, ob der Benzolkern für die Beständigkeit erforderlich sei, was zu wissen uns in anderm Zusammenhang wichtig ist.

Über den Inhalt der vorliegenden Untersuchung unterrichtet folgendes Schema:



¹⁾ Damit stimmt auch überein, dass diese Körper, vor allem letzterer, bei der Einwirkung von Brom im Überschuss auf Salicylsäure oder Saligenin entstehen, also auf Körper, die dem unseren ähnlich gebaut sind, *K. Auwers und G. Büttner, A. 302, 131 (1898).*

Chlor-cyclohexanon kondensiert sich mit Natracet-essigester zu Cyclo-hexanonyl-acetessigester (III), der in zwei desmotropen Formen (III und III a) besteht, die durch Destillation leicht zu trennen sind. Alkalische Verseifung des Esters führt in schlechter Ausbeute zu dem 1,4-Diketon Acetonyl-cyclohexanon (IV). Der Versuch, dasselbe durch Wasserentzug in das Furanderivat (V) zu verwandeln, scheiterte an seiner Unbeständigkeit. Dagegen schliesst Cyclo-hexanonyl-acetessigester unter dem Einfluss von Salzsäure den Sauerstoffring zu (VI). Die zugehörige Carbonsäure VII kann leicht erhalten werden. Ein Übergang von VI zu V wird vermutet.

α-Cyclo-hexanonyl-acetessigester (III und III a).

Unter Toluol geschmolzenes Natrium wurde stark geschüttelt und so in ganz fein verteilte Form gebracht. Nach dem Erkalten liessen wir langsam und unter Rühren die berechnete Menge Acetessigester zufließen, vermischt mit der fünffachen Menge Toluol. Schliesslich wurde unter Rühren noch so lange gekocht, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Dann gab man im Verlauf von einigen Stunden tropfenweise die äquivalente Menge Chlor-cyclohexanon¹⁾ zu (stetes Rühren!). Das kalte Reaktionsprodukt wurde vom Natriumchlorid getrennt und im Wasserstrahlvakuum vom Toluol befreit. Es hinterblieb ein orange-gelbes dickes Öl, das unter 1,5 mm Druck bei 110—113° überging. Bei 150° zersetzte es sich. Ausbeute 24%. Der Ester ist ein hellgelbes Öl mit eigentümlichem, nicht schlechtem Geruch.

7,112 mg Subst. gaben 16,90 mg CO₂ und 5,03 mg H₂O
 $C_{12}H_{18}O_4$ Gef. C 64,81 H 7,91%
 Ber. „ 63,7 „ 8,02%

Frisch destillierter Ester gibt mit Eisen(III)chlorid nur eine ganz schwache Färbung. Nach eintägigem Stehen jedoch ist die Reaktion sehr stark geworden. Wenn man jetzt die Destillation wiederholt, so zeigt sich, dass nur ein Teil bei der alten Temperatur von 110—113° übergeht, während der Rest den höheren Sdp. 119—122° (1,5 mm) hat. Diese zweite Fraktion besteht jedenfalls überwiegend aus der Enolform, denn sie gibt sofort eine ganz starke Eisen(III)chloridreaktion. Für die weitere Verarbeitung ist es gleichgültig, welches von den Desmotropen man verwendet. Wir benützten meistens das Gleichgewichtsgemisch.

Acetonyl-cyclohexanon (IV).

Durch 4—6-stündiges Kochen des vorigen mit überschüssiger, 2,5-proz. alkoholischer Kalilauge. Nach beendeter Reaktion wurde das Alkalihydroxyd mit Kohlensäure ausgefällt, der Alkohol verdampft und das Produkt im Vakuum destilliert. Sdp. 112°. Ausbeute 3%.

5,44 mg Subst. gaben 14,00 mg CO₂ und 4,395 mg H₂O
 $C_9H_{14}O_2$ Ber. C 70,13 H 9,03%
 Gef. „ 70,18 „ 9,04%

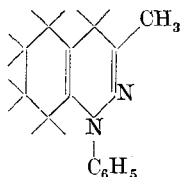
¹⁾ Darstellung siehe vorhergehende Abhandlung, Helv. 12, 9 (1929).

Wasserklares, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch, das die Fichtenspanreaktion auf Furan gibt. Das Diketon ist alkaliempfindlich, dadurch ist die sehr geringe Ausbeute zu erklären. (Im Destillierkolben blieben viel Harze zurück).

Wir versuchten deshalb gelinder zu verseifen. In wässriger Lösung war aber nach eintägigem Kochen mit Alkalilauge kaum ein Fortschritt zu bemerken. Mit Bariumhydroxyd entstand das unlösliche Salz der Säure (VII), wodurch die Ketonspaltung des Acetessigesterdervatives unterbunden wurde.

Die Versuche, aus dem 1,4-Diketon durch Wasserabspaltung zum Furanderivat (V) zu gelangen, konnten wegen der geringen Menge, die zur Verfügung stand, nicht zu einem befriedigenden Ende geführt werden. Soviel konnten wir jedoch feststellen, dass Phosphorpenoxyd, Phosphoroxchlorid und konz. Schwefelsäure auch in Verdünnungsmitteln tiefgreifende Veränderungen bewirken. Wir gaben dann die Bemühungen in dieser Richtung auf, als wir durch die nachfolgende Methode in den Besitz eines anderen Furankörpers gelangt waren.

Mit Phenylhydrazin entstand aus dem Diketon eine tiefrote Masse, aus der sich in schwieriger Krystallisation mit Methylalkohol ein Körper isolieren liess, dessen Analyse auf ein Cinnolin-Derivat stimmte¹⁾.



Violettrote Krystalle vom Smp. 87°.

3,342 mg Subst. gaben 0,381 cm³ N₂ (23°, 732 mm)
 3,556 mg Subst. gaben 0,399 cm³ N₂ (20,5°, 735 mm)
 C₁₅H₁₈N₂ Ber. N 12,39%
 Gef. „ 12,66; 12,62%

1-Methyl-Bz-Tetrahydro-cumaron-2-carbonsäure-äthylester (VI).

Das Gemisch von III und IIIa wird mit der 30-fachen Menge 15-proz. wässriger Salzsäure 10 Stunden lang gekocht (Rühren) und dann über Nacht stehen gelassen. Nach der Verdünnung mit Wasser auf das vierfache zieht man mit Äther aus, entsäuert mit Natriumbicarbonat und trocknet über Natriumsulfat. Äther entfernen, im Vakuum destillieren. Sdp. 134°. Ausbeute 72%. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von esterartigem Geruch.

C₁₂H₁₆O₃ Ber. C 69,19 H 7,75%
 Gef. „ 69,40 „ 7,71%

¹⁾ W. J. Hale, Am. Soc. **38**, 2535 (1916), erhielt in ähnlicher Weise aus 1,4-Diketonen Pyridazinabkömmlinge.

Mit 15-proz. Schwefelsäure entsteht neben dem Cumaroncarbon-säure-ester noch in geringer Menge Acetyl-cyclohexanon und ein Körper vom Sdp. 93°, in dem vielleicht V vorliegt.

1-Methyl-Bz-Tetrahydro-cumaron-2-carbonsäure.

Der Ester wird 3 Stunden mit überschüssiger, 7-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht; dann wird Kohlendioxyd eingeleitet, filtriert, Alkohol abgedampft, das Kaliumsalz in Wasser gelöst, harzige und gefärbte Beimengungen mit Äther entfernt. Aus der wässrigen Lösung fällt die Säure mit verdünnter Salzsäure aus. Sie zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Smp. 156°, bei 159° zersetzt sie sich. Farblose Nadeln. Ausbeute 50%.

3,725 mg Subst. gaben 9,10 mg CO₂ und 2,235 mg H₂O

C₁₀H₁₂O₃ Ber. C 66,70 H 6,72%

Gef. „ 66,63 „ 6,71%

Zürich, Lab. f. allg. und analyt. Chemie, Eidg. techn. Hochschule.

Norcaran

von Fr. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli.

(25. X. 28.)

Norcaran ist der bisher unbekannte Kohlenwasserstoff, welcher dem Caron zugrunde liegt. Es war uns wichtig, zu erfahren, wie der Sättigungszustand in diesem unsubstituierten, bicyclischen System ist. Von dem Verhalten des Carons her ist man geneigt anzunehmen, dass sich der Dreiring vielen Reagenzien gegenüber wie eine Doppelbindung verhält (vielleicht unter vorheriger Verengerung zu einer solchen). Bei dem nicht oxydierten Caransystem sind die Verhältnisse zweifelhaft. *Buchner* hebt die Beständigkeit der 1,2-Norcaran-dicarbon-säure gegen sodaalkalisches Permanganat hervor und die ihres Anhydrides gegen Brom¹⁾. *A. Loose*²⁾ im *Buchner*'schen Laboratorium liess Diazo-essig-ester auf Pinen einwirken und erhielt einen Ester, der Permanganat sofort reduzierte und dem er deshalb einen ungesättigten Sieben-Ring zugrunde legte, ohne das jedoch irgendwie sicherzustellen. Unsere Versuche über das Norcaran zeigen, dass der Drei-Ring in Kombination mit einem Sechs-Ring weitgehend beständig ist: er reagiert nicht mit Brom oder Permanganat; er ist nicht hydrierbar durch Platin und Wasserstoff. Benzopersäure ist ohne Einwirkung³⁾. Durch sehr kräf-

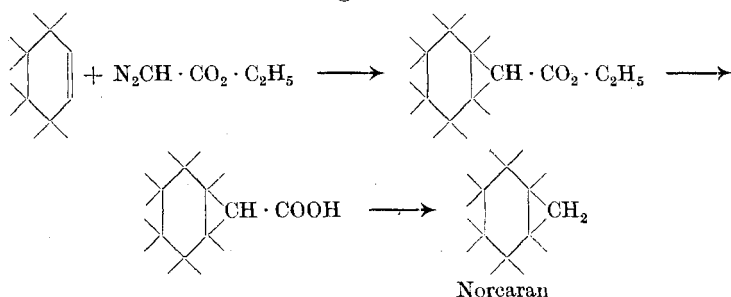
¹⁾ *W. Braren* und *E. Buchner*, B. **33**, 3453 (1900).

²⁾ *A. Loose*, J. pr. [2] **79**, 505 (1909).

³⁾ *Wallach* vermutete dagegen, dass das ihm unbekannte Norcaran leichter in die Methenformen übergehen würde, bzw. bei chemischen Eingriffen sich diesen ähnlich verhielte, A. **359**, 287 und zwar 297 (1908).

tige Mittel — trockene Destillation der Salze der Norcaran-carbonsäure über Erdalkalioxyden oder über Natriumäthylat — lässt sich allerdings eine teilweise Umwandlung in ein Äthylenderivat erzwingen. Beachtenswert ist übrigens die Feststellung, dass diese Isomerisierungen und damit die Ausbeute an Norcaran wesentlich davon abhängen, welches Oxyd bei der Decarboxylierung zugegen ist. Wir konnten z. B. mit einem Gemisch von Bariumoxyd und Zinkoxyd die Reaktion sehr günstig gestalten, während Natronkalk oder Natriumäthylat reichliche Mengen Zersetzungsprodukte entstehen liessen. Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie bei den von *Ruzicka* studierten Kohlendioxyd-Abspaltungen aus aliphatischen Dicarbonsäuren¹⁾.

Norcaran lässt sich über folgende Zwischenstufen herstellen



Die Einwirkung des Diazo-essigesters auf aliphatische Doppelbindungen wurde schon oft untersucht²⁾. Im grossen und ganzen können wir auf Grund dieser Bemühungen heute feststellen, dass zwei Schwierigkeiten eine Hauptrolle spielen: Die Trägheit vieler Doppelbindungen und die Fähigkeit des Diazo-essigesters, mit sich selbst zu reagieren, wobei Maleinsäure-, Cyclopropan-tricarbonsäure-ester oder noch höhere, unentwirrbare Kondensationsprodukte entstehen, auch stickstoffhaltige Körper, vielleicht pyrazolinähnlicher Struktur. Im vorliegenden Falle ist es gelungen, über beide Hemmnisse Herr zu werden. Die Reaktionsträgheit der Äthylenbindung verschwindet durch Zusatz von Kupferpulver³⁾. Das allein genügt aber noch nicht. Denn der Katalysator beschleunigt vor allem die Bildung von Maleinsäure-ester. Eine kleine Überlegung über den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf half uns aber, dessen Entstehung praktisch völlig zu unterdrücken. Wir nahmen an, dass das erste Zwischenprodukt der vom Stickstoff befreite Rumpf $\text{CH} \cdot \text{COOR}$ sei. Dann ist klar, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Maleinsäure-esters proportional dem Quadrat der Diazo-essigesterkonzentration ist und die des Norcaran-carbonsäure-esters proportional den einfachen Potenzen der Diazo-essigester- und der Cyclohexen-

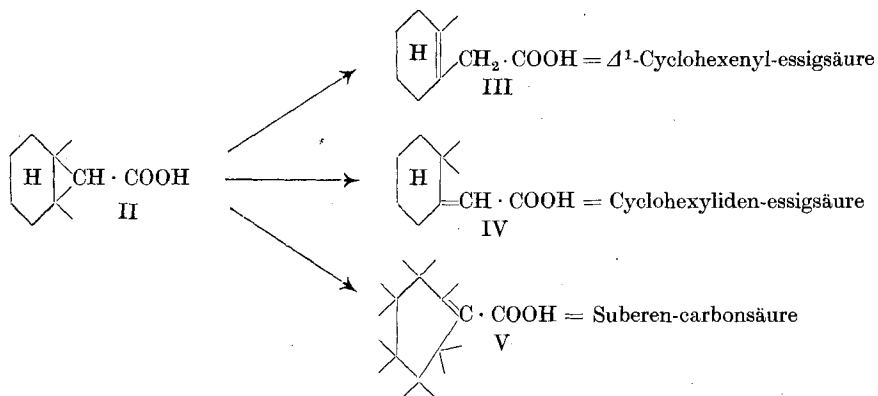
¹⁾ *L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz und M. Stoll, Helv. 9, 499 (1926).*

²⁾ Die Literatur ist zusammengestellt in der Diss. von *O. Muntwyler, Zürich 1917, „Über die Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen“.*

³⁾ Vgl. *A. Loose, loc. cit.*

konzentrationen. Also muss die gewünschte Reaktion gelingen, wenn man nur dafür sorgt, dass die jeweils vorhandene Menge des Diazoesters bei ständig grossem Überschuss von Cyclohexen immer sehr klein bleibt (unter ungefähr 0,0001-n.). So gelingt es in der Tat, den Norcaran-carbonsäure-ester leicht in 50- bis 60-proz. Ausbeute herzustellen.

Die Verseifung des Esters zur Säure bietet keine Schwierigkeiten. Da wir aber von vornherein nicht sicher waren, ob nicht bei chemischen Eingriffen der Drei-Ring in eine Doppelbindung umgewandelt würde¹⁾, haben wir besonders nachgewiesen, dass dies nicht der Fall ist. So konnte sich die Norcaran-carbonsäure umgewandelt haben in



Alle drei Säuren sind bekannt. Formel III und V kommen von vornherein nicht in Betracht, denn III schmilzt bei 38° und V bei 53° , II aber verflüssigt sich bei 97° und kommt damit der Säure IV (91°) bedenklich nahe. Auch deren andere Eigenschaften ähneln denen, die wir für die Norcaran-carbonsäure festgestellt haben. Dasselbe gilt für die Äthylester. Wir haben deshalb die Cyclohexyliden-essigsäure nach den Angaben der Literatur hergestellt²⁾ aus Cyclohexanol-essigsäure durch Wasserabspaltung. Ihr Mischschmelzpunkt mit II gab aber eine Depression von 40° . II und IV sind also nicht identisch.

Während somit die Verseifung das Caransystem unverändert lässt, gilt nicht dasselbe für die Decarboxylierung der Carbonsäure. Wir erhielten dabei einen Kohlenwasserstoff, dessen Analysenzahlen zwar auf die Formel C_7H_{12} stimmte, der aber merkwürdigerweise ungesättigt war gegenüber den üblichen Reagentien. Es schien demnach, als ob wir einen der schon beschriebenen, monocyclischen, ungesättigten Körper in Händen hätten: Methen-cyclohexan (Sdp. $103\text{--}106^\circ$), Methyl-cyclohexen (Sdp. $111\text{--}112^\circ$), Suberen (Sdp. 115°) oder dgl. Dafür sprach auch der Sdp. 110° bei gewöhnlichem Druck. Es konnte aller-

¹⁾ Bei den isomeren $\Delta^{1,2}$ und $\Delta^{1,7}$ -Cyclohexen-essigsäuren z. B. nimmt Wallach an, dass mit der Verseifung eine Isomerisierung einhergehe, A. 353, 287 (1907).

²⁾ A. 365, 261 (1909).

dings auch sein, dass wirkliches Norcaran vorlag, das sich aber wie ein Äthylen-derivat verhielt.

Aufklärung brachte die quantitative Untersuchung des Sättigungsgrades. Der Decarboxylierungs-Kohlenwasserstoff reagiert nur zu etwa 30% mit Benzopersäure und etwa in demselben Verhältnis wird unter dem Einfluss von Platinmohr Wasserstoff aufgenommen. Das beweist, dass reines Norcaran beständig ist gegen Benzopersäure und dass es nicht hydriert werden kann, dass es aber bei seiner Entstehung zum Teil umgelagert wird zu einem Isomeren, welches alle diese Reaktionen gibt. Wegen der nahen Siedepunkte ist eine Trennung durch Destillation nicht möglich. Sie gelang uns jedoch, indem wir die Äthylenbeimengung durch überschüssige Benzopersäure in ihr Oxyd verwandelten, welches dann bei der Destillation entfernt wurde. Das auf diese Weise gereinigte Norcaran erwies sich, wie schon erwähnt, als völlig gesättigt.

Experimenteller Teil.

Ausgangsstoffe:

1. Diazo-essigsäure-äthylester. Im wesentlichen halten wir uns an die Vorschriften von *Th. Curtius*¹⁾. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, beim Ausäthern des Reaktionsgemisches heftiges Schütteln zu vermeiden. Auch ist es empfehlenswert, vor der jeweiligen Zugabe des neuen Äthers, die wässrige Lösung auf 0° oder darunter abzukühlen, weil man dann viel mehr Schwefelsäure auf einmal zugeben kann, ohne dass sich mehr Diazokörper zersetzt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 96% bei einem Ansatz von 100 g Glykokoll-ester-chlorhydrat.

2. Cyclohexen. Durch katalytische Wasserabspaltung aus Cyclohexanol mittels 2% konz. Schwefelsäure²⁾.

Kondensationsversuche.

1. Ohne Katalysator. 5 cm³ Diazoester und 7 cm³ Cyclohexen (= 15% Überschuss) werden im Bombenrohr 9 Stunden auf 125° erhitzt. Destillieren mit Wasserdampf, Ausäthern des Destillates, Trocknen über Calciumchlorid, Destillieren im Vakuum. Hauptfraktion 95—100° unter 12 mm. Ausbeute 10%, unter der Annahme, dass reiner Norcaran-carbonsäure-ester vorliege. Aber sogar diese schlechte Ausbeute wird hinfällig, da sich aus dem Destillat als einheitlicher Körper nur Maleinsäure-ester herausarbeiten lässt (Sdp. 98°).

2. Mit Katalysator. Wir beschreiben hier zwei unter vielen ausgewählte Versuche, die besonders auffällig zeigen, wie der Reaktionsverlauf von den äusseren Bedingungen abhängt.

¹⁾ J. pr. [2] **38**, 401 (1888).

²⁾ *J. B. Senderens*, C. r. **154**, 1168 (1912); *A. E. Osterberg* und *E. C. Kendall*, Am. Soc. **42**, 2616 (1920).

a) 1 Mol Diazoester, 2 Mol Cyclohexen und 0,1 Mol Kupferbronze werden am Rückfluss bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die einsetzende Reaktion geht eine Zeit lang von selbst weiter. Durch nochmalige Steigerung der Temperatur auf 70° wird sie zu Ende geführt. Das braun gefärbte Gemisch wird vom Katalysator abfiltriert und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Destillation des dabei erhaltenen farblosen Öles gibt in 30-proz. Ausbeute Maleinsäure-ester, gekennzeichnet durch Siedepunkt und die Analyse des bei der Verseifung erhaltenen, alkohol-unlöslichen maleinsäuren Kaliums (gef. 39,5%, ber. 40,7% K). Auch die andern Eigenschaften dieses Salzes stimmen mit der Erwartung überein. Fumarsäure scheint keine gebildet zu werden; denn die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure ist in Wasser völlig löslich. Norcaran-carbonsäure ist nur in Spuren entstanden.

b) (Darstellung des Norcaran-carbonsäure-esters.) Die Kondensation wird in einem Rundkolben ausgeführt, der mit Tropftrichter, schnellaufendem Quecksilberrührer und Rückflusskühler versehen ist. Den entweichenden Stickstoff fängt man in einem Messzylinder über Wasser auf. Zwischen Kondensationsgefäß und Messzylinder ist ein Calciumchloridrohr zu schalten. 100 g Cyclohexen (das ist das dreifache der notwendigen Menge) werden mit 5 g Kupferkatalysator auf 88° erhitzt. Dazu lässt man unter schnellem Rühren so lange ein Gemisch von gleichen Teilen Diazoester und Äther zutropfen, bis 9100 cm³ Stickstoff (0°, 750 mm) entwickelt sind. Die Geschwindigkeit des Zutropfens wird derart geregelt, dass in der Minute ungefähr 20 cm³ Gas entstehen.

Nach beendigter Reaktion filtriert man vom Katalysator ab und treibt den gebildeten Ester in 7-stündiger Destillation mit Wasserdampf über. Schon bei dieser Gelegenheit lässt sich erkennen, ob Maleinsäure-ester in nennenswerter Menge gebildet worden ist. Denn er würde im Gegensatz zu Norcaran-carbonsäure-ester im Wasser der Vorlage untersinken. Bei richtigem Verlauf der Kondensation sammeln sich höchstens einige Tropfen am Boden an, während die Hauptmasse als gelbes Öl an der Oberfläche schwimmt. Man nimmt in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert im Vakuum. Unter 100° gehen bei 18 mm etwa 6 cm³ über. Die Hauptmenge siedet bei 109—110° (18 mm). Ausbeute 40 g = 53% der Theorie berechnet auf Diazoester.

Es ist wichtig, darauf zu achten, dass nur wenig Maleinsäure-ester entsteht, denn er ist durch Destillation schwer abzutrennen (Sdp. 105°, 18 mm).

Noch ein Wort ist über den Kupferkatalysator zu sagen. Es ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung, ob man Kupferbronze oder Naturkupfer oder sonst irgendwie hergestelltes Kupferpulver benützt. Nur die Ausbeuten wechseln und die Mengen der harzigen Nebenprodukte. Am besten erweist sich ein Katalysator, der hergestellt wird durch Fällen mit Zink aus einer warmen, konzentrierten Kupfersulfat-

lösung, Waschen mit Wasser und dann mit Alkohol. Nach 15-stündigem Stehen an der Luft hat er eine bräunliche Farbe angenommen und ist zum Gebrauch fertig. Er wird im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Merkwürdig ist übrigens, dass Kupferbronze durch den Gebrauch immer besser wird. Sie ist am Schluss von ähnlicher Farbe wie der eben beschriebene Katalysator.

Norcaran-carbonsäure-äthylester ist ein leicht bewegliches wasserklares Öl von angenehmem Geruch. Er verursacht nach einiger Zeit leichten Hustenreiz. Sdp. $_{10\text{ mm}}$ 102°; Sdp. $_{18\text{ mm}}$ 109—110°.

2,750 mg Subst. gaben 7,58 mg CO₂ und 2,37 mg H₂O

0,3192 g Subst. gaben in 28,7 g Benzol eine Schmelzpunkterniedrigung von 0,330°

C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber. C 71,38	H 9,58%	Mol.-Gew. 168,1
	Gef. „ 71,21	„ 9,64%	„ 168,5

Norcaran-carbonsäure.

Sie entsteht durch 7-stündiges Kochen von 40 g Ester mit 400 cm³ 7-proz. alkoholischer Kalilauge. Gegen Ende gibt man noch einmal 150 cm³ von derselben Lauge zu. In dem braunen Verseifungsgemisch hat sich nur sehr wenig Niederschlag gebildet (maleinsaures Kalium). Man fällt das überschüssige Kaliumhydroxyd mit Kohlendioxyd aus und dampft die alkoholische Mutterlauge vollständig ein. Es hinterbleibt ein honiggelbes Öl, das dreimal mit Äther ausgewaschen wird, wobei es schmierig und hellgelb wird. Nun löst man in 500 cm³ warmem Wasser und fällt mit 10-proz. Salzsäure die Säure aus. Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol wird sie rein erhalten. Ausbeute 28 g = 61% der Theorie. Farblose, grosskrystallinische Prismen oder Tafeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. Smp. 97°.

3,435 mg Subst. (im Vakuum über P₂O₅ drei Tage getrocknet) gaben 8,615 mg CO₂ und 2,615 mg H₂O

C ₈ H ₁₂ O ₂	Ber. C 68,52	H 8,63%
	Gef. „ 68,40	„ 8,52%

Die Erdalkali- und die meisten Schwermetallsalze sind unlöslich in Wasser. Die Säure addiert kein Brom. Gegen sodaalkalisches Permanganat ist sie beständig.

Vergleich mit Cyclohexylden-essigsäure¹⁾

Smp. der Norcaran-carbonsäure	97°
Smp. der Cyclohexylden-essigsäure	90,5°
Mischschmelzpunkt	54°

Die beiden Säuren sind nicht identisch.

Norcaran.

Im Gegensatz zu den Cyclohexen-essigsäuren²⁾ spaltet die Norcaran-carbonsäure beim einfachen trockenen Erhitzen noch kein Wasser ab, sondern erst bei der Destillation über Erdalkalioxyden.

¹⁾ A. 365, 261 (1909).

²⁾ A. 359, 287 (1908).

6,4 g Säure wurden in das Bariumsalz verwandelt und mit 25 g Bariumoxyd und 5 g Zinkoxyd trocken destilliert. Ausbeute 4—5 cm³. Zweimalige Fraktionierung im kleinen *Widmer*-kölbchen gab 2,5 g Norcarangemisch. Sdp. = 111—112°. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von benzol-ähnlichem Geruch.

2,258 mg Subst. gaben 7,20 mg CO₂ und 2,45 mg H₂O
 C₇H₁₂ Ber. C 87,4 H 12,5%
 Gef. „ 87,0 „ 12,2%

Brom und Kaliumpermanganat werden von diesem Gemisch entfärbt.

Dichte bei 23° 0,8391 Refraktion n_D^{23°} 1,4544
 Molekularrefraktion Gef. 31,04
 Ber. 30,13 (für C₇H₁₂ ohne Doppelbindung)
 31,86 (für 1 Doppelbindung)

Schon die Molekularrefraktion deutet darauf hin, dass eine Äthylenbindung nur als Beimengung in Frage kommt.

Gehalt des Norcarans an seinem Äthylenisomeren.

1. Titration mit Benzopersäure¹⁾.

0,1247 g; 0,1136 g Subst. entsprachen 8,95; 7,60 cm³ 0,1-n. Thiosulfat

Dauer der Oxydation 50 Stunden bei 15°

Gef. 34%; 32% Doppelbindung

0,0939 g Subst. entsprachen 7,2 cm³ 0,1-n. Thiosulfat

Dauer der Oxydation 14 Stunden bei 15°

Gef. 36% Doppelbindung

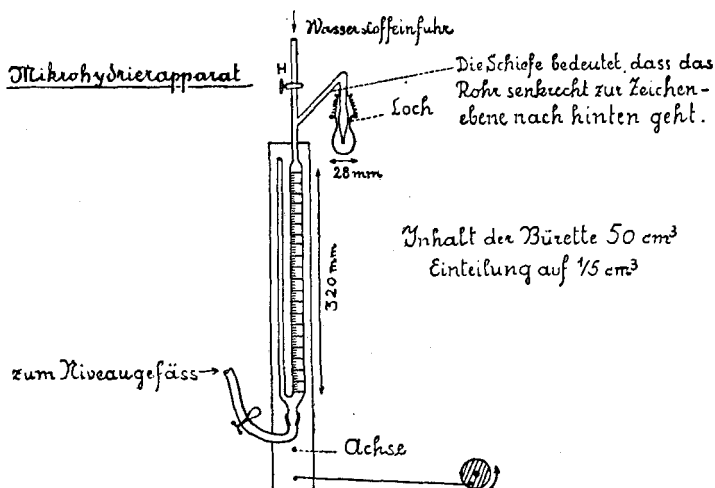


Fig. 1.

¹⁾ Darstellung der Benzopersäure, Bl. [4] 37, 1597 (1925). Bezüglich der Ausführung der Titration: S. Nametkin und L. Brüssoff, J. pr. [2] 112, 169 (1926); H. Meerwein, J. pr. [2] 113, 9 (1926); S. Nametkin und L. Abakumovskiy, J. pr. [2] 115, 63 (1927).

2. Wasserstoffaufnahme. Die Mikrohydrierung wurde in vorstehendem Apparat (Fig. 1) vorgenommen. Nach Art der *Warburg'schen* Anordnung bei gaskinetischen Untersuchungen wird die Wasserstoff-Bürette samt dem Hydrierungskolben geschüttelt. Die Sperrflüssigkeit ist dieselbe wie das Lösungsmittel. Man bringt die Lösung der Substanz und den Katalysator in das Kölbchen und spült bei ruhendem Apparat und während die Bürette bis oben hin mit Flüssigkeit gefüllt ist, mit Wasserstoff aus. Durch Drehen des Kölbchens in seinen Schriff schliesst man den Apparat und füllt die Bürette mit Wasserstoff, worauf auch Hahn H geschlossen wird.

0,1198 g Subst. in 5 cm³ Alkohol gelöst wurden mit 0,0081 g Platinmohr hydriert. Badtemperatur 20°. Dauer 3 Stunden.

Verbrauch an H₂ 8,9 cm³ bei 23° und 728 mm.

Leerverbrauch: 0,0161 g Katalysator verbrauchten unter denselben Umständen 0,8 cm³.

Also wurden 8,5 cm³ H₂ von der Substanz aufgenommen. Bei der Annahme von 100% Äthylenkörper würden 30 cm³ verbraucht.

Gehalt an Äthylenisomeren 28,3%.

Befreiung des Norcarans von seinem Äthylenisomeren.

1,5 g des Kohlenwasserstoffgemisches wurden mit 70 cm³ chloroformischer Benzopersäure von 0,32% wirksamem Sauerstoff gemischt und 20 Stunden stehen gelassen. Die überschüssige Persäure wurde mit Natriumbisulfid zerstört und die gebildete Benzoesäure mit Natronlauge aufgenommen. Befreien vom Chloroform, Trocknen, Destillieren. Sdp. 110°. Das reine Norcaran entfärbt weder Brom noch Permanganat. Es lässt sich nicht katalytisch hydrieren. Die physikalischen Konstanten des neuen Kohlenwasserstoffs, wie Dichte, Refraktion, Verbrennungswärme, sollen in einer späteren Arbeit, wenn uns mehr Substanz zur Verfügung steht, nachgeholt werden.

Zürich, Lab. f. allg. und analyt. Chemie, Eidg. techn. Hochschule.

Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren

von H. H. Escher.

(5. XI. 28.)

Allgemeiner Teil.

In seinem ausgezeichneten Buche über „Analyse der Fette und Wachse“¹⁾ betont *Ad. Grün*, wie lückenhaft heute noch unsere Kenntnisse der darin vorkommenden Säuren sind, und dass von vielen — besonders den ungesättigten und den Wachssäuren — erst die Bruttoformel sichergestellt ist. Die Ursache liegt in der experimentellen Schwierigkeit, diese Säuren rein darzustellen, d. h. sie scharf und doch unzersetzt von Begleitstoffen, Homologen und Isomeren zu trennen. Andererseits erscheint diese Schwertrennbarkeit im Haushalte der Natur — final oder „teleologisch“ betrachtet — recht zweckmässig, da sie die relative Konstanz und Unveränderlichkeit der Fett- und Wachsester bei Tier und Pflanze mitbedingt.

So besitzen wir noch nicht einmal ein Verfahren, um die gesättigten Fettsäuren rasch und quantitativ von den ungesättigten zu trennen. Das von *Gusserow* 1828 angeregte, von *Will* und *Varrentrapp* 1840 ausgearbeitete Verfahren der Schwermetallseifen-trennung fester von flüssigen Fettsäuren, ist seitdem unzählige Male in den verschiedensten Lösungsmitteln und mit den verschiedensten Kationen (Pb, Ba, Mg, Ag, Tl, K, NH₄, Li usw.) ausprobiert worden. *Grün* sagt in dem eingangs erwähnten Buche (S. 223) ausdrücklich: „Man muss sich im Klaren sein, dass die festen Säuren nicht mit den gesättigten identisch sind und die flüssigen nicht mit den ungesättigten.“²⁾ Bei völliger Abscheidung der ungesättigten Säuren aus einem Gemisch müsste dessen Jodzahl natürlich Null werden. Aber dies ist auch bei den bestgeeigneten Trennungsverfahren fester von flüssigen Säuren³⁾ nur ausnahmsweise oder nach oft wiederholten Fraktionierungen der Fall, da in den meisten Gemischen auch mehr oder weniger grosse Mengen (meist 1—2%) fester (schwerlöslicher) ungesättigter Säuren vorkommen. *Grün* sagt ferner (l. c. S. 236): „Eine Trennung der ungesättigten Säuren von einander ist nicht möglich. Die Siedepunkte liegen zu nahe und ihre Salze lassen sich durch fraktioniertes Lösen nur höchst unvollkommen trennen.“

¹⁾ *Springer*, Berlin 1925 S. 6.

²⁾ So heisst es noch bei *Röhmann* in *Abderhalden's* Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. **2**, 224 (1910): „Trennung der festen, gesättigten Säuren“ etc. Auch *Fränkel* (*Bioch. Z.* **19**, 254 (1909)) nennt die aus Gehirnpulver zuerst extrahierbaren leichtlöslichen Phosphatide in ihrer Gesamtheit „die ungesättigten“, und die später in Lösung gehenden „die gesättigten“. Gewiss bestehen erstere vorwiegend aus ungesättigten Verbindungen etc., aber nur durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel wird keine wirkliche Trennung in ungesättigte und gesättigte bewirkt.

³⁾ Siehe *Grün*, l. c. S. 220, 552. *Twitchell* (Bleisalz-Alkohol), *Facchini* und *Dorta* (Kalisalze-Aceton und freie Säuren-Petroläther oder Aceton).

Dass grossmolekulare Stoffe im allgemeinen weniger leicht von einander zu scheiden sind als solche mit kleinen Molekeln, ist bekannt. Bei den höheren Fettsäuren betrachtet man aber darüber hinaus eine ganz ausgeprägte „Assoziation“¹⁾, welche durch die Carboxylgruppe bedingt, und auch bei den Seifen vorhanden ist. Diese Bildung von Komplexverbindungen ähnlicher oder gleicher Säuremolekeln tritt in Erscheinung sowohl bei der Destillation freier Fettsäuren²⁾ als auch beim Umkrystallisieren der Säuren und Seifen, z. B. in Alkoholen³⁾, bedeutend weniger jedoch in Aceton⁴⁾. Ist die Carboxylgruppe stabilisiert, wie bei den Methyl- und Äthylestern, so gelingt nach *A. Haller*⁵⁾ leicht die Trennung der gesättigten Säuren voneinander durch fraktionierte Krystallisation oder Destillation, nicht aber die Abscheidung reinen Ölsäure-esters.

Für präparative Trennungen organischer Säuren kommen im allgemeinen folgende Wege in Betracht: Die fraktionierende Destillation, zweitens die Fraktionierung durch Krystallisation, welche bei öligen Substanzen nur in tieferen Temperaturen ausgeführt werden kann, und drittens der Umweg über Verbindungen, deren Trennung durch Destillation oder Krystallisation einfacher oder sicherer zu bewerkstelligen ist, als bei den freien Säuren, und aus welchen man diese wieder regenerieren kann. Zu quantitativen Bestimmungen der einzelnen Säuren genügt es auch, wenn man sie ohne Gewichtsverlust in charakteristische, gut zu trennende, wenn auch nicht regenerierbare Derivate überzuführen vermag.

Die gesättigten höheren Fettsäuren sind bekanntlich sehr stabil, gegen Temperaturen bis über 200° C nur wenig empfindlich, und bei dem zur Hochvakuumdestillation ihrer Methyl- und Äthylester nötigen Erhitzen treten zweifellos keine wesentlichen Veränderungen ein. Anders bei den ungesättigten (unbromierten) höheren Fettsäuren. Zwar haben manche Forscher⁶⁾ geglaubt, dass sich alle, also auch die höher

1) Vergl. *Grün*, I. c. S. 226. Nicht nur in Alkoholen, sondern auch in sog. indifferenten Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform, Äthylenbromid etc. zeigen die höheren, gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit steigender Konzentration kleiner werdende Molekulargewichte. Vergl. z. B. die bei *Beckmann* ausgeführte Diss. von *Held*, Leipzig 1908.

2) *Kreis* und *Hafner*, B. **36**, 2769 (1903). Vergl. auch meine demnächst hier erscheinenden „Bemerkungen zur Destillation höherer ungesättigter Säuren“.

3) Bekannt ist das von *Chevreuil* bis *Heintz* 1855 für das Substanzindividuum „Margarinsäure“ gehaltene Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure. Über das Kochen hochmolekularer Säuren in Alkohol sagen *Meyer* und *Eckert*, M. **31**, 1227 (1910) „sie werden dadurch ganz ausserordentlich leicht partiell verestert und die entstandenen Ester drücken, auch wenn sie nur in kleiner Menge vorhanden sind, den Schmelzpunkt herab“.

4) Methode *Facchini* und *Dorta*. Vergl. auch den letzten Abschnitt vorliegender Publikation.

5) *Haller*; *Haller* und *Yousouffian*, C. r. **143**, 657, 803 (1906). Das erhaltene Methyl-oleat war nur zu 95–96% rein. *Levene* und *West*, J. biol. Chem. **16**, 419 (1913). Vergl. auch *Grün*, „Analyse“, I. c. S. 229. Interessant ist auch die von *Henriques* (Z. angew. Chem. **12**, 341 u. ff. (1898) studierte Destillation der Leinöl-äthylester mit Wasserdampf.

6) Z. B. *Erdmann* und *Bedford*, B. **42**, 1324 (1909). Die nach Bromierung, Entbromen und Destillation wiedergewonnenen Säuren waren stark verändert.

ungesättigten flüssigen Fettsäuren — Linol- und Linolensäuren — in hohem Vakuum völlig unzersetzt destillieren lassen. Aber der strikte Beweis dafür wurde bis jetzt noch nicht erbracht. Im Gegensatz zu dieser Auffassung scheint es mir, als ob manche dieser Säuren — auch schon die „gewöhnliche“ (unbromierte) Ölsäure und ihre Ester — gegen Erhitzen wesentlich empfindlicher sind als man bisher annahm¹⁾.

Die Schmelzpunkte der mehrfach ungesättigten Säuren und ihrer Ester — also der Linol- und Linolensäuren — liegen bei Gegenwart von Lösungsmitteln so tief, dass ihre präparative Reindarstellung bei Tieftemperaturen anscheinend noch nie unternommen wurde²⁾. Jedenfalls eignet sich ein solches Verfahren nicht für quantitative Bestimmungen. In Technik und Lebensmittelanalyse leisten hiefür die verschiedenen Kennzahlen (Jod-, Wasserstoff-, Rhodan- und andere) wertvolle Dienste. Aber da diese nur Reagentien auf einzelne Atomgruppierungen sind, können sie zur Bestimmung einzelner Substanzindividuen innerhalb eines Gemisches Isomerer oder Homologer nur indirekt dienlich sein.

Jene oben als „dritte“ bezeichnete „Methode des Umweges über Derivate“ ist z. B. bei den Zuckerarten schon längst zur Anwendung gekommen. In Form ihrer Osazone und Osone vermag man diese syrupartigen und nicht destillierbaren Gemische zu trennen und annähernd quantitativ zu bestimmen. In vorliegender Arbeit wurde ein im Prinzip ähnlicher Weg beschritten durch Überführung der bromierten Fettsäuregemische in Verbindungen mit Amidoazobenzol³⁾.

Um eine Trennung der gesättigten von den ungesättigten Säuren zu ermöglichen, ist neben der erwähnten Stabilisierung der Carboxylgruppe ein weiterer wichtiger Punkt die Anlagerung von Brom an die Doppelbindungen der ungesättigten Säuren. Diese Massnahme besitzt neben bestimmten Vorteilen freilich auch einige Übelstände.

Hazura zeigte 1887⁴⁾, dass man eine Reihe schwerer löslicher, gut krystallisierender und höher schmelzender Bromverbindungen mehrfach ungesättigter Fettsäuren z. B. aus Mohnöl und Leinöl durch Petroläther ausfällen kann. Später fanden andere in bromiertem Telfairia⁵⁾ und Goldlacksamenöl⁶⁾ ähnliche durch Methylalkohol fäll-

¹⁾ Vergl. hiezu meine weiter unten folgende Publikation: „Bemerkungen über die Destillation höherer ungesättigter Fettsäuren“.

²⁾ Wie eine solche von mir bei Lecithinen, *Helv.* **8**, 686 (1925), und von *Holde* und *Gorgas* bei Öldibromsäure, *Z. angew. Chem.* **39**, 1443 (1926) ausgeführt wurde.

³⁾ Die verschiedenen Oxydationsmethoden (vergl. *Grün*, S. 236) mit Permanganat, *Caro'scher* Säure, Ozon, Wasserstoffperoxyd und Osmiumtetroxyd (*C.* **1921**, IV. 1241) etc., welche zur Konstitutionsaufklärung ungesättigter Säuren unschätzbare Dienste leisten, eignen sich aus verschiedenen Gründen nicht zu quantitativen Bestimmungen. Die zur Identifizierung mancher Säuren dienende Elaidinisierung (*Grün*, l. c. S. 239) verläuft nach *Holde* (*B.* **57**, 101 (1926)) bei Ölsäure zu immerhin 90%.

⁴⁾ *M.* **8**, 463, 472 (1887) u. ff.

⁵⁾ *Thoms*, *Arch. Pharm.* **238**, 48 (1900).

⁶⁾ *Mathes* und *Boltze*, *Arch. Pharm.* **250**, 225 (1912).

bare Bromsäuren. Es sind dies die sogenannten „festen Bromide“¹⁾, oder Bromsäuren der „ α -Reihe“ mit 6 und 4 Atomen Brom²⁾, von denen man bis jetzt erst etwa 2—3 Hexa-bromverbindungen der Octodeca-tri-en-Reihe (Linolen- und Isolinolensäure) und etwa ebensoviel Tetra-bromverbindungen der Octodeca-di-en-Reihe (Linolensäure) kennt. In der Technik ist auch eine Bestimmung der Hexabromidzahl üblich. Da die Bromierungsreaktion keineswegs so einfach verläuft, als es den Anschein hat, sind wir über die Entstehungsbedingungen der einzelnen Bromsäuren noch recht wenig orientiert. Dies soll unten näher erörtert werden.

Nach Ausfällung dieser „festen Bromide“ bleibt ein Gemisch übrig, das neben in Lösung gebliebenen Resten der „festen“ die „flüssigen“, nämlich die leichterlöslichen, tiefschmelzenden Bromsäuren enthält. Es sind dies nicht näher bekannte β -Hexa-³⁾ und β -Tetra-bromsäuren, ferner sämtliche — erst in zwei Exemplaren⁴⁾ rein dargestellten — Dibromverbindungen der einfach ungesättigten Säuren (Ölsäurereihe und Homologe), und schliesslich die bromfreien gesättigten Säuren, welche von dem Gemisch in Lösung gehalten werden, obschon sie an und für sich in Petroläther schwerlöslich sind.

Dies Gemisch „flüssiger“ Bromsäuren und bromfreier gesättigter Säuren hat (jedenfalls bei Oliven-, Mandel-, Mohn- und Leinöl) einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und ist schon in geringen Mengen der üblichen Lösungsmittel so stark löslich, dass an eine weitere direkte Fraktionierung durch Krystallisation zum Zwecke quantitativer Bestimmung auch bei Tieftemperaturen wohl nicht zu denken ist. Zur Abtrennung der gesättigten Fettsäuren führen *Grün* und *Janko* in ihrer „Bromestermethode“⁵⁾ das ganze Gemisch in die Äthylester über und destillieren im Hochvakuum die niedriger siedenden Ester der gesättigten Säuren von den bromhaltigen — man kann sagen nicht destillierbaren — Estern der ungesättigten Säuren ab. Das recht einfache Verfahren eignet sich für manche Zwecke⁶⁾ sehr gut, arbeitet aber nach eigener Aussage der Autoren bei Überwiegen bromreicher Säuren nicht befriedigend. Auch werden die verschiedenen bromhaltigen Säuren ja gar nicht voneinander getrennt und erleiden zudem bei einer Badtemperatur von über 200° C ganz bestimmte Veränderungen.

In vorliegender Untersuchung wird gezeigt, wie man tiefschmelzende bromhaltige Fettsäuren durch Überführung in ihre Säurechloride und Kondensation mit p-Amidoazobenzol (Smp. 125°) oder ähnlichen Basen in relativ hochschmelzende und bei Zimmertemperatur gut krystallisierende Derivate umwandeln kann. Die Darstellung der Säurechloride geschieht in bekannter Weise mit Thionylchlorid, was bei nicht sehr hoher Temperatur und annähernd quantitativ möglich ist. Die Kondensation mit Amidoazobenzol erfolgt gemäss der Formel:

1) Statt „Dibromstearinsäure“ für die bromierte Ölsäure und des nicht ganz korrekten „Ölsäuredibromid“ (vergl. *Grün*, „Analyse“, S. 238) bevorzuge ich die Namen „Öl-dibrom-säure“, „Linol-tetrabrom-säure“, „Linolen-hexabrom-säure“ etc., wodurch Entstehung und Konstitution bildhaft und summarisch wiedergegeben sind.

2) Die Thransäuren und deren Octo- etc. bromide werden hier nicht besprochen.

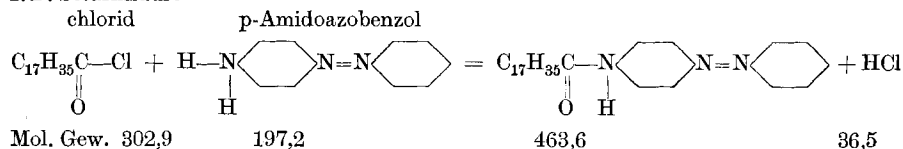
3) Über ein petrolätherlösliches Hexabromid aus Leinöl berichteten *Eibner* und *Schmiedinger*, Chem. Umschau **30**, 297 (1923).

4) Vergl. *Holde* und *Gorgas*, Über die Dibromide der Öl- und Elaidinsäure etc. Z. angew. Ch. **39**, 1443 (1926).

5) Zschr. d. Deutsch. Öl- und Fettind. **41**, 553, 572 (1921) und *Grün*, „Analyse“, I. c., S. 223.

6) Isolierung der zu etwa $\frac{1}{100}$ % in Butter vorkommenden Decylensäure, *Grün* und *Wirth*, B. **55**, 2197 (1922).

z. B. Stearinsäure-
chlorid



ebenfalls bei tiefer Temperatur und es gelingt, auch diese Reaktion bei einer Reihe der in Betracht kommenden Säuren annähernd quantitativ, das heisst mit ca. 98% Ausbeute zu gestalten. Bei andern Säuren erhielt ich bis jetzt erst Ausbeuten von 85—95%, doch darf wohl angenommen werden, dass sich diese Resultate noch verbessern lassen.

Die aus je einer Molekel Fettsäure und Amido-Azo-Benzol (hier abgekürzt „AAB“ genannt) entstandenen Verbindungen sind den (mono-)Fettsäure-Aniliden analog gebaut und besitzen um rund 40—80° höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden freien Säuren. Da die zu „Assoziation“ Veranlassung gebende Carboxylgruppe stabilisiert ist und einige sonst schwer trennbare Säuren in Form dieser Derivate ziemlich ausgeprägte Löslichkeits- und Schmelzpunktsunterschiede besitzen, scheinen sich diese AAB-Verbindungen gut zur Trennung der gesättigten von den ungesättigten und auch einiger ungesättigter von einander zu eignen¹⁾. So besitzt z. B. Öldibromsäure-AAB einen Schmelzpunkt von ca. 92°, Elaidinbromsäure-AAB einen solchen von ca. 132°. Zur Trennung gesättigter Säuren untereinander dagegen dürften sich diese Substanzen weniger eignen, da ihre Schmelzpunkte allzu benachbart sind. Die Einheitlichkeit der von einander getrennten AAB-Verbindungen kann durch ihren Stickstoff- und Bromgehalt leicht kontrolliert werden, da bei den gesättigten Säuren Brom fehlt, und sich die Di-, Tetra- und andern Bromsäuren durch ihren Halogengehalt stark von einander unterscheiden.

Aus den bromfreien AAB-Verbindungen können die gesättigten Säuren durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali unschwer wiedergewonnen werden, weniger gut mit Bromwasserstoff und Eisessig. Wie deshalb die Regenerierung der bromhaltigen Säuren möglich ist, vermag ich nicht zu sagen. Nach den Erfahrungen von Grün²⁾, Kühn³⁾ und anderen lassen sich auch mehrfach bromierte Verbindungen relativ leicht zu den ursprünglichen bromfreien ungesättigten Säuren regenerieren.

Es werden hier auch einige Vorsichtsmassregeln beschrieben, wie man die empfindlichen Säuren während der Verarbeitung möglichst

¹⁾ Bis zu einer völligen Trennung eines Gemisches natürlicher Fettsäuren ist diese Untersuchung freilich noch nicht gediehen. Ich führte nur einige Trennungs-Modellversuche mit reinen AAB-Verbindungen aus. Meine Bemühungen waren in erster Linie in etwa 180 Versuchen auf die quantitative Gestaltung der anscheinend recht heiklen Kondensationsreaktion gerichtet.

²⁾ Siehe sein Bromesterverfahren.

³⁾ Helv. 11, 92 (1928). Interessant ist die Entbromierung eines Dibromides mit Kaliumjodid und Aceton. Über Reduktion und Rebromierung von Linol- und Linolensäure vergl. Smith und West, C. 98, II 239 (1927).

vor Veränderungen schützen kann. Dann wird gezeigt, wie man gleichzeitig mit den Verseifungs-, Bromierungs- und Isolierungsoperationen an der gesamten verarbeiteten Menge von 2—10 g Fettsäuremischung — ohne Entnahme von Separatproben — die wichtigsten Kennzahlen mit guter präparativer Genauigkeit ermitteln kann. Diese „präparativen“ Kennzahlen bilden, unter Vergleich mit den auf bekanntem Wege bestimmten genauen Werten, wichtige Kontrollen quantitativen Arbeitens.

Verseifung.

Eine vollständige und doch vorsichtige Esterverseifung bildet die Grundlage der meisten quantitativen Analysen natürlich vorkommender Fettsäuren. Bei der wahrscheinlichen Empfindlichkeit vieler ungesättigter Säuren ist es aber nicht ganz unbedenklich, dass man bei dieser Operation nach Angabe führender Autoren und Lehrbücher¹⁾ bis zu 100° C und noch höher geht, — allerdings oft nur zu bestimmten technischen Zwecken. Die mehr oder weniger dunkle Farbe, welche die so erhaltenen Fettsäuren aufweisen, scheint in manchen Fällen mehr als nur ein „Schönheitsfehler“ zu sein. Dabei vermag ich vorderhand freilich nicht zu sagen, welche Säuren und in was für einem Masse sie sich verändert haben. Andererseits sagt Grün²⁾ über die bekannte von Henriques³⁾ eingeführte sog. „kalte“ Verseifung: „Sie ist nur in Ausnahmefällen anzuwenden“, und „für schwer verseifbare Substanzen ... nicht ratsam“.

Dass die kalte Verseifung nicht immer ganz vollständig verläuft, kann zum Teil durch den grossen Temperaturfaktor dieser Reaktion bedingt sein. So ist sie nach eigenen Versuchen z. B. bei 0° noch nach Wochen unvollendet. Auch die bisher angegebene Zeitdauer ist recht kurz. Henriques sagt: „Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur⁴⁾“,

¹⁾ Schon Henriques, Z. angew. Ch. 10, 423 (1896) wendet sich gegen das Kochen mit Alkali etc. und betont die erfolgenden Zersetzungen besonders bei Wachssäuren. In der Vorschrift zur Bestimmung der Hexabromidzahl nach *Hehner* und *Mitchell*, verbessert von *Eibner* und *Muggenthaler* heisst es z. B. bei *Holde*, Unters. d. Kohlenw. u. Fette, V. Aufl. 1918, Springer, Berlin, S. 570: „auf dem Wasserbad ... verseift, der Alkohol wird völlig verjagt“. Grün (Analyse l. c.), S. 198, sagt bei der gleichen Vorschrift nur: „verseift vorsichtig“, S. 145 u. ff. (zur Bestimmung der Verseifungszahl, wobei eine geringe Zersetzung wenig schadet), wird vorgeschrieben: „ $\frac{1}{2}$ —1 stündiges Kochen auf dem Wasserbade“ oder „einige Minuten über freier Flamme“, oder es wird der Siedepunkt durch Zusätze höher siedender Lösungsmittel hinaufgedrückt. Bei Zusatz von absol. Alkohol und Natriumalkoholat wird eine Stunde gekocht. Grün und Schönfeld verseifen trocknende Öle mit Dampf, allerdings in einer Atmosphäre von indifferentem Gas (Z. angew. Ch. 29, 37 (1916)), ebenso *Naegeli* und *Stefanovitch* (Helv. 11, 628 (1928)). Um helle Präparate zu erhalten, scheint nach meinen Erfahrungen mit ungesättigten Phosphatiden und Carotinoiden Vermeiden von Temperaturen über 40—50° C und rasches Arbeiten wichtiger als das peinliche Fernhalten des Luftsauerstoffes. (Anders beim Aufbewahren). Bei Präparaten, die bereits geringfügig verdorben oder anoxydiert sind, schreitet die weitere Oxydation viel rascher fort, als bei intakten. Man kann sagen: „Wehret den Anfängen“.

²⁾ „Analyse“ l. c. S. 147.

³⁾ Z. angew. Ch. 9, 721 (1895); 10, 221, 423 (1896); 12, 366, 398, 697 (1898).

⁴⁾ „Bei schwer verseifbaren Wollfetten 24 Stunden bei Zimmertemperatur“. Schon damals erfuhren seine Angaben Widerspruch. Vergl. *Cochenhäusen*, *Herbig* u. a. in *Dinglers polytech. J.* Man könnte sich fragen, ob die von *Henriques* selbst erhaltenen guten Resultate auf kleinen katalytisch wirkenden „Verunreinigungen“ seiner Laugen beruhten.

Grün (S. 147) „12 Stunden“. Ich zog es vor, die Mischung 2—3 Tage bei 25—40° C stehen zu lassen. Ferner kann die Alkalikonzentration wesentlich erhöht werden, wenn man statt der normalen = 5,6-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in absol. Äthylalkohol, welche zudem beim Aufbewahren bald gelb und ölig wird, Methylalkohol¹⁾ verwendet. Damit kann man leicht 20-proz., also fast 4-n. und wohl jahrelang haltbare Kalilösungen herstellen. Trotz der höheren Konzentration bleiben die Fettsäuren bei nicht allzu hoher Temperatur schön hell. Schon 12-proz. Methanol-Kali löst sich aber nur noch sehr wenig in Petroläther. Nach Zugabe der üblichen 25 cm³ dieser Lösung zu der von z. B. 6 g Fett in 30—50 cm³ Petroläther fügt man deshalb noch soviel absolutes Äthanol zu, bis die Mischung infolge der anfangs rasch einsetzenden Verseifung nach etwa einer halben Stunde homogen geworden ist²⁾.

Bei der Neutralisierung einer so stark alkalischen Lösung mit 1—2-fach n. Salzsäure wird freilich recht viel Wärme frei. Doch kann durch vorsichtige Ausführung dieser Operation bei minus 10—15° C gewiss jede Schädigung vermieden werden. An diese bekannte Rücktitration des Alkaliüberschusses gegenüber Phenolphthalein lässt sich nach Verdünnen mit Wasser noch leicht eine titrimetrische Bestimmung der Fettseifen gegenüber Methylorange anschliessen. Wichtig ist einzig die Abwesenheit von Äther oder andern Lösungsmitteln, welche das Methylorange der wässrigen Suspension entziehen würden. Petroläther stört in kleinen Mengen nicht. Die Kontrolle ergibt, dass die für die beiden Titrations verbrauchte Menge Salzsäure recht genau der angewendeten Menge Lauge entspricht.

Bromierung.

Obschon mit der Bromierung „in praxi“ eine Reihe Übelstände verbunden sind, hat die Addition von Brom an die ungesättigten Säuren für deren Trennung von den gesättigten und auch für ihre Isolierung untereinander ganz bestimmte Vorteile. Die gesättigten Fettsäuren bleiben dabei unverändert und die ungesättigten nehmen im Prinzip 2 Atome Brom pro Lückenbindung auf³⁾. Man kann sagen, dass nach erfolgter Bromaufnahme die Doppelbindungen fixiert sind, da die bromierten Säuren im allgemeinen — soweit unsere Kenntnisse reichen — (wahrscheinlich auch gegen Thionylchlorid) beständiger sind, als diejenigen mit freien Lückenbindungen. Durch die Bromaufnahme gehen die ungesättigten Säuren in eine Klasse von Substanzen über, welche zum Teil

¹⁾ Vergl. *Gattermann-Wieland*, Die Praxis d. organ. Chemikers (19. Aufl., de Gruyter, Berlin 1925), S. 84, Anm.

²⁾ Vergl. *Henriques*, Z. angew. Ch. **12**, 697 (1898). Ich habe keine Versuche darüber angestellt, bei welcher oberen Grenze von Alkalikonzentration, Temperatur und Zeitdauer Veränderungen bei den ungesättigten Säuren auftreten. Es wäre auch möglich, dass eine Abtrennung und zweite Verseifung des nach einiger Zeit „Noch-nicht-Verseiften“ besser zum Ziele führt.

³⁾ Ausnahmen bei konjugierten Systemen: *Boeseken und Ravenswaay*, R. **44**, 241 (1925); *Strauss*, A. **342**, 190 (1905); *R. Kuhn*, Helv. **11**, 127 (1928).

spezifisch andere Löslichkeitsbedingungen besitzt als die gesättigten Säuren¹⁾. So wird nach Bromierung die Ausfällung der „festen“ Bromsäuren durch Petroläther oder Methylalkohol möglich. Weitere Vorteile der Bromaddition sind ferner die bei einer quantitativen Analyse immer angenehmen Gewichtszunahmen²⁾ und endlich die durch eine Bromgehaltsbestimmung leicht zu bewirkende Kontrolle der Reinheit und die rasche Entscheidung, ob eine in Frage stehende Substanz zu den gesättigten bromfreien, oder den Di-, Tetra- oder Hexabromsäuren gehört.

Der hauptsächlichste Nachteil der Bromierung „in praxi“ eines Gemisches natürlicher ungesättigter Säuren besteht darin, dass neben der gewünschten Addition auch immer etwas Substitution und andere Nebenreaktionen stattfinden. Nicht nur dass die Einwirkung von Brom auf Doppelbindungen heftig und stark exotherm vor sich geht; auch beim viel langsamer einwirkenden Jod ist es ja schwierig, die Reaktion im Sinne einer „rein quantitativen Addition“ zu leiten. Erfreulicherweise haben in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen eingesetzt, welche dem komplizierten Problem mit scharfer Kritik und guten Resultaten zu Leibe rücken³⁾.

Von den verschiedenen Bromierungsverfahren ungesättigter Fettsäuren sind vor allem erwähnenswert die sorgfältigen Untersuchungen von *J. Wislicenus*⁴⁾, der bei Angelica- und Tiglinsäure zeigte, wie in Schwefelkohlenstoff die Bildung der nicht erwünschten andern stereoisomeren Bromsäure vermieden werden kann. *Hazura*⁵⁾, *Erdmann* und *Bedford*⁶⁾ bromierten in Eisessig, *Hegner* und *Mitchell*⁷⁾ in Äther-Eisessig, *Eibner* und seine Mitarbeiter zum Teil in Äther⁸⁾, *Farnsteiner* in Chloroform⁹⁾, *Grün* schlug neben Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff¹⁰⁾ auch den von *Farnsteiner* verwendeten Petroläther¹¹⁾ vor und *Marcussohn* und *v. Huber*¹²⁾, gebrauchten Eisessig-Nitrobenzol.

Aber was bis jetzt noch fehlt, ist ein genauer, kritischer Vergleich der nach all diesen Verfahren erhaltenen Ausbeuten an den verschiedenen Bromsäuren und den dabei bewirkten primären und sekundären Veränderungen an den Kohlenstoffketten.

1) Die Differenzen z. B. zwischen Palmitinsäure und unbromierter Ölsäure — auch in den Barium- und andern Seifen — sind lange nicht so gross als man nach dem ziemlich beträchtlichen Schmelzpunktunterschiede der freien Säuren (+ 62° und + 14° gleich 48° C) eigentlich erwarten könnte. Der Eintritt von 2 Atomen Brom führt dann die Ölsäure in eine, man ist versucht zu sagen „völlig“ andere Löslichkeitsklasse über. Besonders auffällig sind diese Unterschiede z. B. bei den Bariumseifen der Stearinsäure und Palmitinsäure, der Ölsäure und Öl-dibrom-säure. Erstere sind in wasserhaltigem Äther in der Wärme gar nicht, die zweite kaum und letztere darin sehr reichlich löslich. Vergl. meine weiter unten folgende Publikation: „Überführung schwerlöslicher Fettsäuren in ihre Bariumseifen“.

2) So entsteht aus 1 g Ölsäure 1,57 g Öldibromsäure und nach Kupplung mit Amidozobenzol sogar 2,20 g Öldibrom-AAB, aus 1 g Linolsäure 2,14 g Linoltetrabromsäure und daraus 2,78 g AAB-Verbindung.

3) *Boeseken* und *Gelber*, Betrachtungen üb. d. Jodzahlbestimmung, *Z. anal. Ch.* **72**, 64 (1924); *Kaufmann* und *Hansen-Schmidt*, Bromometr. Versuche, *Arch. Pharm.* **263**, 32 (1925); *Vaubel*, *Z. angew. Ch.* **40**, 1143 (1927) und *Z. Nahr. Genussm.* **53**, 151 (1927); *v. d. Steur*, *R.* **46**, 347, 1414 (1927) und andere.

4) *A.* **272**, 1 (1893).

5) *B.* **42**, 1324 (1909).

6) *M.* **8**, 147, 156 (1887).

7) *Analyst* **1898**, 313.

8) *Farben-Zt.* **18**, 131–641 (1911–12); **26**, 1314 (1921); vergl. auch *Wolff*, ebenda **25**, 1213 (1920).

9) *Z. Nahr. Genussm.* **2**, 1 (1898).

10) „Analyse“ I. c., S. 224, 245.

11) *Chem. Umschau* **31**, 109 (1924).

12) *Seifensieder-Ztg.* **38**, 249 (1911).

Nach *Hazura*¹⁾ bleibt beispielsweise festes Hanföls-tetrabromid in Eisessig nach halbstündigem Erwärmen auf 100° unverändert, während *Farnsteiner*²⁾ fand, dass festes schwerlösliches Tetrabromid aus Mohnöl durch Brom in Petroläther besonders in der Wärme in eine andere leichtlösliche Verbindung (β -Säure) übergeht. Bei den Leinölsäuren, welche *Erdmann* und *Bedford*³⁾ bromierten, entbromten und destillierten, fanden so grosse Veränderungen statt, dass nach zweimaliger Wiederholung dieser Prozeduren überhaupt keine feste Hexabromsäure mehr entstand.

Ein bei der Bromierung verwendetes Lösungsmittel kann nach mindestens zwei Richtungen hin von Einfluss sein. Einmal kann es durch Brom selbst unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt werden. Auch reines trockenes Brom in sorgfältig gereinigtem und trockenem Äther, Petroläther, Chloroform etc. bewirkt im Dunkeln nach wenigen Tagen eine beträchtliche Entwicklung weisser Nebel. Etwas beständiger ist reiner Schwefelkohlenstoff und noch mehr Tetrachlorkohlenstoff „*Kahlbaum*“. *Kaufmann* und *Schmidt-Hansen*⁴⁾, welche hierauf aufmerksam machten, fanden bei Einwirkung von nicht besonders getrocknetem Brom in letzterem Lösungsmittel eine Entwicklung von nur 1% Bromwasserstoff nach 56 Tagen im Dunkeln. Ich kann diese Angabe bestätigen. Ob es sicher ist, dass bei genügendem Bromüberschuss ungesättigte Säuren merkliche Mengen vorhandenen Bromwasserstoffs statt Brom anlagern, vermag ich nicht zu sagen⁵⁾. Aber in einer stark bromwasserstoffsauren Lösung kann die Bromierung jedenfalls anders verlaufen als in einer neutralen. Auch die Natur des Lösungsmittels, das „Vehikel“ selbst, hat auf den Verlauf der Bromierung und auf die sekundäre Veränderung der entstandenen Bromsäuren sicher wesentlichen Einfluss. Endlich ist die Art der Vereinigung keineswegs gleichgültig. Ich erhielt z. B. merklich grössere Ausbeuten an fester α -Tetrabromsäure, als ich eine Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zu dem gekühlten Gemisch der Mohnölfettsäuren tropfen liess, als bei umgekehrter Anordnung. In einem Falle 74% gegenüber 67%. In orientierenden Versuchen waren Zusätze von gelösten Eisen- und Quecksilbersalzen ohne Wirkung.

Was die Substitution betrifft, so konnte ich diese auch bei völlig trockenen Fettsäurelösungen aus Oliven-, Mandel-, Mohn und Leinöl und trockener bromwasserstofffreier Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung bei -15° C nie unter etwa 1% der aufgenommenen Brommenge herabdrücken. Es ist nicht wahrscheinlich, dies auf die Gegenwart freier Hydroxylgruppen oder tertiärer Kohlenstoffatome zu beziehen⁶⁾.

Die quantitative Bestimmung des freien Broms bewirkte ich folgendermassen. Ich fand, dass die Bromdampf-tension, d. h. der Luftverlust einer z. B. 16-proz. = 2-n. Lösung von freiem Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff wider Erwarten gering ist. Man kann deshalb bei einiger Vorsicht den Bromgehalt solcher Lösungen — nach Zugabe von genügend Wasser und Kaliumjodid — in bekannter Weise mit ebenfalls 2-n. = 50-proz. Natriumthiosulfat sehr gut titrieren. Die Genauigkeit des im experimentellen Teile näher beschriebenen Verfahrens ist jedenfalls für den bewussten präparativen Zweck

1) M. 8, 263 (1887).

2) Z. Nahr. Genussm. 2, 19 (1899).

3) B 42, 1324 (1909).

4) Arch. Pharm. 263, 32 (1925).

5) Immerhin ist z. B. die nach *Hanus* bestimmte Jodzahl, wenn man sie mit einer älteren, stark bromwasserstoffhaltigen Lösung bestimmt, um mehrere Einheiten kleiner als bei Verwendung frischerer Lösungen. Der Haltbarkeit wegen empfiehlt sich wohl auch für *Hanus*-Bestimmungen die Verwendung von Eisessig, der nach *Kaufmann* (Z. Nahr. Genussm. 51, 15 (1926) mit Phosphorperoxyd destilliert wurde.

6) Das Theoretische der Bromierung bei *Ad. Grün*, Analyse l. c., S. 174 u. ff., 183 u. ff., und bei *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlg., IV. Aufl., 1922, S. 1102.

vollständig genügend. Die Brom- und Bromwasserstoff-Titerwerte der in einem lichtdichten Kasten aufbewahrten Brom-Lösung verändert sich während mehrerer Wochen von Tag zu Tag nur wenig. Sie werden natürlich kurz vor jeder Bromierung aufs Neue bestimmt. Mit einem genau abgemessenen Quantum dieser völlig trockenen Bromlösung werden 2—10 g eines Fettsäuregemisches bei beliebig tiefer Temperatur und andern Vorsichtsmassregeln bromiert und nachher der Überschuss unverbrauchten Broms und der entstandene Bromwasserstoff wiederum titrimetrisch bestimmt. Durch den Umsatz mit Kaliumjodid werden freilich in der wässrigen Oberschicht reichliche Mengen Jod frei. Da aber weder jetzt, noch bei der Rücktitration, mit dem relativ konzentrierten Thiosulfat eine merkliche Erwärmung eintritt, hat man in Anbetracht der kurzen Zeit wohl kaum eine Umjodierung der in der Unterschicht befindlichen Bromfettsäuren zu befürchten. Die beiden Differenzen von Brom- und Bromwasserstoffgehalt ergeben jedesmal eine „präparative“ Bromzahl und eine Bromwasserstoffzahl. Erstere kann mit der in bekannter Weise an kleinen Separatproben bestimmten „genauen“ Jodzahl verglichen werden.

Nach der Entfernung des freien Bromes erhält man eine blassgelbe Lösung oder Suspension. Aus dieser können durch eine im experimentellen Teil beschriebene Doppelfällung mit Petroläther die „festen“ Bromsäuren (falls solche entstanden sind) annähernd quantitativ abgeschieden werden. Diese Fällungen sind wohlausgebildete Kristallisationen, nahezu rein weiss und nur verunreinigt durch etwas Indikatorfarbstoff, der nach der Verseifung zugesetzt wurde. Die erhaltenen Ausbeuten liefern die Tetrabrom(id-) und Hexabrom(id-) Zahlen und bilden ein Hauptkriterium der Leistungsfähigkeit einer Bromierungsmethode. In Zukunft werden freilich noch grosse Versuchsreihen nötig sein zur Feststellung der günstigsten Konzentrationen von Fettsäure- und Bromlösungen, von Temperatur, Belichtung, Zusätzen wie Wasser, Metallsalzen usw., Geschwindigkeit des Zufließenlassens, Reihenfolge und Dauer der Einwirkung usw. Es ist auch nicht gesagt, dass ein einziges Verfahren bei allen Säuren maximale Ausbeuten bestimmter Bromsäuren liefert.

Das Filtrat enthält neben nicht ausgefällten Resten der „festen Bromide“ sämtliche sogenannten „flüssigen“, d. h. leichtlöslichen und niedrig schmelzenden Bromsäuren und die bromfreien gesättigten Fettsäuren¹⁾. Bei 30—40° zur Trockne gebracht, ist der Rückstand eine klare, ölige oder halb feste Masse, deren Farbe bei richtiger Ausführung der beschriebenen Vorsichtsmassregeln (bei Verseifung, Bromierung usw.)

¹⁾ Wie erwähnt, bleiben Stearin- und Palmitinsäure — obschon in reinem Zustande in kaltem Petroläther recht schwerlöslich — bei Gegenwart von genügend „flüssigen“ Bromsäuren in Lösung. Über das Verhalten noch schwerer löslicher gesättigter Säuren (Arachinsäure etc.) weiss ich nichts.

ein helles Gelb ist, kaum oder gar nicht tiefer in der Nuance als dasjenige des Estergemisches (Oliven-, Mandel-, Mohn-, Leinöl usw.), von welchem man ausging¹⁾.

Zur Identifizierung von Fettsäuren aus Exkrementen stellte *Brieger* 1877²⁾ durch Erhitzen ihrer Guanidinsalze Guanamine dar. Die von *Ramsay* 1908³⁾ isolierte Guanido-Palmitinsäure besass den Smp. 173°, aber die Ausbeute war bloss 45%. *Liebermann*⁴⁾ empfahl die Fettsäure-Anilide, *Scudder*⁵⁾ die Toluidide zum gleichen Zwecke. *De Conno*⁶⁾, dann *Robertson*⁷⁾ stellten Verbindungen mit höher schmelzenden Aminen her; so letzterer z. B. von Stearinsäure das β -Naphtylamid, Smp. 112°, und das 2,4,6-Tribromanilid, Smp. 126°. *Morelli*⁸⁾ isolierte Hydroxamsäuren der Palmitinsäure, Smp. 99°, der Ölsäure Smp. 61 durch direktes Verkochen der Ester. Das Hydrazid der Stearinsäure wurde schon 1893 von *Srache* und *Iritzer*⁹⁾ und später von andern gewonnen. *Vesely* und *Haas*¹⁰⁾ haben eine Reihe komplizierter Hydrazide höherer Fettsäuren beschrieben, so von Ölsäure ein Phenylhydrazid vom Smp. 91°, ein 2,4-Xylylhydrazid, Smp. 92° und ein Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazid, Smp. 122°. Im Referate des Zentralblattes befinden sich leider keine Ausbeuteangaben und gerade dieser Punkt ist natürlich der wichtigste Faktor bei quantitativen Bestimmungen. Die von *Naegeli* und *Stefanovitsch*¹¹⁾ studierten Kondensationen zwischen Chaulmoograsäure und Hydrazin verliefen nicht immer ganz einfach und gaben meist Mischungen verschiedener Substanzen. So entstand bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Säurechlorid vorwiegend N,N'-Di-hydrazid, Smp. 127°, beste Ausbeute 94,8%, mit Säure-ester das primäre Hydrazid, Smp. 92°, beste Ausbeute 79%.

Überführung in die Säurechloride und Kondensation.

Das von *H. Meyer* 1901¹²⁾ zur Darstellung von Säurechloriden höherer Fettsäuren eingeführte Thionylchlorid besitzt nach diesem Autor¹³⁾ die Eigenschaft, dass es „Verunreinigungen verharzt und verkohlt, welche die Reindarstellung höherer Fettsäuren aus Naturprodukten so sehr erschweren, ohne labile Fettsäuren umzulagern“. Thionylchlorid wurde 1910 von *Hoffmann-La Roche & Co.* im D. R. P. 232 449¹⁴⁾ benutzt, um Öldibromsäure und ähnliche halogenierte Fettsäuren annähernd quantitativ in Säurechloride überzuführen. Ich bewirkte die Reaktion durch Erwärmen von 1—3 g Fettsäuren mit der 15-fach molaren

¹⁾ Auch in der Technik gilt die helle Farbe eines aus Pflanzen oder Tieren gewonnenen Öles — *ceteris paribus* — als ein Beweis sorgfältiger, d. h. ohne Erwärmung etc. durchgeführter Gewinnung. Wenn dieses Kriterium auch gewiss nicht jede Veränderung ausschliesst, so ist es doch jedenfalls eine nützliche arbeitshypothetische Orientierung.

²⁾ B. 10, 1927 (1877). ³⁾ B. 41, 4384 (1908).

⁴⁾ B. 30, 695 Anm. (1897). Vergl. auch *Grün* „Analyse“, I. c., S. 228.

⁵⁾ Am. 29, 511 (1903).

⁶⁾ G. 47, 93 (1919); C. 1920, I. 563.

⁷⁾ Soc. 115, 1210 (1919); C. 1920, I. 563.

⁸⁾ Atti accad. Lincei 17, II. (1908); C. 1908, II. 1019.

⁹⁾ M. 14, 37 (1893).

¹⁰⁾ Chemické Listy 21, 351 (1927); C. 1927, II. 2271.

¹¹⁾ Helv. 11, 609 (1928).

¹²⁾ M. 22, 111 (1901); 34, 569 (1913).

¹³⁾ Analyse u. Konstitutionsermittlg., IV. Aufl., 1922, *Springer*, Berlin, S. 13. Theoretisches ebenda, S. 720, 750, 917 u. ff.

¹⁴⁾ Frdl. 10, 1127 (1910). Vergl. auch *Naegeli* und *Stefanovitsch* I. c.

Menge¹⁾ von reinem Thionylchlorid in dem unten abgebildeten Rundkolben mit doppelschenkligem Steigrohr. Bei ca. 90° C ist die Reaktion nach 12 Minuten beendet, bei 70° dauert sie länger²⁾. Durch Evakuieren in einem Vakuum von mindestens 12 mm und wiederholtes Behandeln mit niedrig siedenden trockenen Lösungsmitteln wird der Überschuss an Thionylchlorid vertrieben und die Menge des Säurechlorides durch abermalige Wägung des Kolbens festgestellt.

Nun galt es noch eine genügend hochschmelzende und gut kristallisierte Aminobase zu finden, welche mit diesen Säurechloriden für quantitative Bestimmungen und Trennungen passende Kondensationsprodukte lieferte. Schon 1925 hatte ich Amidoazobenzol neben dem auch ganz gut geeigneten β -Naphtylamin (Smp. 111—112°) verwendet, doch suchte ich längere Zeit nach Derivaten mit noch wesentlich höheren Schmelzpunkten. Sekundäre Basen wie Brucin etc. kondensieren nicht. Phthalimid-kalium, asymmetr. Diphenyl-harnstoff, Monoacetyl-benzidin, Anthramin, Amino-phenanthren, die verschiedenen Benzol- und Naphtalin-amidoazoverbindungen (*aa*, *af*, *ba*), p-Nitro-amidoazobenzol³⁾ und andere erwiesen sich aus einer Reihe von Gründen nicht passend. Neben der nicht immer glatt verlaufenden Kondensation, ergaben sich meist Schwierigkeiten in der Abtrennung des Basenüberschusses.

Die besten Bedingungen — Leichtlöslichkeit der Base und ihres Chlorhydrates, verbunden mit Schwerlöslichkeit der Kondensationsprodukte bei den verschiedenen Säuren — fand ich schliesslich doch beim p-Amido-azobenzol, Smp. 125°⁴⁾, und dem etwas weniger leicht zugänglichen Amidoazo-p-xylol, Smp. 150°⁵⁾, trotzdem das Chlorhydrat z. B. von Amidoazobenzol eine gegen Erwärmen sehr empfindliche Substanz ist⁶⁾. Säurechlorid und die doppelte Menge trockener Base wurden beide in einem trockenen indifferenten Lösungsmittel gelöst und bei etwa -15° vereinigt. Durch Zusatz von trockenem Dimethylanilin oder Pyridin wird die Umsetzung vervollständigt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch mehrmaliges Auskochen mit 40-proz. Sprit und etwas Salzsäure vom Überschuss der Basen befreit. Die bei 100° festen Amidoazoverbin-

¹⁾ Berechnet für gesättigte Säuren.

²⁾ Modellversuche mit reiner Stearin- und Palmitinsäure, sowie reiner Elaidin-, Elaidindibrom- und α -Linoltetrabromsäure ergaben völlig farblose Säurechloride, während sich durch Destillation gereinigte Ölsäure und daraus hergestellte Öldibromsäure, sowie eine Probe reiner Chaulmoogra-säure, welche ich Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Naegeli verdanke, dabei stets etwas bräunten. Ob diese beiden unbromierten Säuren durch Thionylchlorid quantitativ in ihre Säurechloride übergeführt werden können, vermag ich nicht zu sagen. Über deren Ausbeuten an AAB-Verbindungen siehe unten.

³⁾ Das Präparat verdanke ich der Freundlichkeit der J. G. Farbenindustrie A. G., Farbenfabrik Wolfen (Kr. Bitterfeld).

⁴⁾ Der Schmelzpunkt des p-Amidoazobenzols scheint mir mit 127° in der Literatur wohl etwas zu hoch angegeben (falls nicht all meinen Präparaten hartnäckig etwas o-Verbindung (Smp. 123°) anhaftete). Bei wiederholt abwechselnd aus Sprit und Petroläther umkristallisierten Präparaten fand ich bei langsamem Erwärmen (am Schluss 3—4° Steigerung pro Minute) nie einen höheren Schmelzpunkt als 125° C (korr.).

⁵⁾ Noeltling, B. 18, 2680, 2685 (1885).

⁶⁾ Neigung zu „Indulinkondensation“. Vergl. H. E. Fierz (Grundleg. Operationen d. Farbenchemie, Schulthess, Zürich 1920) S. 171.

dungen werden so als gelbe von Wasser kaum benetzte Pulver erhalten, während sich die bei Wasserbadtemperatur schmelzenden Derivate als braune, kompakte, das Glas nicht benetzende Ölkugeln abscheiden. Diese Kugeln erstarren beim Erkalten zu dunkelockergelben Brocken, die etwas an Sieglack erinnern.

Die Amidoazoverbindungen der höheren Fettsäuren sind hellgelbe Pulver, welche in Chloroform in der Wärme spielend, in Äther leicht, in Aceton und Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Aus 70—100-proz. Methanol, Äthanol oder Aceton (Öldibromsäure am besten aus 70-proz. Aceton) krystallisieren sie recht schön und leicht und es scheint, dass man sie gut auseinander fraktionieren kann, mit Ausnahme der gesättigten Säuren (untereinander), deren Schmelzpunkte zu nahe aneinander liegen.

p-Amidoazoverbindung der	Schmelzp.	Beste Ausbeuten (einmal umkryst. ²⁾)	% N		% Br	
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Palmitinsäure	121,5–122,5°	98%	9,64	9,64		
Stearinsäure	123–124°	98%	9,05	9,04		
Ölsäure	ca. ¹⁾ 93–94°	97%	9,44	9,10		
Elaidinsäure	ca. 111,5–112,5°	97%	9,17	9,10		
Öldibromsäure	ca. 90–91,5°	98%	6,85	6,76	25,31	25,74
.. -Amidoazo-p-xylo	ca. 155°					
Elaidindibromsäure . . .	ca. 131–132°	95%	6,58	6,76	25,34	25,74
Linoltetrabromsäure . .	ca. 137–138°	87,5%	5,60	5,40	40,52	41,03

Über einige Unregelmässigkeiten in den Ausbeuten siehe experimenteller Teil. Es ist anzunehmen, dass das Verfahren noch wesentlicher Verbesserungen und Vereinfachungen fähig ist.

Experimenteller Teil.

Zur präparativen Verseifung von ca. 6 g Fettsäureester verwendete ich eine doppeltnormale, etwa 12-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in handelsreinem Methylalkohol (ein Gehalt von 0,1% Aceton schadet nichts), welche in 25 cm³ = $\frac{1}{4}$ = 3 g, also pro 1 g Ester = $\frac{2}{3}$ = 2 g KOH enthielt³⁾. Die Lösung kann nach dem Absetzen leicht durch Papier

¹⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit Absicht nicht definitiv angegeben, da diese Untersuchung aus äusseren Gründen abgebrochen und nicht weitergeführt wird.

²⁾ Ausgehend von 1,00 g reiner Säure. Bei den Dibromsäuren berechnet, ausgehend von 1,00 g Öl- und Elaidinsäure.

³⁾ In den 25 cm³ 5,6 proz. Normallauge nach *Henriques* (Z. angew. Ch. **9**, 721 (1898)) befindet sich pro (maximal) 4 g Ester = $\frac{5,4}{4}$ = 1,4 g; pro 1 g Ester = $\frac{1,4}{4}$ = 0,35 g KOH. Grün verwendet für heisse Verseifung (S. 145) nur 1,5–2 g Ester und 25–30 cm³ 3-proz. Kalilauge, also pro 1 g Ester = $\frac{0,9}{2}$ = 0,45 g KOH.

klar filtriert werden und hält sich in einer Flasche aus nicht braunem Glas mit Gummistopfen mindestens ein Jahr klar und farblos, wenn man nach jedem Gebrauch Stopfen und Innenseite des Flaschenhalses sauber abwischt. Die Verseifung führte ich in einem enghalsigen, soliden Medizinfläschchen von ca. 200 cm³ aus, dessen Gummistopfen zugebunden und das in einem Wasserbade mit Thermostaten¹⁾ während 1—2 Tagen auf 30° gehalten wurde. Für die Rücktitration des freien Alkalis schüttete ich etwa $\frac{9}{10}$ des Inhaltes²⁾, ohne auf eventuell teilweise auskristallisierte Seifen zu achten, in einen nicht allzu enghalsigen Erlenmeyerkolben von ca. 400 cm³ Inhalt, kühlte in einer Eis-Kochsalz-Mischung und titrierte langsam bei einer Innentemperatur von -10—15° C. Unter stetem Umschwenken des Kolbens liess ich die Säure längs des Thermometers in einem ganz dünnen Strahle einfließen, so dass sich dessen Kugel stets am Orte der grössten Wärmeentwicklung befand. Die Temperaturablesung wird erleichtert bei Verwendung eines Thermometers, dessen Skalenteil -15° sich oberhalb des Erlenmeyerrandes befindet³⁾.

Die gegenüber Phenolphthalein neutrale Fettseifenlösung schüttete ich in eine Literflasche⁴⁾, verdünnte mit 500 cm³ eisgekühltem Wasser

¹⁾ Ich füllte den von *v. Neergaard* (Zbl. Bact., Abt. I., 87, 564 (1922) angegebenen von mir leicht modifiz. Thermostaten (Fig. 1), statt des dort angegebenen Benzols mit Brombenzol. Zwischenschicht: Wasser (zur Verhinderung des Durchkriechens), Gasverschluss: Quecksilber. Monobrombenzol hat das sp. G. ca. 1,50, besitzt einen dem Benzol (0,00124) wohl ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten, der etwa sieben Mal grösser ist als bei Quecksilber (0,00018) und gefriert bei -31°, siedet erst bei 157°. So gibt der Apparat bei kleinem Volumen recht grosse Ausschläge. Er lässt sich rasch auf beliebige Temperaturen von 10° bis etwa 110° einstellen, indem man durch Öffnen des Hahnes das Volumen der Zwischenschicht Wasser variiert.

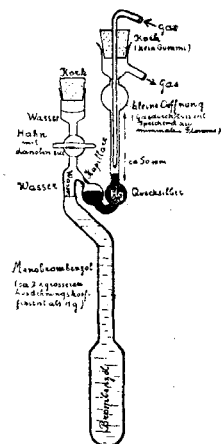


Fig. 1.

²⁾ Da man den Umschlag des Phenolphthaleins von rosa in weiss leicht überschreitet, ist eine Reserve von etwa $\frac{1}{10}$ noch nicht titrierter Lösung (oder Seifensuspension), die man mit Sprit-Wasser überspült, sehr praktisch.

³⁾ Hier kann eine Bestimmung des Unverseifbaren oder des „Noch-nicht-Verseiften“ mit Petroläther nach *Wolfbauer* (Vergl. *Grün*, „Analyse“, I. c., S. 205, *Geitel*'sche Probe S. 85) eingeschoben werden. Man verdünnt nur mit soviel (100—200 cm³) Wasser, bis gerade Lösung der Fettseifen eingetreten, und alkalisiert mit einer bestimmten Anzahl cm³ Lauge, welche man bei der nachher erfolgenden Seifentitration wieder in Berechnung bringt.

⁴⁾ Die durch das zweimalige Umschütten bedingte Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft, fällt bei der nur präparativen Genauigkeit der Titration wohl kaum in Betracht.

und titrierte, ohne mich um die durch Hydrolyse wieder auftretende Rötung des Phenolphthaleins zu kümmern, mit der gleichen 1—2-fach normalen Salzsäure nach Zusatz von Methylorange auf bräunlich-rosa. Da keine stärkere Erwärmung eintritt, ist Aussenkühlung unnötig.

Nach genügendem Ansäuern wurden die Fettsäuren mit Äther — schwerlöslich mit Chloroform — quantitativ ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und auch das Wasser extrahiert. Um event. Verluste zu vermeiden, verzichtete ich auf ein Trocknen mit Natriumsulfat, und filtrierte einfach nach halbstündigem Absetzenlassen der letzten Wassertropfen durch Papier. Nachwaschen. In einem ca. 300 cm³ fassenden tarierten¹⁾ Jenaer Langhalskolben wurde die Lösung — event. in mehreren Portionen — nach jedesmaliger Zugabe eines gewogenen Siedesplitterchens (bis zum Schlusse 3—4 Stück von total ca. 0,08 g) oder einer Kohlendioxyd-Kapillare — unter vorsichtiger Steigerung des Vakuums bei einer Badtemperatur von ca. 30° eingengt, dann das hellgelbe Öl durch Schräglagerung des Kolbens und öfteres Drehen möglichst dünn auf der Innenfläche verteilt, und schliesslich bei 12, besser 1—0 mm Hg Unterdruck und in Gegenwart von Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz gebracht²⁾. Durch Auflösen in Tetrachlorkohlenstoff lassen sich daraus in einer Mensur mit Glasstöpsel leicht z. B. genau 10-proz. Lösungen herstellen, aus denen man aliquote Teile zu vergleichenden Bromierungen herauspipettiert.

Zu diesen orientierenden Bromierungen verwendete ich Brom, das mit Calciumbromid getrocknet und destilliert³⁾ worden war. Die für eine ca. 16-proz. Lösung berechnete, in einer Mensur abgemessene Menge wurde in dem in Figur 2 abgebildeten Gefässe mit der nötigen Menge Tetrachlorkohlenstoff „Kahlbaum“⁴⁾ gemischt. Das Vorratsgefäss (Fig. 2) fasste ca. 650 cm³ = 1 kg Tetrachlorkohlenstoff. Die Füllung und

1) Gute Dienste zum Abwägen auf 0,005 g genau im Laboratorium leistete mir eine kleine Wage (sog. holländisches Modell bezogen v. d. Firma *Bender & Hobein*) von 100 g Tragkraft. Zum Schutz gegen Säuren versah ich die Schneiden mit Paraffinöl.

2) Am besten schaltet man ganz nahe am Kolben, der mit Gummistopfen und kurzem Winkelrohr von mindestens 10 mm Lichtweite versehen ist, eine horizontal gelagerte, etwa zu ein Viertel mit Phosphorpentoxyd gefüllte kurze Waschflasche (oder Rundkolben) mit Schliff ein, deren Rohre ebenfalls 10 mm Lichtweite haben und von denen das längere nur bis in die Mitte der Flasche reicht. Bei festgeklebten Rohren wird die Flasche von Zeit zu Zeit in dem mit Lanolin sicc. gut geschmierten und auch bei ca. 0 mm Unterdruck gut beweglichen Schliffe gedreht, so dass man unter der sich bildenden Haut immer frisches Phosphorpentoxyd an die Oberfläche befördert. Ein Abnehmen des Fettsäurekolbens darf natürlich erst erfolgen, wenn die Schlauchverbindungen zwischen diesem und der Phosphorpentoxyd-Flasche, dieser und der Pumpe abgeklemmt ist.

3) Nach mehrtägigem Stehen über frisch entwässertem Calciumbromid wurde das Brom durch Glaswolle in ein 8-Kugel-Kölbchen (Dampfsteighöhe 25 cm, Kühlerchen auf das Abflussrohr geschoben) filtriert und mit etwas Calciumbromid (Wasserbad) scharf fraktioniert. Zum Schutze des Thermometerkorkes hat sich — auch bei der Destillation von Thionylchlorid — bestens bewährt eine mässig feste, aber dichte Umwicklung des Thermometers mit Glaswolle, welche den zwischen Thermometerkugel und Kork befindlichen ca. 6—8 cm langen Raum völlig ausfüllte.

4) Von *Kaufmann* und *Hansen-Schmidt* (l. c.) empfohlen. Für andere Versuche verwendete ich reinen Schwefelkohlenstoff, der längere Zeit mit etwas Brom gestanden hatte und dann durch wässriges Thiosulfat entfärbt, gewaschen, getrocknet und mit 80 cm hohem Glasperlenaufsatz scharf fraktioniert wurde. (Glasschliffe oder mit siedendem Schwefelkohlenstoff längere Zeit extrahierte Korke.)

Rückentleerung der angeschmolzenen zu 10, 20, 50 und 100 cm³ kalibrierten Vierkugel-Pipette erfolgte durch Kippen. Das im Zickzack gebogene Rohr verhinderte bei einiger Vorsicht ein Ausfließen in der

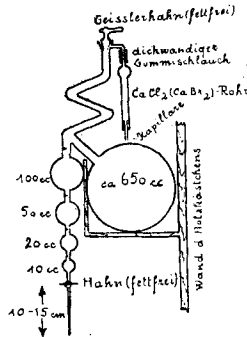


Fig. 2.

Richtung des *Geissler*-Hahnes. Diese Bromlösung wurde bei entleerter Pipette in einem lichtdichten Holzkästchen aufbewahrt. So ist auch für den Abflusshahn kein Schmiermittel nötig, da er nach Füllung der Pipette während des 5—10 Minuten dauernden Abmessens der Lösung genügend dicht hielt, um das genaue Ablesen des oberen und unteren Meniskus zu ermöglichen. Damit beim Abfließen möglichst wenig Brom in die Luft ging, wurde das unterhalb des Hahnes 10—15 cm lange Ausflussröhrchen mit der Spitze an die Innenwand nahe dem Boden des unteren Gefäßes gehalten.

Die Bromierung von 2—10 g Fettsäuregemisch führte ich bei -12 bis -15° C aus in einer 5—800 cm³ fassenden Flasche mit gut sitzendem Glasstöpsel. Dieser wurde aber vorerst durch einen Kork mit Tropftrichter und Calciumchloridrohr ersetzt. Die Kühlung geschah mit Eis-Kochsalz, das durch Zugabe von konz. Kochsalzlösung flüssig gehalten wurde. Unter gehörigem Umschwenken liess ich innerhalb 15—20 Minuten den berechneten Überschuss der Bromlösung zur gekühlten Fettsäurelösung (oder umgekehrt) zufließen und zwar längs des Thermometers, so dass sich dessen Quecksilberkugel stets am Orte der grössten Wärmeentwicklung befand. Die Temperaturablesung in dem stark verdunkelten Raume wird erleichtert durch ein Thermometer, dessen Skalenteil -15° sich oberhalb des Korkes befindet. Am Schlusse wurde der Glasstopfen aufgesetzt und die Flasche entweder einige Zeit stehen gelassen oder auch sofort unter vorsichtigem Lüften des Stopfens mit etwa 10 cm³ dest. Wasser versetzt. Es entwich nur wenig Bromwasserstoff¹⁾ und ich schüttelte einige Minuten, um die Hauptmenge desselben zu absorbieren. Erst dann gab ich 3—500 cm³ dest. Wasser und einen berechneten Überschuss an Kaliumjodid zu (in Form von 30—100 cm³ einer 10-proz. Lösung), schüttelte kräftig und kühlte die nicht merklich lau gewordene Flasche etwa eine Minute unter der Wasserleitung ab, damit beim Öffnen des Stopfens kein Jod verloren gehe.

Bei der Titration der anfangs recht dicklichen Jodsuspension gibt man jedesmal nur soviel der doppelnormalen Natriumthiosulfat-

¹⁾ Genauer ist das Verfahren von *Mc Ilhiney* (*Grün*, Analyse S. 187) mit *Geissler*-Hahn.

lösung¹⁾ zu, bis die wässrige Oberschicht annähernd entfärbt ist und befördert dann durch kräftiges Schütteln bei aufgesetztem Stopfen neuerdings Jod aus der Unterschicht nach oben. Der Umschlag in farblos erfolgt bei diesen Konzentrationen scharf auf den letzten Tropfen, so dass man keine Stärke benötigt. Nach Entfärbung lässt sich der abgespaltene Bromwasserstoff durch Zusatz von Kaliumjodat (nach *Mc Ilhiney*) durch die gleiche 2-n. oder eine 0,1-n. Thiosulfatlösung bestimmen²⁾.

Die bis auf ein blasses Gelb entfärbte Unterschicht färbt sich auch nach sofortigem Waschen und Trocknen, bei An- oder Abwesenheit von Kaliumjodatlösung, bei Belichtung oder im Dunkeln, immer wieder deutlich gelb, dann eräunlich. Das zeigt, dass einige Bromsäuren nicht sehr stabil sind und noch längere Zeit hindurch kleine Mengen Brom oder Bromwasserstoff abspalten. Man ist deshalb genötigt, noch mehrmals kleine Mengen Thiosulfatlösung zuzusetzen, bis einigermaßen definitive Entfärbung eingetreten ist. Dann trennt man die Tetrachlorkohlenstofflösung ab, wäscht mit Wasser und schüttelt auch das Waschwasser mit Chloroform aus.

Die in Tetrachlorkohlenstoff schwerlöslichen Hexabromsäuren aus Leinöl werden in Form einer Suspension erhalten. In diesem Falle erwärme ich das ganze Gemisch samt wässriger Schicht vor dem Eingiessen in den Scheidetrichter durch Einstellen in Wasser von 30—40° und fügte soviel Äthylacetat³⁾ zu, bis die Unterschicht ganz klar geworden war und sich von der wässrigen Oberschicht gut abtrennen und mit lauem Wasser waschen liess. Nach halbstündigem Stehen filtrierte ich durch Papier und engte in einem tarierten Langhalskolben bei einer Badtemperatur von 40° C zur Trockne ein, wie bei den nicht bromierten Säuren angegeben. Nach 1—3maligem Aufnehmen mit etwas Äther — bei Hexabromid mit Dichlormethan (Sdp. ca. 40°) oder Chloroform — und Verteilen an der Wand wurde mit zwischengeschalteter Phosphorperoxyd-Flasche bei 12—1 mm Hg bis zur Konstanz evakuiert. Die nach diesen Vorschriften erhaltenen Präparate sollen wie gesagt nicht tiefer gelb sein, als die Ester, von denen man ausging.

Wenn man nun das halbfeste Gemisch zur Fällung der „festen“ Bromsäuren direkt mit Petroläther versetzen würde, so erhielte man auch beim Auskochen nur unschöne und unreine Rückstände an Tetra- und Hexabromsäuren. Um z. B. nach Verarbeitung von ca. 6 g Mohnöl in guter Ausbeute eine gleichmässige krystallisierte Abscheidung fast rein weisser α -Linoltetrabromsäure von annähernd richtigem Schmelzpunkte zu erzielen, versetzt man das Gemisch der bromierten Säuren nach der Wägung mit so viel, z. B. 5—7 cm³ Chloroform, dass bei 50° C eben völlige und klare Lösung eintritt. Nach rascher Abkühlung auf

¹⁾ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq}$ ist zu etwa 100% in kaltem Wasser löslich. Man könnte also wahrscheinlich auch eine dreifachnormale = 75-proz. Lösung verwenden. Die Titerstellung der 2-n. Lösung bewerkstelligte ich mit reinem Jod, siehe *Treadwell* (l. c.), Bd. II, S. 550.

²⁾ Wird bei der Bromierung Essigsäure verwendet, welche auch in Verdünnung bei Gegenwart von Kaliumjodid aus Kaliumjodat Jod frei macht, so kann man den Bromwasserstoff neben Essigsäure wohl auch mit 0,1-n. Lauge und dem Indikator Tropäolin 00 ($p_H = 1,3-3,2$) titrieren. *Hazura* bestimmte den Bromwasserstoff in diesem Falle gravimetrisch mit Silbernitrat; *M.* **8**, 262 (1887).

³⁾ Ob der von *Erdmann* und *Bedford* (*B.* **42**, 1330 (1909)), zum Umkrystallisieren von Hexabromsäureester angegebene Essigester ganz indifferent ist, vermag ich nicht zu sagen. Dichlormethan (das ich der Freundlichkeit der *I. G. Farbenindustrie A. G.* in Höchst verdanke) löst bedeutend weniger.

25°, wobei sich Nichts abscheiden soll, fügt man 100 cm³ leichtesten Petroläther (Sdp. 25—40°) zu. Kurz darauf setzt bei Zimmertemperatur eine sehr schöne Krystallisation feiner weisser Nadelchen ein, welche man nach einer halben Stunde durch Einstellen in 0° über Nacht vervollständigt. Sie wird durch ein gewogenes Papierfilter abgetrennt und mit Petroläther gewaschen¹⁾. Das Filtrat wird im gleichen Langhalskolben zur Trockne gebracht, worauf sich der chloroformfreie Rückstand nun klar in 100 cm³ Petroläther löst und auch nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank meist nur noch sehr wenig Tetrabromsäure ausfallen lässt²⁾. Nach abermaligem Einengen dieses Filtrates können aus manchen Ölen durch Methylalkohol in der Kälte noch andere Tetrabromsäuren abgeschieden werden, wenn man es nicht vorzieht, das ganze Gemisch in die Amidoazoverbindungen überzuführen und dann diese zu trennen.

Die Abscheidung ebenso schön krystallisierter Hexabromsäuren aus Leinöl erfolgt durch eine ähnliche Doppelfällung, zuerst aus Essigester mit Petroläther (oder Äther), dann mit Petroläther allein. Da die zweite Fällung bei Leinölsäuren reichlich Krystalle anderer Art liefert als die erste, erzielt man zugleich eine teilweise Fraktionierung. Wie bei der Tetrabromsäure aus Mohnöl hängen auch hier die Ausbeuten von der Art der Bromierung ab.

Die Überführung in die Säurechloride und die Kondensation mit Amidoazobenzol sei hier der Einfachheit halber mit den Mengenverhältnissen für 1 g Fettsäure beschrieben. Es ist aber leicht, grössere Mengen zu verarbeiten.

1,00 g Fettsäure wurden in einem tarierten Rundkölbchen von 50—100 cm³ Inhalt und eingeschlifftem zweischenkligen Steigrohr (Fig. 3)³⁾ mit 4 cm³ = 6,7 g reinem Thionylchlorid⁴⁾ im Glycerin-

¹⁾ Zum Umkrystallisieren eignet sich Petroläther, Sdp. 40—70°, dem man eventuell 2—20% Äther zusetzt. Beim Einengen der Mutterlange destilliert dann der Äther, der Tetrabromsäure sehr leicht löst, zuerst ab.

²⁾ Wenn man stets genau dieselbe kleinste Menge Chloroform (von welchem aber beim Erwärmen nichts verdampfen darf) und soviel Petroläther verwendet, dass praktisch alle Tetrabromsäure schon das erste Mal ausgeschieden wird, könnte man auch eine einfache Fällung zur Bestimmung einer technischen Tetrabromidzahl genügen. Vorerst müssen aber noch die Bedingungen maximaler Ausbeute bei der Bromierung etc. festgestellt werden.

³⁾ Der aufsteigende Schenkel des Steigrohres ist nach etwa 80 cm Länge wieder abwärts bis in die Nähe des Schliffes geführt, dort mit etwas Draht am aufsteigenden befestigt und dann mit einem 5 cm langen Stück rechtwinklig abgebogen zum Ansätze des Pumpenschlauches. Lichtweiten: des Schliffes ca. 15 mm, des aufsteigenden Schenkels unten ca. 15 mm, oben ca. 10 mm, des absteigenden ca. 6 mm. Ich brachte mit Absicht im aufsteigenden Schenkel keine Kugel an, da ihr horizontaler Teil eventl. verhindert, dass hinaufgespritztes Fettsäurechlorid wieder zurückgespült wird.

⁴⁾ Üb. d. Reinigung vergl. Meyer und Schlegel, M. 34, 569 (1913). Ich fraktionierte das käufliche Präparat 3—4 Mal in dem, bei der Reinigung von Brom beschriebenen 8-Kugelkölbchen, bis die Hauptfraktion innerhalb eines halben Grades übergieng. Über das bei den verschiedenen Temperaturen für eine quantitative Umsetzung notwendige Minimum an Thionylchlorid (sp. G. 1,67) für die bromfreien und für die verschiedenen Bromsäuren besitze ich keine Vorstellung.

bade (um unnötigen Wasserdampf in der Luft zu vermeiden) während 12 Minuten auf 85—90° C oder während etwa 1 Stunde auf ca. 70° erwärmt. Nach Zugabe eines gewogenen Siedesplitters von ca. 0,02 g wurde bei gleicher Temperatur unter Kontrolle eines öfters zu sichenden Barometers evakuiert, bis nach 10—15 Minuten 12 mm Hg erreicht war. Durch 1—2-maliges Vermischen mit je 10 cm³ Petroläther (Sdp. 30 bis 40°, über Phosphorpentoxyd getrocknet), Einwerfen weiterer Siedesplitter und Evakuieren jedesmal auf 12 mm während 5 Minuten wurde bald Gewichtskonstanz erreicht. Die Ausbeute an Säurechlorid war in den Modellversuchen freilich stets um etwa 3% zu hoch¹⁾.

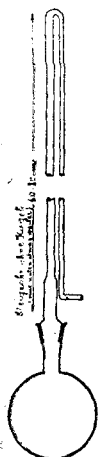


Fig. 3.

Für die Kondensation wurde das Säurechlorid in ca. 30 cm³ über Phosphorpentoxyd getrocknetem Dichlormethan²⁾ gelöst. Das Doppelte der berechneten Menge im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknetes p-Amidoazobenzol³⁾ befindet sich — als Lösung in etwa 20 cm³ phosphor-pentoxyd-trockenem Dichlormethan oder Chloroform — in einem Rundkolben von ca. 300 cm³ Inhalt. Dieser ist mit Tropftrichterchen und Calciumchloridröhrchen versehen und steht in einer flüssig gehaltenen Kältemischung von ca. 15° C. Währenddem man das Säurechlorid innerhalb einiger Minuten zum Amidoazobenzol zufließen lässt, wird der Kolben beständig umgeschwenkt. Durch das ausgeschiedene Chlorhydrat entsteht eine etwas graue Suspension, welche etwa ¼ Stunde bei + 20° gehalten wird. Dann setzt man ca. 60 Tropfen (ca. 2 cm³) reines über Calciumchlorid getrocknetes Dimethylanilin (monofrei) oder reines Pyridin zu und erwärmt 10 Minuten auf 40° C, wodurch eine klare rotorange Lösung entsteht. Nach Zugabe einer 1 bis

2 cm hohen Schicht dest. Wassers (um das Spritzen zu vermeiden) und eines — benetzten — Siedesteines wird das Dichlormethan auf dem Wasserbade abdestilliert. Am Schluss wendet man vorsichtig mehr und mehr Unterdruck an, bis nach einigen Minuten nur noch Wasser übergeht. Dabei scheiden sich bei den Modellversuchen je

¹⁾ Eine Behandlung mit Ameisensäure nach *H. Meyer* wurde nicht versucht.

²⁾ Dichlormethan oder Methylenchlorid („Solästhin“), Sdp. 40° C verdanke ich der Freundlichkeit der *I. G. Farbenindustrie A. G.* in Höchst a. M. Beim Stehen über Phosphor-pentoxyd bleibt es — im Gegensatz zu Chloroform — farblos. Vor Gebrauch müssen eventuelle Reste höher siedender Anteile natürlich entfernt sein. Ich bewahrte ein nicht zu grosses Quantum auf über Phosphor-pentoxyd, das sich zu Boden senkte. Da geringe Mengen Phosphor-pentoxyd bei der Kondensation nicht schaden, goss ich davon ohne Filtration einfach ab. Man kann wohl auch Chloroform verwenden, das man kurz zuvor mit etwas Phosphor-pentoxyd geschüttelt hat.

³⁾ Ein reines helles Präparat bezog ich von der *A. G. vorm. B. Siegfried*, Zofingen (Schweiz). Die von *H. E. Fierz* (Grundleg. Operationen I. c.) S. 171 zur Herstellung von p-Amidoazobenzol aus Anilin angegebene Menge Salzsäure dürfte etwas zu gross sein. Zugabe von Natriumacetat erhöht die Ausbeute wesentlich.

nach dem Schmelzpunkte die entstandenen AAB-Verbindungen als ockergelbe feste oder halbfeste Krusten oder als dunkle Öle unter der wässerigen Schicht ab. Der Überschuss an freiem Amidoazobenzol und Dimethylanilin wird entfernt durch mehrmaliges kurzes Auskochen mit 35 bis 40-proz. Sprit (Mischung von je 400 cm³ ca. 95-proz. Äthylalkohol + 600 cm³ dest. Wasser). Den ersten Auskochungen werden ca. 2 cm³, dann je 1 cm³ Salzsäure und jeder ein Siedestein zugesetzt. Ich benötigte im ganzen etwa 500 cm³ 40-proz. Sprit, 10 cm³ konz. Salzsäure und 3—4 Siedesteine. Die erste Auskochung ist dunkelrot, die letzte nur noch gelb.

Die bei Wasserbadtemperatur festen Amidoazoverbindungen, also z. B. der Stearin-, Palmitin-, Elaidin-, Elaidindibrom- und α -Linol-tetrabromsäure werden nach Verreiben mit einem langen, schmalen, unten rechtwinklig gebogenen Neusilberspatel¹⁾ als gelbe, von Wasser kaum benetzbare Pulver erhalten. Man kann diese direkt durch einen grobkörnigen gläsernen Filtertiegel absaugen, dort mit siedendem 40-proz. Sprit weiter verreiben, auswaschen und bei 50—60° trocknen. Die Ausbeuten an Rohprodukt betragen hier 99—101%.

Diejenigen Amidoazoverbindungen, welche in dem auf dem Wasserbade siedendem 40-proz. Sprit schmelzen, wie z. B. das Ölsäure- und Öldibromsäure-AAB, sinken darin als dunkelbraune, mehr oder weniger kompakte Ölkugeln zu Boden. Sie kleben (unter dem 40-proz. Sprit geschmolzen) kaum an der gläsernen Kolbenwand, noch an den Siedesteinen (in der Wärme), wohl aber an einen Metallspatel. Beim Abkühlen erstarrt das schwärzliche Öl zu einer mehr oder weniger dunkelockergelben Masse, welche etwas an Siegelack erinnert. Dies Zusammenfließen zu einer einzigen zu Boden sinkenden Ölkugel ist besonders bei den spezifisch schweren bromhaltigen Verbindungen ein Kriterium guter Kondensation aus reinen Säuren. Sind harzige Nebenprodukte entstanden, so bilden sich eine Menge kleiner Kügelchen, die zum Teil an der Oberfläche schwimmen oder am Glas kleben. Auch sind sie nach dem Abkühlen dunkelbraun statt ockergelb. Jede Spritauskochung²⁾ wird zum Schluss durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser kurz gekühlt, damit die Ölkugeln zu Boden sinken. Dann wird die noch ganz heisse Flüssigkeit durch ein glattes ziemlich grosses Papierfilter dekantiert. Allfällig überschwimmende Ölkügelchen werden so zurückgehalten und können nach dem Erstarren leicht vom Papier abgelöst werden. Der letzte Waschsprit wird

¹⁾ Den gebräuchlichen mit Holzgriff versehenen oder den starren Nickel-Spateln ziehe ich solche vor, die man sich leicht aus Neusilberblech von passender Dicke und Biegsamkeit selbst zurechtschneidet.

²⁾ Bei den schmelzenden AAB-Verbindungen wird mehr 40-proz. Sprit gebraucht als bei den pulverförmigen. Also z. B. 250 + 250 + 200 + 150 + 100 = 950 cm³ Salzsäurezusätze 5 + 3 + 2 + 1 = 11 cm³. Die vereinigten Auskochungen enthalten meist nur noch Spuren der Fettsäureverbindungen, wie man sich durch Ausschütteln mit Chloroform überzeugen kann.

bis auf etwa 20 cm³ abgegossen. Dann erhitzt man Öl und Spiritrest auf dem Wasserbade, bis der Kolben zum Hals hinauf heiss ist und giesst rasch, aber vorsichtig Sprit und Öl von den meist rein weiss zurückbleibenden Siedesteinen in eine kleine Glasschale ab. Beim Abkühlen erstarren die AAB-Verbindungen von Ölsäure und Öldibromsäure zu dunkelockergelben Scheiben, welche sich leicht vom Glas ablösen und mit Filtrierpapier trocknen lassen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt hier etwa 108%.

Eine Reinigung erfolgt durch Lösen in gerade der nötigen Menge siedendem 100-proz. Methanol oder 80-proz. Äthanol. Bei den Ölsäureverbindungen blieb stets etwas schwarzes Harz ungelöst¹⁾. Beim Abkühlen des Filtrates darf bei gelungener Kondensation kein dunkles Öl, sondern nur hellgelbe Krystallisation ausfallen. Um die Fällung zu vervollständigen, fügt man zu der noch warmen Lösung etwa 20% dest. Wasser in ganz feinem Strahle und unter gehörigem Umschütteln zu und lässt dann mehrere Stunden bei etwa 15° stehen. Absaugen im Filtertiegel und Trocknen bei 40° oder im Phosphorpentoxyd-Exsikkator.

Die Ausbeuten an einmal umkrystallisierten Amidoazoverbindungen sind für die am besten geratenen Modellversuche aus je 1 g reiner Säure im allgemeinen Teile wiedergegeben. Manchmal wurden jedoch bei Öldibromsäure nur 93—97% und bei Ölsäure nur 85—95% Ausbeute erzielt, und die Schmelzpunkte lagen um mehrere Grade zu tief, ohne dass es mir gelang, die Ursache dieser Unregelmässigkeiten herauszufinden²⁾.

¹⁾ Je weniger Harz, desto besser ist die-Kondensation gelungen, was die Ausbeute zeigt.

²⁾ Bromierte Präparate aus kalt verseiftem Oliven- und Mandelöl verhielten sich nicht wesentlich anders als solche von destillierter Ölsäure. In einem Versuche mit unbromierter Chaulmoograsäure erhielt ich nur 65% Ausbeute.

Aus 1,00 g berechnet:	Palmitin- säure	Stearinsäure	Öl- und Elaidinsäure
Säurechlorid	1,073 g	1,065 g	1,065 g
AAB-Verbindung	1,699 g	1,630 g	1,635 g
Di-Bromsäure			1,566 g
Deren Säurechlorid . .			1,632 g
Dibrom-AAB-Verbindung			2,201 g

Dass es mir nicht gelang, die Reaktion bei allen Säuren befriedigend zu gestalten, mögen folgende Beispiele erläutern. Bei der von mir verwendeten α -Linoltetrabromsäure (aus Mohnöl), Smp. 114° (Bromgehalt 52,92%, ber. 53,27%), betrug die Ausbeute an Säurechlorid nur 97%. Durch Vereinigung mit AAB bei Null Grad wurden in drei verschiedenen Versuchen mit ca. 98% Ausbeute Präparate vom Smp. 136—137° erhalten, deren Gehalt an Stickstoff zu hoch (6,79%) und an Brom zu niedrig (32,57%) war, was auf die Gegenwart von Di-AAB-Verbindung hinwies. Bei Zugabe des Säurechlorides zum AAB, und des AAB zum Säurechlorid, beide Male bei minus 15° C, er-

Anhang.

Versuch der Trennung von Stearin- und Palmitinsäure in Aceton-Wasser.

De Visser¹⁾ gab ein genaues Schmelzpunkts-Diagramm der Mischungen 0—100% Stearinsäure-Palmitinsäure an. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte er das bei 47,5% Stearin- und 52,5% Palmitinsäure als „feste Lösung“ bestehende Gemisch nicht trennen. Facchini und Dorta haben Aceton zur Abscheidung fester von flüssigen Kaliseifen²⁾ und Fettsäuren³⁾ verwendet.

Bei Versuchen, ein Gemisch von 1,0 g reiner Stearinsäure (Smp. 69,5—70°) und 1,0 g ebensolcher Palmitinsäure (Smp. 62—63°) durch systematische, etwa 20 bis 30-malige Fraktionierung mit 80 bis 60-proz. alkoholfreien Aceton⁴⁾ zu trennen, gelang es mir leicht, 0,60 g vom Smp. 69—70° und 0,19 g vom Smp. 67,5—68,5°, zusammen also 0,79 g oder etwa 80% annähernd reine Stearinsäure wiederzugewinnen. Leider musste ich diese Versuche abbrechen.

Schema zur Analyse der Fettsäuren eines natürlichen (basenfreien) Estergemisches,

mit gleichzeitiger Ermittlung präparativer Kennzahlen.

1. Verseifung von 2—10 g Ester (modif. n. *Henriques*) mit 2- bis 3-n. (13—18%) KOH-Methanol bei 30—40° 1—3 Tage.
2. Freies Alkali gegen Phenolphthalein zurücktitriert mit 1- bis 2-n. HCl bei —10° C = *Verseifungszahl*.

hielt ich mit Ausbeuten von 97 und 93% Rohprodukte vom Smp. 133—134° und 132 bis 133°. Nach Lösen in siedendem Aceton und Ausfällen mit 30% Wasser hatten beide Präparate den Smp. 137—138°. Das erste ergab 87,5% Ausbeute, N = 5,60% (ber. 5,40%), Br = 40,52% (ber. 41,03%); das zweite 81% Ausbeute, N = 5,48%, Br = 40,91%, also in beiden Fällen die gewünschte Mono-AAB-Verbindung.

Bei einem entsprechenden Versuche mit Hexabromsäure aus Leinöl, Smp. 183 bis 184° (Bromgehalt 63,10%, ber. 63,30%), erhielt ich 99,5% eines graugelben Rohproduktes vom Smp. 184—185°. Es war in siedendem Aceton recht schwer, in Essigester nicht sehr reichlich, in Dichloräthan etwas besser löslich. Nach dem Abkühlen eine schlammige Fällung, 40% Ausbeute, Smp. 193—194°. Gef. N = 4,39, Br = 51,06% (ber. f. Hexabromsäure-mono-AAB 4,49 und 51,21%).

¹⁾ R. **17**, 186 u. 347 (1898).

²⁾ Ch. Z. **38**, 18 (1914).

³⁾ L'Industria degli olii **4**, 33 (1924). Vergl. auch *Grün* „Analyse“ I. c. S. 226, 552.

⁴⁾ Dargestellt durch mehrmaliges Ausschütteln mit wenig ganz konz. Calciumchloridlösung, Trocknen und Fraktionieren mit trockenem Calciumchlorid. Ein Absaugen der Fettsäure-krystallisationen durch Jenaer Filtertiegel erwies sich infolge Verdampfens des Acetons als unpraktisch. Ich verwendete dann tarierte Papierfilter von *Schleicher & Schüll* und presste Filter und Krystalle ab nach kurzem Auswaschen und vorsichtigem Zusammenlegen des oberen Papierrandes (wie bei einer Düte). Die Hauptmenge des Niederschlages löst sich nach dem Trocknen gut vom Papier ab. Der Rest wurde durch Extraktion der Filter im Heiss-Soxhlet wiedergewonnen. Die durch berechneten Wasserzusatz stufenweise bis auf ca. 40% verdünnten acetonischen Mutterlaugen enthielten nur noch Spuren von Säuren. Sie wurden ihnen durch leichtesten Petroläther entzogen.

3. Kaliseifen gegen Methylorange zurücktitriert in verdünnt. wäss. Lösung mit 1- bis 2-n. HCl = *Fettsäurezahl*.
4. Extraktion des eventuellen „noch-nicht-Verseiften“ und Unverseifbaren nach *Wolfbauer* = *Unverseiftes*.
5. Ausschütteln, Waschen und Einengen der Fettsäuren bei 30—40° C, 12—1 mm Hg, über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz = *Fettsäuregewicht*.
6. Bromierung nach verschiedenen Verfahren, z. B. mit Überschuss einer titrierten 2-n. (16%) Lösung von trockenem, bromwasserstoff-freiem Brom in ebensolchem Tetrachlorkohlenstoff bei — 15° im Dunkeln.
7. Rücktitration des Bromüberschusses mit 2-n. (50%) Natriumthiosulfat (reichlich Wasser und Kaliumjodid-Überschuss) = *Bromzahl*.
8. Bestimmung des substituierten Bromwasserstoffes mit Kaliumjodat (*Mc Ilhiney*) (bei Gegenwart von Essigsäure mit AgNO₃ gravimetrisch, oder event. mit 0,1-n. NaOH und Tropäolin OO) = *Bromwasserstoffzahl*.
9. Ausschütteln, Waschen und Einengen der bromierten Fettsäuren bei 30—40°, 12 —1 mm Hg, über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz = *Bromaufnahme*.
10. Isolierung der „festen“ Bromsäuren (z. B. durch Doppelfällung mit Petroläther) und deren Trennung = *Tetrabromid-, Hexabromidzahl*.
11. Überführung des in der Mutterlauge verbliebenen Säuregemisches (Reste „fester“ und sämtliche „flüssigen“ Bromsäuren, sowie gesättigte Säuren) in die Säurechloride mittelst Thionylchlorid und Entfernen des Überschusses = *Säurechloridzahl*.
12. Kondensation des Gemisches der Säurechloride mit p-Amidoazobenzol.
13. Fraktionierung der AAB-Verbindungen durch Krystallisation aus Methylalkohol usw. von steigendem Wassergehalt = *Bromsäuren*.
14. Verseifung des Gemisches bromfreier AAB-Verbindungen gesättigter Säuren. Fraktionierung in alkoholfreiem 90—70-proz. Aceton oder frakt. Destillation der Methylester = *gesättigte Säuren*.

Zum Schlusse habe ich der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich für ihre Unterstützung, Herrn Prof. *M. Cloetta* für die Überlassung des Laboratoriums und den Herren Prof. *P. Karrer* und *W. D. Treadwell* für ihre freundlichen Ratschläge zu danken.

Zürich, pharmakologisches Institut der Universität
(Dir. Prof. Dr. *M. Cloetta*).

Chinoxaline aus Campherchinon und aromatischen ortho-Diaminen

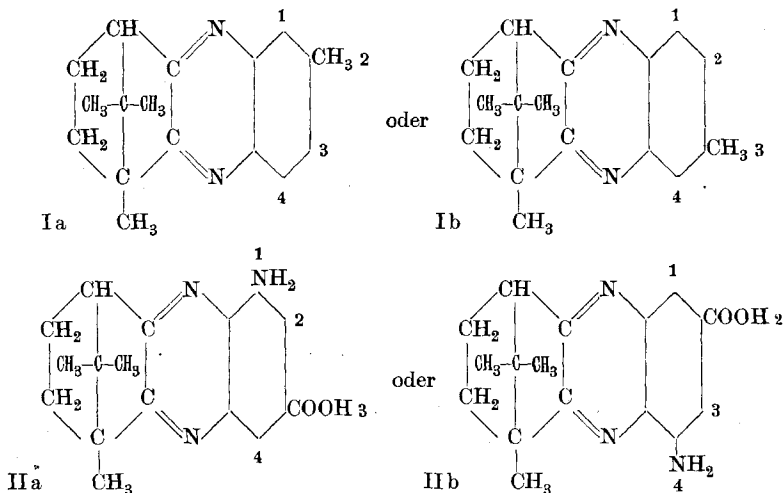
von A. Heckendorf.

(9. XI. 28.)

Professor *F. Kehrman* gab mir die Anregung, die Kondensation von verschiedenen o-Diaminen mit Campherchinon zu studieren. Bis jetzt war allein das grundlegende Campherchinoxalin, aus Campherchinon und o-Phenylendiamin, dargestellt worden¹⁾. Die Kondensation wurde von mir wiederholt und das Produkt genauer beschrieben. Neue Campherchinoxaline wurden dargestellt mit m-Methyl-o-phenylendiamin (Toluylendiamin), mit m-Chlor-o-phenylendiamin, mit m-Nitro-o-phenylendiamin — das daraus erhaltene Nitro-campherchinoxalin konnte zur entsprechenden Aminoverbindung reduziert werden —, mit 1,2,3-Triaminobenzol-5-carbonsäure, mit 1,2,3,4-Tetraaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, mit 1,2-Naphtylendiamin und mit 2,3-Diamino-anthrachinon.

Nomenklatur: Die Körper müssen mit Recht als Chinoxaline bezeichnet werden, da der Campherrest kaum mehr aromatischen Charakter besitzt. Sie zeigen daher weniger Ähnlichkeit mit den Azinen als mit dem Chinoxalin und seinen Derivaten. So sind sie meist farblos, falls nicht freie Aminogruppen vorhanden sind, nur das Anthrachinonderivat ist gelb-orange. Die für Azine charakteristischen Schwefelsäurereaktionen sind ebenfalls nur schwach ausgeprägt.

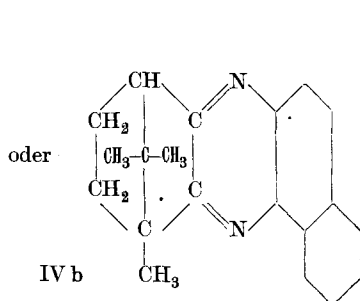
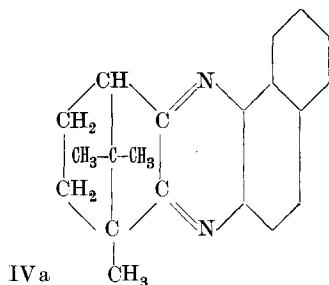
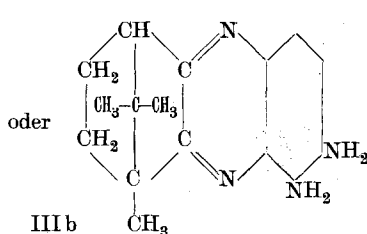
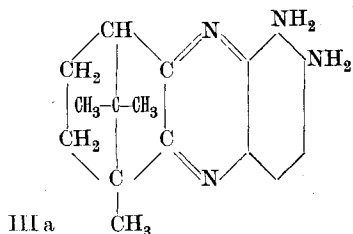
Struktur: Bei den im Benzolkern monosubstituierten Produkten müssten theoretisch 2 isomere entstehen, z. B.



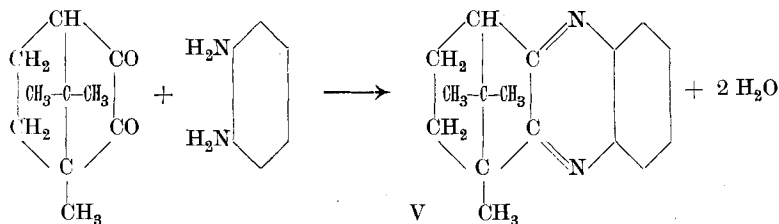
¹⁾ B. K. Singh und J. K. Mazunder, Soc. 115, 574 (1919).

da aber stets nur ein Körper erhalten wurde, so muss die Frage offen gelassen werden, welcher. Der Einfachheit halber werde ich im beschreibenden Teil immer nur die eine der beiden möglichen Stellungen formulieren.

Dasselbe gilt für die folgenden disubstituierten Chinoxaline:



1. Kondensation mit *o*-Phenylendiamin¹⁾. Campherchinoxalin.



Die Kondensation erfolgt durch Einwirkung der molekularen Mengen von Campherchinon und *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung durch kurzes Erwärmen. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Produkt zuerst schmierig aus. Beim Reiben wird es jedoch nach einiger Zeit fest (amorph). Es gelang mir nun, das sorgfältig getrocknete Pulver durch Umkrystallisation aus Petroläther in grossen durchsichtigen Krystallen von monoklinem oder triklinem Habitus, oft in prächtigen Zwillingen, zu erhalten. Nach tagelangem Stehen in Alkohol kam das Produkt ebenfalls krystallinisch heraus, jedoch nicht so schön wie aus Petroläther. Der Schmelzpunkt wurde bei 74° gefunden.

¹⁾ Soc. 115, I. 574 (1919).

Acetylierung, Benzoylierung, sowie Nitrosierung ergaben nichts, es wurde stets das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure ergab Orangefärbung, die von rauchender Schwefelsäure ein intensiveres, gegen Olive neigendes Gelb.

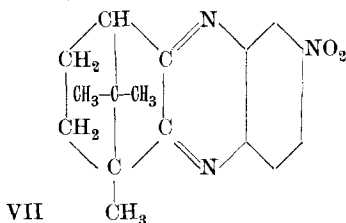
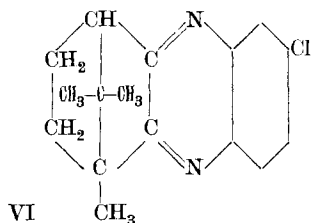
0,1838 g Subst. gaben 0,5408 g CO₂ und 0,1255 g H₂O
 0,1179 g Subst. gaben 13,00 cm³ N₂ (18°, 707 mm)
 C₁₆H₁₈N₂ Ber. C 80,67 H 7,56 N 11,77%
 Gef. „ 80,25 „ 7,64 „ 12,03%

2. Kondensation mit *o*-Toluyldiamin: 2-Methyl-campherchinoxalin.
 (Formel Ia oder Ib)

Die Kondensation erfolgt analog der vorigen, indem man äquivalente Mengen von Campherchinon und *o*-Toluyldiamin-chlorhydrat in Alkohol löst und kurze Zeit erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Kondensationsprodukt als Öl aus, das ausgeäthert wird. Durch Zusatz von konz. Salzsäure zur ätherischen Lösung bildet sich die salzsaure Lösung des 2-Methyl-Campherchinoxalins, die nach der Trennung und Befreiung von Äther durch Wasser hydrolysiert wird. Das anfänglich ölige Produkt wird nach mehrstündigem Stehen in einem Eis-Kochsalzmischung fest und krystallisiert in stumpfen Nadelchen. Es ist farblos; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und konz. Säuren; unlöslich in Wasser. Smp. 50°. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine intensive zitronengelbe Farbe. Ausbeute nahezu 60%.

0,1412 g Subst. gaben 0,4197 g CO₂ und 0,1060 g H₂O
 0,1312 g Subst. gaben 13,75 cm³ N₂ (14°, 722 mm)
 C₁₇H₂₀N₂ Ber. C 80,95 H 7,93 N 11,11%
 Gef. „ 81,07 „ 8,39 „ 11,55%

3. Kondensation mit *m*-Chlor-*o*-Phenylendiamin: 2-Chlor-campherchinoxalin (Formel VI).



Man löst die berechneten Mengen von Campherchinon und *m*-Chlor-*o*-phenylendiamin in Alkohol und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Die weitere Aufarbeitung geschieht genau wie beim vorigen Beispiel. Man verdünnt mit Wasser, äthert aus, entzieht der ätherischen Lösung die Base mit konz. Salzsäure. Die salzsaure Lösung endlich wird nach vollständiger Vertreibung des Äthers durch Wasser hydrolysiert. Ausbeute 55—60%.

Das graue, gut getrocknete Pulver wird in einem Gemisch von 1 Teil Benzol und 1 Teil Petroläther gelöst, wobei Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben. Das nahezu farblose Filtrat konzentriert man nun auf ein sehr kleines Volumen, worauf beim Reiben mit dem Glasstab das 2-Chlor-campherchinoxalin in farblosen, stumpfen Nadelchen auskrystallisiert. Schmelzpunkt nach vorherigem Erweichen 98°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und konz. Säuren, in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung.

0,1557 g Subst. gaben 14,80 cm³ N₂ (17°, 715 mm)

C₁₆H₁₇N₂Cl Ber. N 10,28 Gef. N 10,32%

4. Kondensation mit 2-Nitro-5,6-diaminobenzol: 2-Nitro-campherchinoxalin (Formel VII).

Diese Kondensation vollzieht sich am besten in Eisessig. Die Lösung wird kurze Zeit erwärmt und nachher mit Wasser gefällt, worauf das Kondensationsprodukt bereits krystallisiert herauskommt. Es lässt sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren und wird so in weissen, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 149° erhalten.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 77—78%.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther, Eisessig; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Konz. Schwefelsäure löst unter sehr schwacher Gelbfärbung (2-säuriges Salz); beim Verdünnen verschwindet die Farbe (1-säurig).

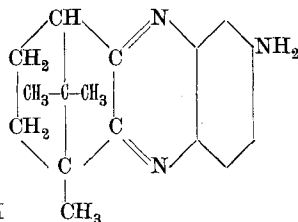
0,1373 g Subst. gaben 0,3404 g CO₂ und 0,0761 g H₂O

0,1229 g Subst. gaben 17,0 cm³ N₂ (20°, 717 mm)

C₁₆H₁₇O₂N₃ Ber. C 67,84 H 6,00 N 14,84%

Gef. „ 67,62 „ 6,20 „ 14,85%

5. Reduktion des 2-Nitro- zum 2-Amino-campherchinoxalin.



Durch diesen Versuch ist die Richtigkeit der angegebenen Konstitution bewiesen. 3 g Nitrokörper werden in Alkohol gelöst, konz. Salzsäure zugesetzt und mit Zinn(II)chlorid reduziert. Augenblicklich färbt sich die Lösung rot und die den Amino-azinen eigene Fluoreszenz tritt auf. Die Reduktion ist nach ca. 1-stündigem Kochen unter Rückflusskühlung beendet. Es wird nun viel Wasser zugesetzt. Eine allfällige Trübung rührt von nichtreduziertem Nitrochinoxalin her. Man verjagt hierauf den Alkohol auf dem Wasserbad und setzt Natronlauge im Überschuss zu. Es fällt ein grauweißer Niederschlag aus, der beim

Stehen an der Luft allmählich dunkel wird. Man äthert deshalb die Suspension unverzüglich aus, was ohne Schwierigkeit geschieht. In der wässrigen Lösung bleibt dann Metazinnsäure als Niederschlag zurück. Die ätherische, stark fluoreszierende Lösung wird nun am besten mit mässig konz. Salzsäure versetzt, wodurch der Äther sich entfärbt und sich die orangefarbene wässrige Lösung des Chlorhydrates bildet. Diese, mit Ammoniak gefällt, liefert die Base als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 55%, bezogen auf das Nitrochinoxalin. Das Aminochinoxalin konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden, was jedoch nicht immer gelang. Dasselbe gilt von Petroläther. Das Produkt bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 135°, ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, etwas schwerer in Petroläther; in Alkohol fluoresziert es grün, in konz. ätherischer Lösung blaugrün, in verdünnter rein blau, in Chloroform und Aceton blau, in Benzol rötlich.

In wenig konz. Schwefelsäure ist die Base farblos löslich (1-säuriges Salz), in mehr Schwefelsäure gelb (2-säuriges Salz).

0,1510 g Subst. gaben 23,90 cm³ N₂ (20°, 712 mm)
 C₁₆H₁₀N₃ Ber. N 16,60 Gef. N 16,85%

Pikrat: Es scheidet sich augenblicklich ab beim Mischen der alkoholischen Lösungen der Base mit Pikrinsäure und bildet ein intensiv orangefarbenes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 216°.

0,1120 g Subst. gaben 18,40 cm³ N₂ (24°, 712 mm)
 C₂₂H₂₂O₇N₆ Ber. N 17,42 Gef. N 17,12%

Acetylderivat: Man erwärmt die Base in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat kurze Zeit. Hierauf wird mit Wasser zersetzt und die ausgeschiedene, beim Reiben fest gewordene Substanz aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert. Man erhält so ein farbloses Pulver, bestehend aus äusserst feinen mit der Lupe erkennbaren Nadelchen. Der Schmelzpunkt, merkwürdigerweise niedriger als derjenige der Base, liegt bei 118°.

0,0958 g Subst. gaben 12,50 cm³ N₂ (24°, 718 mm)
 C₁₈H₂₁ON₃ Ber. N 14,23 Gef. N 13,9%

Die direkte Kondensation von Campherchinon mit 1,2,5-Triaminobenzol, die zuerst versucht wurde, um zu dieser Base zu gelangen, ergab nur schlechte Resultate infolge der leichten Oxydierbarkeit des Triaminobenzols und der Entstehung von dunkeln und schmierigen Oxydationsprodukten.

6. *Kondensation mit 1,2,3-Triaminobenzol-5-carbonsäure: 1-Amino-campherchinoxalin-3-carbonsäure.*

(Formel II a oder II b)

1 Mol Chlorhydrat von 1,2,3-Triaminobenzol-5-carbonsäure werden mit 1 Mol Campherchinon in einer Lösung von verdünntem Alkohol kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser; dabei fällt ein Teil des Kondensationsproduktes, das infolge der Anwesenheit der Carboxylgruppe nur schwach basisch ist, bereits aus.

Zur vollständigen Fällung neutralisiert man vorsichtig tropfenweise mit Natriumacetatlösung. Gibt man zuviel von letzterem zu, so geht das Produkt als Natriumsalz in Lösung. In diesem Fall muss mit verdünnter Säure zurücktitriert werden. Man filtriert den gelben Niederschlag ab und prüft, ob im Filtrat nichts mehr enthalten ist. Der Körper wird gut getrocknet und hierauf durch Lösen in Benzol von beigemengten Oxydationsprodukten, welche ungelöst zurückbleiben, getrennt. Die Lösung wird eingeengt und mit Petroläther versetzt bis zu beginnender Trübung. Nach längerem Stehen erhält man so eine Krystallisation der 1-Amino-campherchinoxalin-3-carbonsäure. Um letztere jedoch quantitativ aus der Benzollösung herauszubekommen, ist es erforderlich, mit Petroläther im Überschuss zu fällen. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 128—130°; er ist hellgelb und zeigt grüne Fluoreszenz in verdünnter Benzollösung; er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, verdünnten Säuren und Alkalien; unlöslich in Petroläther und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit einem Stich ins Gelbe; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in schwach rosa um.

Die Ausbeuten sind nach der Reinigung von Oxydationsprodukten sehr gering, sie überschreiten 25% nicht.

0,1504 g Subst. gaben 19,20 cm³ N₂ (16°, 728 mm)

C₁₇H₁₉O₂N₃ Ber. N 14,14 Gef. N 14,08%

Pikrat: Es bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein goldgelbes, feines, krystallisiertes Pulver. Schmelzpunkt 203° unter Zersetzung.

0,1111 g Subst. gaben 15,80 cm³ N₂ (15°, 728 mm)

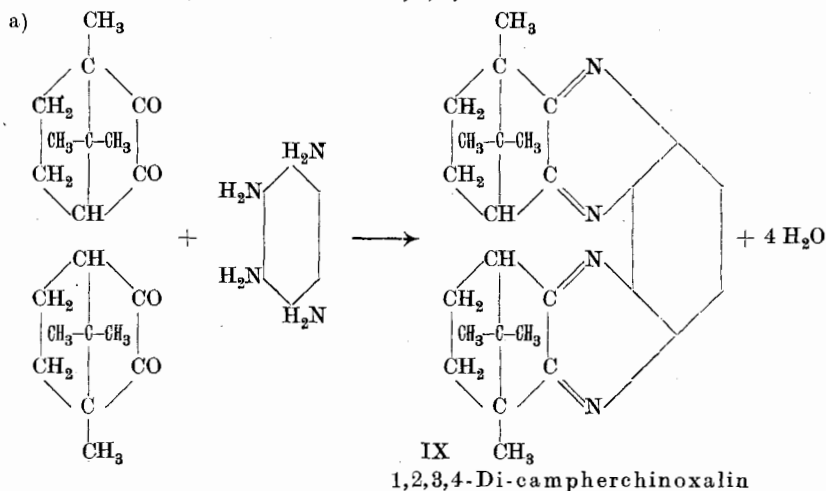
C₂₃H₂₂O₉N₆ Ber. N 15,97 Gef. N 15,80%

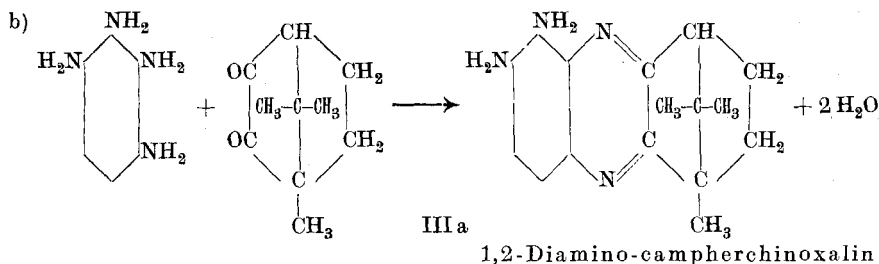
Acetylderivat: Schwach grau gefärbtes, feinkrystallines Pulver aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Eisessig, Aceton usw. Schmelzpunkt 279° unter Zersetzung.

0,0899 g Subst. gaben 10,30 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

C₁₉H₂₁O₃N₃ Ber. N 12,39 Gef. N 12,65%

7. Kondensation mit 1,2,3,4-Tetraamidobenzol.





Man löst 1 Mol Tetraamidobenzol-disulfat in mässig konz. Salzsäure, fügt 2 Mol Campherchinon zu und zum Schluss soviel Alkohol, bis alles in Lösung gegangen ist. Schon nach kurzem Erwärmen färbt sich die Lösung rotbraun. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, wodurch das Kondensationsprodukt (Formel IX) ausfällt, während das Monochinoxalin (Formel IIIa) in Lösung bleibt. Deren Aufarbeitung siehe unten. Um den Niederschlag von färbenden Beimengungen zu reinigen, löst man ihn in konz. Salzsäure wieder auf und erhält ihn nun beim Zusatz von Wasser in fast weisser Form. Das Produkt wird aus verdünntem Alkohol 2—3 mal umkrystallisiert. Die Farblosigkeit und die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren beweisen, dass keine freie Aminogruppe mehr anwesend ist. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, konz. Salzsäure. Die Schwerlöslichkeit in konz. Schwefelsäure, sowie der ziemlich hohe Schmelzpunkt von 245° geben ebenfalls der Dichinoxalin-Konstitution recht.

0,1306 g Subst. gaben 16,50 cm³ N₂ (17°, 716 mm)
 C₂₆H₃₀N₄ Ber. N 14,07 Gef. N 13,74%

Das oben zurückbehaltene Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag ausfällt, der möglichst rasch abfiltriert wird, da die Lösung sich beim Stehen oxydiert. Zur Reinigung eignet sich Petroläther. Man erwärmt die gut getrocknete Substanz portionsweise mit Petroläther, worin die Base mit leuchtend oranger Farbe löslich ist, während die schwarzen Beimengungen ungelöst bleiben. Durch Verdunstenlassen der Lösung im Vakuum erhält man ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver vom Smp. 153—154°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Eisessig, Essigester etc., verdünnten Säuren; unlöslich in Wasser. Fluoreszenz liess sich nicht beobachten. Eigenschaften und Analyse ergeben das Monochinoxalin (Formel IIIa).

Die Ausbeuten variieren je nach den Bedingungen der Kondensation. Ein Überschuss von Campherchinon ergibt zur Hauptsache das Dichinoxalin und wenig Mono-Verbindung.

0,1418 g Subst. gaben 25,80 cm³ N₂ (14°, 726 mm)
 C₁₆H₂₀N₄ Ber. N 20,89 Gef. N 20,34%¹⁾

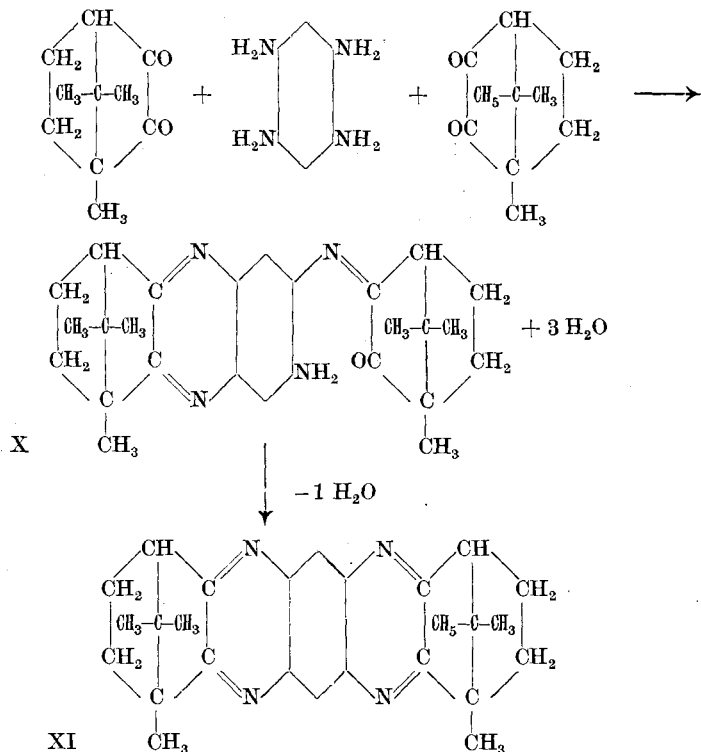
¹⁾ Die Substanz ist, wie ähnliche Amine, schwer verbrennbar und ist zweckmässig mit dem gleichen Volumen von geschmolzenem Kaliumdichromat und diese Mischung erst mit Kupferoxyd zu mischen.

Pikrat: Bildet stumpfe, gelbe Nadeln mit Stich ins Grünliche aus Alkohol. Schmelzpunkt 175°.

0,1175 g Subst. gaben 20,60 cm³ N₂ (17°, 714 mm)
 C₂₈H₂₆O₁₄N₁₀ Ber. N 19,28 Gef. N 19,00%

8. Kondensation mit 2,3,5,6-Tetraamidobenzol.

a) 2 Mol (bzw. Überschuss) Campherchinon auf 1 Mol Tetraamidobenzol: 2, 3, 5, 6-Di-campherchinoxalin.



Die Kondensation von 2,3,5,6-Tetraamidobenzol-chlorhydrat mit überschüssigem Campherchinon kann in einer Lösung von Alkohol oder Eisessig bei Gegenwart von etwas konz. Salzsäure vor sich gehen. Um das Chlorhydrat vollständig zu lösen, gibt man sehr wenig Wasser zu. Man erwärmt, bis die ganze Lösung intensiv violett geworden ist und verdünnt dann mit Wasser. Man erhält einen orangefarbenen Niederschlag, der zweifellos der Formel X entspricht. Er löst sich in Säuren mit intensiver violetter Farbe, ist leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther. Beim Stehen in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure verwandelt sich das Produkt unter Entfärbung dieser Lösungen und Abspaltung einer weiteren Molekel Wasser in das normale Dichinoxalin (Formel XI). Dasselbe passiert beim Erwärmen in Alkohol, ferner wenn es, frisch

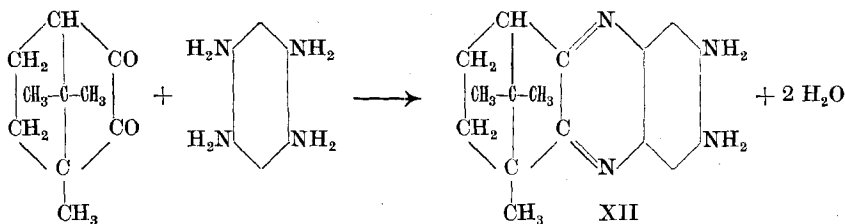
gefällt, statt abfiltriert zu werden, über Nacht stehen gelassen wird. Das Dichinoxalin wird am besten aus Benzol umkrystallisiert, wobei man zweckmässig die Lösung kurze Zeit mit Tierkohle etwas erhitzt. Man erhält kleine Kryställchen, die sich vorzugsweise an die mit dem Glasstab geriebenen Stellen absetzen. Schmelzpunkt 333—335°. Das Produkt ist isomer mit dem aus 1,2,3,4-Tetraamidobenzol erhaltenen Dichinoxalin und schmilzt, wie erforderlich, als symmetrisches Gebilde höher als das unsymmetrische. Löslich in konz. Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure), in letzterer mit gelber Farbe), woraus es durch Wasser wieder gefällt wird; leicht löslich in Alkohol, Benzol, etwas schwerer in Äther, Petroläther.

0,0937 g Subst. gaben 12,20 cm³ N₂ (20°, 712 mm)

C₂₆H₃₆N₄ Ber. N 14,07 Gef. N 13,86%

b) 1 Mol Campherchinon auf 1 Mol Tetraamidobenzol:

2,3-Diamino-campherchinoxalin.



Die Kondensation erfolgt wiederum in einer Lösung von Alkohol, dem gerade soviel Wasser zugesetzt wird, als zur Auflösung des Tetraamidobenzol-chlorhydrates erforderlich ist; man gibt ferner etwas verdünnte Salzsäure zu. Schon nach kurzem Erwärmen färbt sich die Lösung dunkelrot und die Kondensation ist beendet. Man verdünnt nun mit Wasser, wobei kein Niederschlag ausfällt. Hierauf wird der Alkohol auf dem Wasserbad weggedunstet und die so erhaltene wässrige Lösung des Chlorhydrates des Mono-chinoxalins mit Ammoniak versetzt. Man erhält nur eine unvollkommene Fällung, da die Base, wie aus der Fluoreszenz des Filtrates ersichtlich ist, merklich in Wasser löslich ist. Es ist daher am zweckmässigsten, die Lösung nach dem Zusatz von Ammoniak auszuäthern. Die anfänglichen, so erhaltenen Portionen Äther sind intensiv gelb gefärbt mit starker Fluoreszenz; intensiv blauer Fluoreszenzring an der Oberfläche; man setzt das Ausäthern mehrmals fort und destilliert hierauf einen grossen Teil des verwendeten Äthers wieder ab. Der Rückstand wird mit fast konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, wodurch die Base aus dem Äther entfernt und als schwefelsaure Lösung von diesem getrennt werden kann. Diese konzentrierte schwefelsaure Lösung ist intensiv permanganatfarben (2-säuriges Salz) und wird beim Verdünnen mit Wasser allmählich orangerot (1-säuriges Salz). Gibt man umgekehrt überschüssige konz. oder rau-

chende Schwefelsäure zu, so entfärbt sich die Lösung (3- oder 4-säuriges Salz). Man hat also mindestens 3 Salzreihen:

- 1-säuriges Salz: orange
- 2-säuriges Salz: permanganatrot
- 3- oder 4-säuriges Salz: farblos

Die aus dem Äther mit nicht ganz konz. Schwefelsäure ausgeschüttelte Lösung entspricht also dem 2-säurigen Salz. Zu dieser Lösung gibt man nun tropfenweise konz. Ammoniak (stürmische Reaktion). Allmählich färbt sich die Lösung orange und das 1-säurige Salz fällt aus. Dieses wird abfiltriert und in festem Zustand mit wenig Ammoniak angerührt. Dadurch erhält man die freie Base als gelbes Pulver. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, etwas weniger leicht in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Diese Lösungen zeichnen sich durch ihre Fluoreszenz aus (gleiche Nüancen wie beim 2-Amino-campherchinoxalin). Bemerkenswert ist, dass die isomere, unsymmetrische Base nicht fluoresziert, was des öfters beobachtet wird. Der Körper ist sehr schwer krystallisierbar. Aus heissem Wasser erhält man zwar winzige kleine Nadelchen, aber in schlechter Ausbeute und nicht sehr rein. Zur Reinigung löst man die Base am besten in Benzol und fällt die Lösung mit Petroläther. Man erhält das Produkt auf diese Weise ziemlich rein, wenngleich amorph. Die Substanz beginnt zwischen 130 und 140° zu erweichen und schmilzt deutlich bei 165°. Auch hier wiederum die Übereinstimmung, dass die symmetrische Form höher schmilzt als die unsymmetrische.

0,0706 Subst. gaben 13,20 cm³ N₂ (14°, 712 mm)

C₁₆H₂₀N₄ Ber. N 20,89 Gef. N 20,49%

Pikrat: Orangefarbenes Pulver vom Schmelzpunkt 176° unter vorherigem Erweichen.

0,0674 g Subst. gaben 11,60 cm³ N₂ (14°, 706 mm)

C₂₈H₂₆O₁₄N₁₀ Ber. N 19,28 Gef. N 18,70%

9. Kondensation mit 1,2-Naphtylendiamin: 1,2-Benzo-campherchinoxalin. (Formel IV a oder IV b)

Man versetzt die alkoholische Lösung von Campherchinon mit der berechneten Menge von o-Naphtylendiamin-chlorhydrat, in Alkohol suspendiert, gibt ein paar Tropfen Salzsäure zu, bis vollständige Lösung eingetreten ist und erwärmt eine halbe Stunde. Die rotbraune Lösung soll beim Erkalten klar bleiben; fallen Krystalle aus, so ist die Kondensation noch nicht beendet. Man versetzt die erkaltete Lösung mit viel Wasser und zieht die ausgeschiedene milchige Substanz mit Äther aus. Die gelbe ätherische Lösung wird wie bei Nr. 5 mit etwas konz. Salzsäure durchgeschüttelt. Die salzsaure Lösung, nach Vertreibung des Äthers, wird mit Wasser, dem ein paar Tropfen Ammoniak zugegeben wird, gefällt. Man erhält ein bräunlich gefärbtes, sandiges Pulver. Wenn man die konz. salzsaure Lösung nur mit sehr wenig Wasser versetzt und dann mit einem Glasstab die Wände reibt, so fällt bald ein voluminöser, gelber, krystallisierter Niederschlag aus, der als ein Chlor-

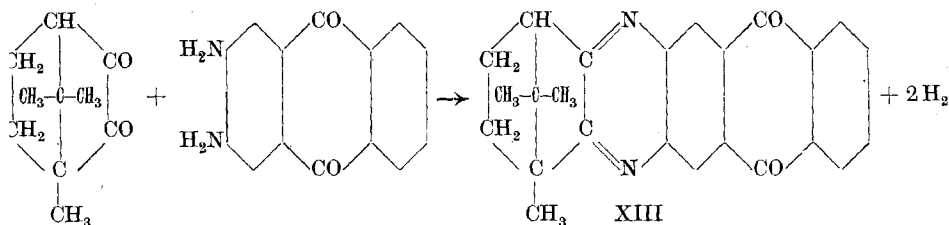
hydrat angesehen werden muss; denn beim Zusatz von Wasser oder Ammoniak entfärbt sich die Emulsion und man erhält die freie Base. Diese ist als schwache Base, wie alle diese Chinoxaline, nur in konz. Säuren löslich und wird durch Wasser daraus wieder ausgefällt. Zur Reinigung wird sie am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält sie so als fast farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 85—86°.

Das Chinoxalin löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (2-säuriges Salz), in verdünnterer Säure mit kanariengelber Farbe (1-säuriges Salz) und verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie Phenazin.

0,0982 g Subst. gaben 9,35 cm³ N₂ (24°, 714 mm)

C₂₀H₂₀N₂ Ber. N 9,73 Gef. N 9,96%

10. Kondensation mit 2,3-Diamino-anthrachinon: 2,3-Anthrachinon-campherchinoxalin.



Die Kondensation erfolgt, indem man äquimolare Mengen von Campherchinon und 2,3-Diamino-anthrachinon in einer Lösung von Eisessig 1½—2 Stunden zum Sieden erhitzt. Zu 1 g Campherchinon und 1,5 g Diamino-anthrachinon sind 200—250 cm³ Eisessig erforderlich. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und die erkaltete Lösung mit Wasser versetzt. Die Ausbeute an dem ausgeschiedenen Rohprodukt beträgt 75%. Zur Reinigung löst man das gut getrocknete, bräunliche Pulver in Benzol, erhitzt zum Sieden, filtriert und fällt mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther in kleinen Mengen vorhandene Verunreinigungen aus. Das nunmehr gelbe Filtrat wird eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich dann das 2,3-Anthrachinon-campherchinoxalin in orange-gelben, schönen Nadeln aus. Smp. 211°. Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Eisessig, Aceton usw., ferner in konz. Salzsäure, woraus es durch Wasser gefällt wird. Die Lösungen in den erwähnten Agenzien fluoreszieren mehr oder weniger. Konz. Schwefelsäure löst unter Gelbfärbung.

0,1396 g Subst. gaben 0,3985 g CO₂ und 0,0691 g H₂O

0,1878 g Subst. gaben 13,6 cm³ N₂ (17°, 713 mm)

C₂₄H₂₀O₂N₂ Ber. C 78,26 H 5,43 N 7,61%

Gef. „ 77,85 „ 5,53 „ 7,82%

Lausanne, organisches Laboratorium der Universität.

17. Dezember 1927.

Ersatz der Hydroxylgruppe in Oxysäure-estern durch Chlor mittels Phosphoroxychlorid und Pyridin. (Sterischer Verlauf der Substitution)

von Theodor Wagner-Jauregg.

(22. XI. 28.)

Während das Phosphoroxychlorid in der Technik zur Darstellung von Chloriden organischer Säuren¹⁾ Verwendung findet, hat es im Laboratorium zum Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor eine geringe Bedeutung erlangt. Da es mit der Carboxylgruppe der Säuren nur in deren Salzen reagiert, dient es bei der Verwandlung der Benzilsäure in Diphenyl-chloressigsäure²⁾ dem besonderen Zweck, die Carboxylgruppe unberührt zu lassen.

Die Verwendungsfähigkeit des Phosphoroxychlorides zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor ist beschränkt durch seine Tendenz, Wasser abzuspalten, sobald Gelegenheit dazu vorhanden ist. So erhielt ich bei der Einwirkung von 1 Mol Phosphoroxychlorid auf 1 Mol Äpfelsäure-dimethylester Fumarsäure-dimethylester. *Wurde die Reaktion jedoch in Gegenwart von Pyridin vorgenommen, dann bildete sich Chlorbernsteinsäure-dimethylester. Aus Mandelsäure-ester liess sich Phenylchloressigsäure-ester in guter Ausbeute gewinnen.* Es ist dies ein Beispiel dafür, wie eine Reaktion unter veränderten Bedingungen gänzlich andersartig verlaufen kann. Für Umsetzungen mittels Phosphorhalogeniden ist dies seit langem bekannt. So entsteht aus Weinsäure-ester und Phosphorpentachlorid nur Chlor-fumarsäure-ester³⁾, während P. Walden in Chloroformlösung Chlor-äpfelsäure-ester erhielt⁴⁾. Derartige Reaktionsablenkungen sind offenbar die Folge einer Verschiebung des Geschwindigkeits-Verhältnisses zweier Konkurrenzreaktionen.

Sterisch verläuft die Substitution von OH gegen Cl durch Phosphoroxychlorid und Pyridin in derselben Weise wie mit Phosphorpentachlorid. l(-)-Äpfelsäure-ester geht unter räumlicher Umkehr⁵⁾ in d(+)-Chlorbernsteinsäure-ester über; der (+)-Mandelsäure-ester liefert (-)-Phenylchloressigsäure-ester.

¹⁾ Als Zwischenstufe der Säureanhydrid-Bildung; D. R. P. 163103 und 171787, *Erdl.* **8**, 67 und 68.

²⁾ *Bistrzycki und Herbst*, *B.* **36**, 145 (1903).

³⁾ *Henry*, *A.* **156**, 178.

⁴⁾ *B.* **28**, 1292 (1895).

⁵⁾ *R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg*, *B.* **61**, 509 (1928).

Die Ausbeute an Chlor-bernsteinsäure-dimethylester und dessen optische Reinheit waren die gleiche, wie bei seiner Darstellung mittels Thionylchlorid und Pyridin nach *G. Darzens*¹⁾. Im Verlauf der Bildung des Phenyl-chloressigsäure-methylesters erfolgte teilweise Racemisierung; der gebildete Ester besass ein

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -77,4^{\circ}.$$

Die Racemisierung ist jedoch bedeutend geringer als unter Anwendung von Phosphorpentachlorid in Chloroform

$$([\alpha]_{\text{D}} = +27,67^{\circ} \text{ } ^2)),$$

aber stärker als mit Thionylchlorid

$$([\alpha]_{\text{D}}^{15} = -86,7^{\circ} \text{ } ^3)).$$

Es ist zu erwarten, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid und Pyridin auf aktiven Mandelsäure-ester⁴⁾ ein fast optisch reiner Phenyl-chloressigsäure-ester entstehen dürfte.

Die geschilderte Reaktionsweise des Phosphoroxychlorides in Pyridin scheint aus dem Grunde bemerkenswert, weil damit aus anderen Oxy-Verbindungen⁵⁾ die Chloride der Phosphorsäure-ester gebildet werden. Es scheint auch, dass nicht auf alle Oxy-säure-ester Phosphoroxychlorid in Pyridin in derselben Weise einwirkt. Milchsäure-ester gab nur sehr wenig unreinen Chlor-propionsäure-ester, Weinsäure-dimethylester weder Chlor-äpfelsäure- noch Dichlor-bernsteinsäure-ester⁶⁾.

Aus der Betrachtung der auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Phosphoroxychlorid und Pyridin untersuchten Verbindungen erkennt man, dass für den Reaktionsverlauf die Art der Hydroxylgruppe allein nicht entscheidend ist. Die geprüften, primäre, sekundäre oder tertiäre Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen reagieren nicht in spezifischer Weise, wie dies bei der Reaktion primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohole mit Phosphortrichlorid grösstenteils der Fall ist⁷⁾.

¹⁾ C. r. **152**, 1602 (1911).

²⁾ *P. Walden*, *Ж.* **30**, 483; C. **1898** II, 918.

³⁾ *A. Mc Kenzie* und *F. Barrow*, *Soc.* **99**, 1917 (1911).

⁴⁾ Von *G. Darzens* für inaktiven Ester ausgearbeitet, loc. cit. 1 (S. 62) S. 1603.

⁵⁾ Acetonglycerin: *E. Fischer* und *E. Pfähler*, *B.* **53**, 1616 (1920); hiebei Chinolin an Stelle von Pyridin. Diacetonglucose und Diacetonfructose: *R. Nodzu*, *Journ. Biochem.* **6**, 31, 49 (1925); C. **1926**, II; 779. Borneol: *C. Neuberg*, *J. Wagner* und *K. P. Jacobsohn*, *Biochem. Z.* **188**, 227 (1927). Phenol: *C. Neuberg* und *J. Wagner*, *Biochem. Z.* **171**, 485 (1926). Cholesterin: *H. v. Euler* und *A. Bernton*, *B.* **60**, 1721 (1927).

⁶⁾ Die Reaktionsbedingungen waren den für Äpfel- und Mandelsäure-ester im experimentellen Teil beschriebenen sehr ähnlich. In Versuchen mit sekundärem Butylalkohol und mit Triphenylcarbinol fand keine Substitution der Hydroxylgruppe durch Chlor statt; das Triphenylcarbinol konnte zum grössten Teile unverändert wiedergewonnen werden.

⁷⁾ *Houben-Weyl*, *Methoden d. org. Ch.*, Bd. **3**, 2. Auflage, Leipzig 1923, S. 15 und 16.

Experimenteller Teil.

d-(+)-Chlor-bernsteinsäure-ester aus l-(-)-Äpfelsäure-ester.

Eine Mischung von 12,2 g l-(-)-Äpfelsäure-dimethylester

$$([\alpha]_D^{16,5} = -4,62^\circ)$$

und 11,9 g Pyridin wurde in Kältemischung mit 11,5 g gut gekühltem Phosphoroxychlorid portionenweise versetzt, und 1 Stunde lang in der Kältemischung belassen. Noch während des Zugebens des Phosphoroxychlorids schieden sich weisse Krystalle aus. Unter mehrmaligem Umrühren stand die Masse 12 Stunden bei Zimmertemperatur. Beim Zersetzen des rötlich gefärbten Reaktionsproduktes mit Eiswasser schied sich ein Öl ab, das mit Chloroform aufgenommen und vorsichtig mit Wasser und Bicarbonat gewaschen wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destillierten bei 16,5 mm und 110—111° 4,8 g d-(+)-Chlor-bernsteinsäure-dimethylester über¹⁾. Bei nochmaliger Fraktionierung zeigte der Ester den Sdp. $10-11 = 106-107^\circ$ (unkorr.)

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+32^\circ}{0,7 \times 1,25^2} = +36,6^\circ.$$

$C_6H_9O_4Cl$ Ber. Cl 19,65. Gef. Cl 18,88 %.

Ein Versuch mit 8 g l-(-)-Äpfelsäure-diäthylester, 3,3 g Pyridin und 6,5 g Phosphoroxychlorid lieferte 5,5 g d-(+)-Chlor-bernsteinsäure-diäthylester.

(-)-Phenyl-chloressigsäure-methylester aus (+)-Mandelsäure-methylester.

7,4 g (+)-Mandelsäure-methylester vom

$$[\alpha]_D^{18}(CS_2) = +172^\circ \quad ([\alpha]_D \text{ für optisch reinen Ester} = 214^\circ)$$

+ 7,1 g Pyridin + 6,8 g Phosphoroxychlorid. Ausführung der Reaktion wie oben.

Ausbeute: 4,2 g (-)-Phenyl-chloressigsäure-methylester vom Sdp. $19-20 = 133-134^\circ$. Im Destillations-Kölbchen hinterblieb eine zähe Masse.

Der Ester wurde nochmals fraktioniert: Sdp. $15,5-16 = 130$ bis 131° (korr.)

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-52,6^\circ}{0,7 \times 1,21^3} = -62,2^\circ;$$

auf optisch reines Ausgangsmaterial umgerechnet = $-77,4^\circ$.

12,5 g rac. Mandelsäure-methylester + 12 g Pyridin + 11,5 g Phosphoroxychlorid ergaben 6,8 g rac. Phenyl-chloressigsäure-methylester. Sdp. $13-15 = 129-130^\circ$ (korr.)

$C_9H_9O_2Cl$. Ber. Cl 19,22. Gef. Cl 18,26%

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

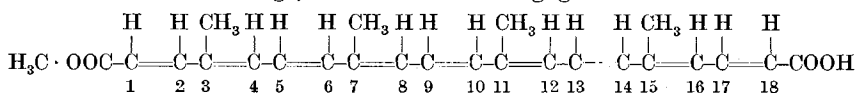
¹⁾ Etwa 3 g Destillations-Rückstand: zähe Masse.

²⁾ Der Wert für die Dichte nach *P. Walden*, loc. cit. 2, S. 62.

³⁾ Loc. cit. 2, S. 63.

Über konjugierte Doppelbindungen VII¹⁾
Bestimmung der Seitenketten im Bixin und Crocetin
 von Richard Kuhn, Alfred Winterstein und László Karlovitz.
 (22. XI. 28.)

Ein Formelbild eines natürlichen Polyen-farbstoffes ist erstmals in unserer V. Mitteilung²⁾ für das Bixin angegeben worden:

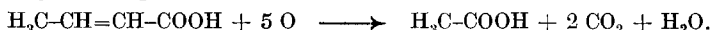


Der Farbstoff erscheint als Kondensationsprodukt von 4 dehydrierten Isoprenresten mit 2 Molekeln Glyoxylsäure. Jeder Isoprenrest bringt in die Molekel eine Methylgruppe als Seitenkette mit. Es ist uns jetzt gelungen durch oxydativen Abbau alle 4 Methyle quantitativ zu erfassen.

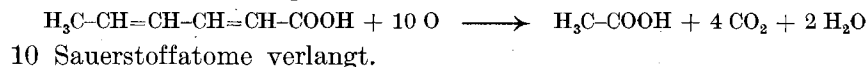
Das Abbauverfahren, das wir auch auf andere natürliche Polyenfarbstoffe übertragen werden, besteht in der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die Polyenketten werden dabei vollkommen zertrümmert, d. h. zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt, die seitenständigen Methyle aber bleiben in Form von Essigsäure erhalten.

Diesen Reaktionsverlauf können wir auf zweifachem Wege beweisen. Erstens durch Bestimmung der Oxydationszahl. Diese gibt die Anzahl von Sauerstoffatomen an, die von einer Molekel Farbstoff verbraucht werden.

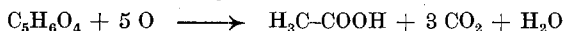
In Modellversuchen mit ungesättigten Carbonsäuren fanden wir für Crotonsäure die Oxydationszahl 5,08 in Übereinstimmung mit der Reaktionsgleichung



Für eine Molekel Sorbinsäure wurden 10,15 Sauerstoffatome verbraucht, während die Gleichung



In weiteren orientierenden Versuchen wurde festgestellt, dass Itaconsäure (II) vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt wird, während die isomere Citraconsäure³⁾ (III) Essigsäure liefert, wobei die Oxydationszahl mit der Gleichung

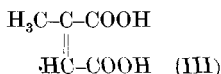
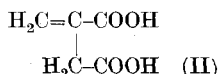


nahe übereinstimmt.

¹⁾ VI. Mitteilung, Helv. II, 716 (1928).

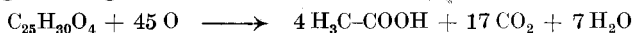
²⁾ Helv. II, 427 (1928).

³⁾ Diese kommt formelmässig als Zwischenprodukt beim Bixinabbau in Betracht.



Essigsäure ist, wie wir in Übereinstimmung mit *J. Hetper* gefunden haben, gegen saures und alkalisches Permanganat sehr beständig. Propionsäure und Buttersäure werden nur wenig rascher angegriffen¹⁾, so dass uns Äthyl- und Propylgruppen als Seitenketten von Polyenen beim Abbau mit Permanganat kaum entgehen könnten.

Die Oxydationszahl des Bixins beträgt im Mittel aus unseren Versuchen bei Anwendung von alkalischem Permanganat 45,2, während die Reaktionsgleichung

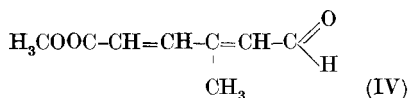


die Oxydationszahl 45 verlangt.

Zweitens ergibt sich der angenommene Verlauf der Oxydation aus der titrimetrischen Bestimmung der gebildeten Essigsäure²⁾, von der wir 3,97 Mole (ber. 4,00) erhielten. Die gebildete Essigsäure wurde als Natriumacetat aus Alkohol in schön krystallisiertem Zustande isoliert, ihre Reinheit durch Analyse, Smp. und Mischsmp. des Natriumsalzes erwiesen.

Methylgruppen sind in Abbauprodukten des Bixins schon mehrfach nachgewiesen worden, doch gelang es bisher nie mehr als 2 Methylene gleichzeitig zu fassen. Das günstigste Ergebnis lieferte die thermische Zersetzung, bei der nahezu ein Mol *m*-Xylol aus einem Mol Bixin erhältlich ist. Andere Spaltstücke, die Methylgruppen enthalten, sind beim Abbau mit Ozon aufgetreten, nämlich Methylglyoxal³⁾, β -Acetylacrylsäure-methylester⁴⁾ und der Methylester einer ungesättigten Aldehydcarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus dem *I. J. Rinkes* β -Methyladipinsäure erhalten hat.

Die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, die nach unserer vorläufigen Bixinformel (I) wohl die Konstitution



hat, entstammt den C-atomen 1—5. Durch Oxydation mit Silberoxyd, Verseifen und Hydrieren muss daraus die β -Methyladipinsäure hervorgehen. Es ist daher nicht zwingend, wenn *I. J. Rinkes*⁵⁾ in einer Kritik unserer Formel sagt, dass nach ihr α -Methyladipinsäure zu erwarten

¹⁾ Tabellarische Zusammenstellung bei *J. Hetper*, *Z. anal. Ch.* **50**, 343 (1911); **51**, 409 (1912).

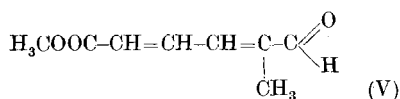
²⁾ Die Oxydation von Bixin mit Kaliumpermanganat ist unter verschiedenen Bedingungen schon von *I. F. B. van Hasselt*, *R.* **30**, 1 (1911), und zwar S. 38 ff., studiert worden. Er führte quantitative Bestimmungen der gebildeten Oxalsäure und Kohlensäure aus, ohne nach Essigsäure zu suchen.

³⁾ *I. J. Rinkes* und *I. F. B. van Hasselt*, *Chem. Weekblad* **13**, 1224 (1915).

⁴⁾ *Chem. Weekblad*, **14**, 890 (1917).

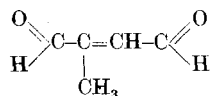
⁵⁾ *R.* **47**, 934 (1928).

war. Unsere Formel lässt allerdings bei partiellem Abbau des Methylbixins mit Ozon neben dem Aldehyd-carbonsäure-ester IV auch das Auftreten der isomeren Verbindung



zu, nämlich aus den C-atomen 14—18, so dass nach Oxydation, Verseifen und Hydrieren auch α -Methyl-adipinsäure entstehen könnte. Diese Betrachtung, welche die angegebene Formel des Bixins stützt, hat uns auch Herr *I. F. B. van Hasselt* brieflich mitgeteilt. Wenn aus dem Bixin selbst die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ nicht isoliert werden konnte, so möchten wir die Ursache in einem etwas verschiedenen Verlaufe der partiellen Ozonisation beim Bixin und seinem Methylester vermuten.

Der Dialdehyd $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ von *I. J. Rinkes* und *I. F. B. van Hasselt*¹⁾ entstammt nach unserer Auffassung den C-atomen 2—5, 6—9, 10—13 oder 14—17 und hat die Konstitution



Ob der Citracon- oder der Mesacon-dialdehyd, d. h. die cis- oder trans-Form vorliegt, bleibt vorerst unentschieden.

Die Angabe²⁾, Bixin liefere beim Destillieren mit Zinkstaub neben m-Xylol auch m-Methyl-äthyl-benzol würde verlangen, dass als Seitenketten neben 2 Methylgruppen 1 Äthylgruppe vorhanden ist. Dann wären aber beim Abbau mit Kaliumpermanganat nur 3 Mole flüchtige Carbonsäuren zu erwarten, nämlich 2 Mole Essigsäure und 1 Mol Propionsäure, bzw. 3 Mole Essigsäure, wenn die Propionsäure einem weiteren Abbau unterliegen würde. Wir haben jedoch 4 Mole Fettsäure erhalten und Propionsäure nicht auffinden können.

Den Nachweis, dass die beiden Carboxyle im Norbixin ungleichwertig sind, haben wir an früherer Stelle *J. Herzig* und *F. Faltis*³⁾ zugeschrieben. Wir benützen die Gelegenheit, um festzustellen, dass schon *I. F. B. van Hasselt*⁴⁾ die Ungleichwertigkeit der beiden salzbildenden Gruppen nachgewiesen hatte. Er hielt jedoch Bixin nicht für eine Carbonsäure. Diesen Nachweis haben erst *J. Herzig* und *F. Faltis* geführt.

Ferner haben wir zu erwähnen, dass *I. J. Rinkes*¹⁾ schon 1917 den β -Acetyl-acrylsäure-methylester nicht nur aus dem Methylbixin, sondern auch aus Bixin selbst isoliert hat. Die Stellung des veresterten Carboxyls in unserer Formel ist demnach nicht mehr willkürlich, sondern richtig angegeben.

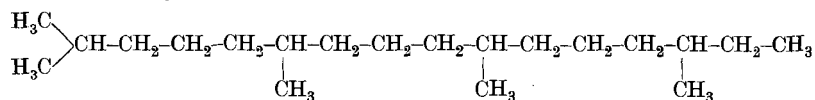
1) Chem. Weekblad **14**, 888 (1917).

3) A. **431**, 40 (1923).

2) *C. Etti*, B. **11**, 868 (1878).

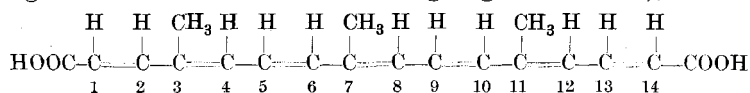
4) R. **30**, 1 (1911).

Es ist zu erwarten, dass man durch Abbau des Hydnororbixins zum Phytan $C_{20}H_{42}$

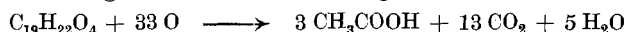


gelangen wird, dessen Konstitution aus der schönen Untersuchung von *F. G. Fischer*¹⁾ erhellt.

Den Abbau mit Permanganat haben wir auch auf das α -Crocetin übertragen. Die von uns in Betracht gezogene Formel²⁾,



die *P. Karrer* und *H. Salomon*³⁾ nach der anschliessenden Revision ihrer Analysenresultate ebenfalls als naheliegend, aber noch unbewiesen⁴⁾ bezeichnen, verlangt nach der Gleichung



einen Sauerstoffverbrauch von 33 O-Atomen für eine Molekel Farbstoff. Als Oxydationszahl fanden wir 33,7 und 33,6.

Durch Destillation liessen sich aus der mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösung 2,95 Mole Essigsäure (ber. 3,00) erhalten, die wie im Falle des Bixins als Natriumsalz isoliert und identifiziert wurde.

Die Isolierung von 3 Molen Essigsäure aus α -Crocetin spricht für das Vorliegen von 3 Methylgruppen und stützt unsere Auffassung, dass im Safranfarbstoff ein niederes Homologes des Norbixins vorliegt.

Experimenteller Teil⁵⁾.

Oxydationszahl ungesättigter Carbonsäuren.

Durch Einwirkung von alkalischem Permanganat werden Crotonsäure und Sorbinsäure schon in der Kälte sehr leicht angegriffen. Nach 30 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad ist der Sauerstoffverbrauch etwas grösser als der theoretisch erwartete, auch wenn man unter Kühlung die wässrige Lösung der Säure (150 cm³) mit dem alkalischen Permanganat (50 cm³ einer Lösung, die 12,7 g KMnO_4 + 34 g Na_2CO_3 im Liter enthält) versetzt und vor dem Erwärmen noch 30 Min. bei etwa 15^o stehen lässt. Der geringe Mehrverbrauch an Oxydationsmittel beruht nicht auf einer Zerstörung von Essigsäure, sondern auf der

¹⁾ A. 464, 69 (1928).

²⁾ Diskussion (*R. K.*) zu einem Vortrag in der Zürcher Chem. Ges. 2. Mai 1928. *Richard Kuhn, Alfred Winterstein und Willy Wiegand, Helv. 11, 716 (1928).*

³⁾ *Helv. 11, 711 (1928).*

⁴⁾ Vgl. auch *P. Karrer, A. Helfenstein und Rose Widmer, Helv. 11, 1204 (1928). (Red.)*

⁵⁾ Ausführlicher beschrieben in der Diplomarbeit von *L. Karlovitz, E. T. H. Zürich, November 1928.*

Bildung gewisser Reaktionszwischenprodukte, die über diese Stufe hinaus oxydiert werden. Man erhält, wie wir gefunden haben, besser stimmende Zahlen, wenn man die Oxydation mit saurem Permanganat (50 cm³ einer Lösung, die 12,7 g KMnO₄ + 40 g H₃PO₄ im Liter enthält) auf dem Wasserbade beginnt, erkalten lässt und nach Zusatz von 50 cm³ 2-n. Sodalösung in etwa 30 Minuten bei 90° beendet.

Säure	Einwage (g)	Einwirkungs-dauer	0,4-n. KMnO ₄ verbraucht (cm ³)	Oxydations- zahl	
				ber.	gef.
Crotonsäure CH ₃ -CH=CH-COOH	0,1013	30 Min. alkalisch bei 90°	30,69	5,00	5,21
„	0,1018	30 Min. alkalisch ¹⁾ bei 90°	30,41	5,00	5,14
„	0,1025	30 Min. sauer und 30 Min. alkalisch bei 90°	29,21	5,00	4,91
Sorbinsäure CH ₃ -(CH=CH) ₂ -COOH	0,0668	30 Min. alkalisch bei 90°	31,42	10,00	10,55
„	0,0669	30 Min. sauer und 30 Min. alkalisch bei 90°	29,10	10,00	9,75

Oxydationszahl des Bixins.

Das angewandte Bixin war aus Äthylacetat umkrystallisiert, scharf getrocknet und schmolz bei 198° (korr. Berl-block).

Zur Bestimmung der Oxydationszahl lösen wir etwa 0,05 g Bixin in 20 cm³ 0,1-n. NaOH + 30 cm³ Wasser in der Wärme. Nach Zugabe von weiteren 100 cm³ Wasser lassen wir auf etwa 15° erkalten und setzen 50 cm³ 0,4-n. alkalische Kaliumpermanganat-lösung (12,7 g KMnO₄ + 34 g Na₂CO₃ auf einen Liter) zu. Das Reaktionsgemisch lassen wir zunächst unter Kühlung mit Leitungswasser 30 Minuten stehen und erhitzen dann noch 15–30 Minuten auf dem Wasserbade, um die Oxydation zu beenden. Beginnt man die Oxydation bei Wasserbadtemperatur, so wird der Sauerstoffverbrauch etwas höher gefunden und die Resultate stimmen nicht scharf überein. Wir fanden so z. B. Oxydationszahlen, die 4 und 5% zu hoch waren.

Zur Titration wird mit 40 cm³ 30-proz. Schwefelsäure angesäuert, mit einem Überschuss (25 cm³) 0,4-n. Oxalsäure entfärbt und die überschüssige Oxalsäure mit 0,4-n. Kaliumpermanganat²⁾ zurücktitriert.

¹⁾ Unter stärkerer Kühlung mit Kaliumpermanganat versetzt.

²⁾ Die Kaliumpermanganat-lösung enthält 4% Phosphorsäure.

Zu jedem Versuch wird eine Kontrolle ohne Bixin ausgeführt, die, in gleicher Weise titriert, den Anfangstiter der Permanganat-lösung ergibt.

0,0520 g Bixin verbrauchten 29,47 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (10 Min.)
 0,0521 g Bixin verbrauchten 29,59 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (30 Min.)
 0,0518 g Bixin verbrauchten 30,28 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (120 Min.)

O-Atome pro Mol Bixin: Ber. 45,0

Gef. 44,7, 44,8, 46,1.

Bei jeder Analyse ist die Oxydationsdauer auf dem Wasserbad in Minuten angegeben. Man erkennt, dass die Oxydation sehr rasch verläuft. Der Endwert ist praktisch schon nach 10 Minuten erreicht. Erhitzt man länger, so nimmt der Sauerstoffverbrauch nur noch äusserst langsam zu.

In verd. Phosphorsäure fein suspendiertes Bixin wird von Permanganat langsamer angegriffen. Nach 60 Minuten (1) bzw. 150 Minuten (2) langem Erhitzen fanden wir:

0,0508 g Bixin verbrauchten 27,04 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (1)

0,0500 g Bixin verbrauchten 27,61 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (2)

O-Atome pro Mol Bixin: Ber. 45,0

Gef. 42,0, 43,6

Bestimmung der Essigsäure durch Titration.

a) Nach direkter Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zu diesem Zweck werden etwa 0,25 g Bixin in 25 cm³ warmer 0,1-n. Natronlauge gelöst und nach Abkühlen auf 0° mit 175 cm³ 0,4-n. alkalischer, eisgekühlter Kaliumpermanganat-lösung versetzt. Nach einstündigem Stehen wird aus dem Eis genommen und über Nacht bei etwa 15° aufbewahrt, wobei ein dicker Niederschlag von Braunstein ausfällt und die Permanganatfarbe verschwindet. Um die Oxydation zu beenden, erhitzt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird mit 20 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) angesäuert und der noch vorhandene Braunstein mit einigen Tropfen Perhydrol zerstört. Um die Hauptmenge des Kohlendioxydes zu vertreiben, erwärmt man unter Rückfluss 1 Stunde auf etwa 60°. Dann wird der Kolben mit einem *Göckel*-aufsatz versehen und unter Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft mässig erwärmt. Schliesslich wird die Essigsäure nach dem Verfahren der Farbenfabriken¹⁾ abdestilliert, wobei hinter der Vorlage noch eine mit wenig Wasser beschickte Waschflasche vorhanden ist. Bei 5-maliger Zugabe von je 50 cm³ Wasser in den Destillierkolben werden insgesamt 430 cm³ überdestilliert. Den gesammelten Inhalt beider Vorlagen titriert man mit 0,1-n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator.

0,2515 g Bixin lieferten Essigsäure entspr. 25,32 cm³ 0,1-n. NaOH

0,2513 g Bixin lieferten Essigsäure entspr. 25,30 cm³ 0,1-n. NaOH

Mole CH₃COOH aus 1 Mol Bixin: Ber. 4,00

Gef. 3,97, 3,97

¹⁾ W. Fresenius und L. Grünhut, Z. anal. Ch. 47, 597 (1908).

b) Nach Kaliumpermanganat-oxydation mit vorangegangener Ozonisierung.

0,1539 g Bixin wurden in 100 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 5 Stunden Ozon durchgeleitet. Die farblose klare Lösung oxydierten wir in der Kälte mit 25 cm³ 0,4-n. alkalischer Permanganatlösung, die unter Abscheidung von Braunstein bald verbraucht waren. Nach 20 Min. gaben wir nochmals 25 cm³ derselben Permanganatlösung hinzu und schüttelten eine Stunde lang auf der Maschine. Es wurde vom Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt, um die wässrige Schicht, die noch überschüssiges Permanganat enthielt, mit 10 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) anzusäuern und mit etwas Perhydrol zu entfärben. Die nach obiger Vorschrift abdestillierte Essigsäure verbrauchte 14,0 cm³ 0,1-n. Natronlauge. Das entspricht 3,6 Molen Essigsäure aus 1 Mol Bixin.

0,3782 g Bixin wurden nach dem Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstofflösung mit 100 cm³ alkalischer Permanganatlösung 17 Stunden geschüttelt und zuletzt 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die wie in den anderen Versuchen abdestillierte Essigsäure lieferte nach dem Neutralisieren und Verdampfen 0,305 g wasserfreies, rohes Natriumacetat statt berechnet 0,315 g.

Nachweis der Essigsäure.

Die neutralisierten Essigsäuredestillate der vorangehenden Versuche wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand in 96-proz. heissem Alkohol (5 cm³ auf 0,2 g) aufgenommen. Aus dem heißen Alkohol schied sich beim Erkalten das Natriumacetat in klaren, farblosen Nadeln ab. Nach 4-stündigem Stehen wurde abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,2515 g Bixin lieferten 0,155 g Natriumacetat entspr. 2,97 Molen Essigsäure

0,2513 g Bixin lieferten 0,153 g Natriumacetat entspr. 2,93 Molen Essigsäure

Der Schmelzpunkt der isolierten Salze lag bei 347—348,5° (korr. *Berl.-block*). Für reines Natriumacetat fanden wir 347,5—348,5°. Die Mischschmelzpunkte lagen bei 347—348°.

10,798 mg Subst. gaben 9,469 mg Na₂SO₄

7,946 mg Subst. gaben 6,926 mg Na₂SO₄

CH₃COONa Ber. Na 28,05%

Gef. „ 28,39; 28,22%

Oxydationszahl des α-Croceins und Bestimmung der Essigsäure.

Der Farbstoff war aus *Gardenia grandiflora* L. nach der in unserer VI. Mitteilung¹⁾ angegebenen Vorschrift gewonnen, aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und über Kaliumhydroxyd im Vakuum getrocknet worden. Er schmolz bei 283° (korr. *Berl.-block*).

¹⁾ Helv. II, 716 (1928).

0,0580 g α -Crocecin verbrauchten 31,07 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (Oxydationsdauer 60 Min. in der Kälte, 150 Min. auf dem Wasserbad).

0,0566 g α -Crocecin verbrauchten 30,30 cm³ 0,4-n. KMnO₄ (Oxydationsdauer 30 Min. in der Kälte, 90 Min. auf dem Wasserbad).

O-Atome auf ein Mol α -Crocecin: Ber. 33,0
Gef. 33,7, 33,6

0,2874 g α -Crocecin wurden nach der für das Bixin gegebenen Vorschrift mit alkalischem Permanganat oxydiert (Einwirkungsdauer 17 Stunden in der Kälte, 6½ Stunden auf dem Wasserbade) und die entstandene Essigsäure abdestilliert. Zur Neutralisation waren 26,94 cm³ 0,1-n. Natronlauge erforderlich.

Mole CH₃COOH aus 1 Mol α -Crocecin: Ber. 3,00 Gef. 2,95

Die Aufarbeitung der Natriumacetatlösung erfolgte in gleicher Weise wie beim Bixin.

Menge des isolierten, rohen, wasserfreien Natriumacetates:

Ber. 0,2251 g Gef. 0,2075 g

Menge des umkrystallisierten, wasserfreien Natriumacetates (Smp. und Mischsmp. 346,5^o korr. *Berl*-block):

0,1651 g entsprechend 2,22 Molen Essigsäure (ber. auf das eingewogene α -Crocecin).

9,590 mg Subst. gaben 8,250 mg Na₂SO₄

CH₃COONa Ber. Na 28,05%

Gef. „ 27,86%

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

Über Derivate des 2-Methyl-anthrachinons und des Anthraflavons

(III. Mitteilung über Anthracenderivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Emil Merz.

(29. XI. 28.)

Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, die Kenntnisse über Derivate des 2-Methyl-anthrachinons²⁾ zu erweitern und deren Überführbarkeit in substituierte Anthraflavone zu prüfen.

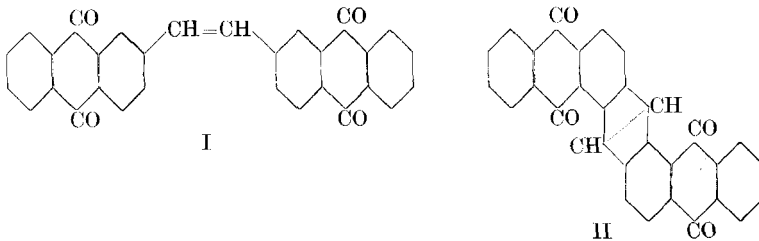
Unter Anthraflavon versteht man das symmetrische Di-anthrachinonyl-äthylen oder Di-phtaloyl-stilben (Formel I). Es wurde im Jahre 1905 von M. H. Isler (*B. A. S. F.*) entdeckt³⁾, als er auf 2-Methylanthrachinon oder 2-Dichlormethyl-anthrachinon alko-

¹⁾ Frühere Mitteilungen *Helv.* **8**, 155 (1925); **10**, 938 (1927).

²⁾ Wichtigste neuere Arbeiten: *Ullmann* und *Klingenberg*, *B.* **46**, 712 (1913); *Diss. Klingenberg*, Berlin 1912; *R. Eder* und Mitarbeiter, *Helv.* **5**, 3 (1922); **6**, 419, 966 (1923); **7**, 341 (1924); **8**, 126, 140 (1925); **9**, 51, 676, 679 (1926); *A. Locher* und *H. E. Fierz*, *Helv.* **10**, 642 (1927); *Diss. Locher*, E. T. H. Zürich 1925. Ältere Lit. *Beilstein*, IV. Aufl. **7**, 809.

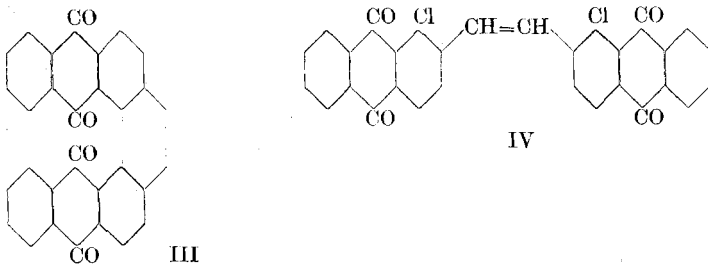
³⁾ *D. R. P.* 199 751, *Frdl.* **9**, 794.

holische Kalilauge in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Salpeter oder Bleioxyd wirken liess. Die ursprünglich angenommene Formel eines Di-phthaloyl-anthracens (Formel II) musste 1913 zugunsten der Formel I aufgegeben werden¹⁾, da durch Oxydation kein Di-phthaloyl-anthrachinon, sondern nur Anthrachinon-2-carbonsäure erhalten wurde. Auch wurden weitere Darstellungsmethoden gefunden, welche für eine Äthylenstruktur sprachen. So kochten *Hepp* und seine Höchster Mitarbeiter 2-Dibrommethyl-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzol und erhielten glatt Anthraflavon²⁾. Eine weitere Methode fanden sie anlehnend an eine Arbeit von *Finkelstein*³⁾ durch Einwirkung von Natriumjodid in Aceton; falls hierbei Körper mit zwei Halogenatomen am gleichen Kohlenstoffatom verwendet werden, entsteht in der Regel unter Abspaltung von Jod ein Äthylenderivat, im vorliegenden Fall aus Dibrommethyl-anthrachinon das Anthraflavon. *Ullmann* und *Klingenberg* kamen noch auf einem weiteren Wege zum Ziel; sie erhitzten 2-Dibrommethyl-anthrachinon in Diäthylanilin rasch zum Kochen und erhielten auch auf diesem Wege reines Anthraflavon. Damit war die Struktur des letzteren als Dianthrachinonyl-äthylen gesichert.



Die Äthylenbrücke ist wohl auch die Ursache der verhältnismässig geringen Lichtechtheit. Diese wurde zwar in der ersten Patentschrift als gut bezeichnet, doch schon von *R. Bohn* als schlecht erkannt, obwohl durch Mischen mit Indanthrenblau ein echtes und schönes Küpengrün erhalten wird.

Kurz darauf wurden auch substituierte Anthraflavone dargestellt. *Hepp*, *Uhlenhuth* und *Römer* erhielten das 1,1'-Dichlor-anthraflavon (IV) nach der Natriumjodid-methode. Dieselbe Darstellungsmethode benutzt das D. R. P. 260 662 (*Höchst*)⁴⁾ zur Gewinnung des 1,1'-Dibrom-anthraflavons und des Di-phthaloyl-phenanthrens (Formel III), letzteres ausgehend vom Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-di-anthrachinonyl.



Scholl und *Tritsch*⁵⁾ gelang die Darstellung eines 3,4,3',4'-Di-benzo-anthraflavons aus 2-Methyl-3,4-benzanthrachinon mittels Alkalischmelze in Gegenwart von Alkohol

¹⁾ *E. Hepp*, *R. Uhlenhuth* und *F. Römer*, *B.* **46**, 709 (1913).

²⁾ Vergl. *D. R. P.* 267 546 (*Höchst*), *Frld.* **11**, 709.

³⁾ *B.* **43**, 528 (1910); *D. R. P.* 230 172 (*Knoll & Co.*), *Frld.* **10**, 1163.

⁴⁾ *Frld.* **9**, 709.

⁵⁾ *M.* **32**, 997 (1911).

und Kaliumacetat. Mittels der Kupfermethode konnten noch β -Halogenprodukte gewonnen werden, da die β -ständigen Halogen-atome weniger reaktionsfähig sind, nämlich das 3,3'-Dichlor-anthraflavon¹⁾ und ein 6,6'- bzw. 7,7'-Dichlor-anthraflavon²⁾.

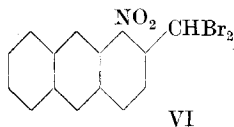
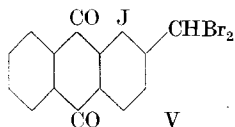
1. Über 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon, 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon und Versuche zur Darstellung stickstoffhaltiger Anthraflavone.

Im Anschluss an die bekannten Halogen-anthraflavone wäre auch das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon zur Synthese von *nitrierten*³⁾ Anthraflavonen von Interesse gewesen, die in Form von weiteren Umwandlungsprodukten (Amino- und Benzoylamino-verbindungen) Beachtung verdienen.

Versucht man Anthraflavon direkt zu nitrieren, so erhält man unter milden Bedingungen keine Einwirkung, bei stärkerer Behandlung Aufspaltung zu Anthrachinon-carbonsäure. Diese Beobachtung wurde schon von *Ullmann* und *Klingenberg* gemacht, welche allerdings auf eine direkte Oxydation hinielen und daher chromsäure-haltige Salpetersäure verwendeten. Doch gaben auch unsere Versuche mit festem Salpeter und konzentrierter Schwefelsäure, welche mehr den in der Anthrachinon-gruppe üblichen Nitrierungsbedingungen entsprechen, dasselbe Ergebnis.

Weiterhin versuchten wir über das 1,1'-Dichlor-anthraflavon⁴⁾ (Formel IV) mittels Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver im Einschmelzrohr⁵⁾, mit p-Toluolsulfamid⁶⁾ in hochsiedenden Lösungsmitteln in Gegenwart von Kupferacetat und Natriumacetat, sowie mit kochendem p-Toluidin direkt zu Aminen oder substituierten Aminen der Anthraflavonreihe zu gelangen. Im ersten Falle (mit Ammoniak) trat Verharzung ein, in den beiden letzteren Fällen fand keine Reaktion statt.

Da Jod-derivate meist reaktionsfähiger sind als Chlor-derivate, wurde die Synthese des noch unbekanntes 1,1-Dijod-anthraflavons (analog Formel IV mit Jod anstatt Chlor) versucht. Aus 1-Jod-2-methyl-anthrachinon⁷⁾ stellten wir durch Bromierung das noch unbekanntes 1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel V)⁸⁾ dar und kochten



es 24 Stunden mit Natriumjodid in Aceton. Hierbei trat aber keine nennenswerte Reaktion ein, woraus hervorgeht, dass die ortho-ständigen Jodatome, wohl infolge ihrer grösseren Raumerfüllung, einen stärker behindernden Einfluss auf die Anthraflavon-bildung ausüben als die Chloratome. Auch beim Kochen in Diäthyl-anilin findet keine Reaktion statt, und die an sich wirksame Kupfer-methode kommt hier nicht in Betracht, da durch Mitreagieren der Jodatome Di-phtaloyl-phenanthren (Formel III) entstehen müsste.

1) *F. Ullmann* und *J. Ch. Dasgupta*, B. **47**, 560 (1914).

2) D. R. P. 267 546, Frdl. **11**, 709.

3) Über die Annahme eines — anscheinend wenig beständigen — Dinitro-anthraflavons bei der Umwandlung des 1-Nitro-2-brommethyl-anthrachinons in hochsiedenden Lösungsmitteln vergl. *A. Locher* und *H. E. Fierz*, Helv. **10**, 662 (1927).

4) *Hepp*, *Uhlenhuth* und *Römer*, B. **46**, 711 (1913).

5) Vergl. *Ullmann* und *Binzer*, B. **49**, 747 (1916).

6) *Ullmann* und *Fodor*, A. **380**, 317 (1911).

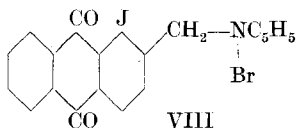
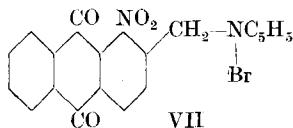
7) *R. Scholl*, B. **40**, 1696 (1907).

8) Daneben entsteht 1-Jod-2-monobrommethyl-anthrachinon, das sich durch seine wasserlösliche Pyridinverbindung vom Dibrom-derivat abtrennen lässt (vergl. weiter unten).

Da also die nachträgliche Einführung von Stickstoff in fertiges Anthraflavon bzw. seine Derivate nicht gelang, gingen weitere Versuche von bereits nitriertem Ausgangsmaterial, dem 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel VI) aus, doch trat dieses weder mit Naturkupfer C in Nitrobenzol noch mit Natriumjodid-Aceton in Reaktion. Es reagierte auch nicht wesentlich, abgesehen von geringer Verschmierung, mit Natriumäthylat in Alkohol¹⁾, während es mit methylalkoholischer Kalilauge weitgehend verharzte. Mit siedendem Diäthyl-anilin kam wohl eine Reaktion zustande, denn Spuren eines in organischen Lösungsmitteln wie auch in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen, aber violett verküpbaren Körpers liessen sich isolieren; die Hauptmenge wurde jedoch anscheinend unter Reduktion verharzt, wobei das Diäthyl-anilin zu einem dem Äthylviolett²⁾ ähnlichen Triphenylmethan-farbstoff oxydiert wurde.

Das Verhalten des 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinons (VI) gegen Pyridin verdient dagegen eine Besprechung. Erwärmt man nämlich rohes Nitro-dibrommethyl-anthrachinon mit Pyridin, so erhält man zum Teil eine wasserlösliche Pyridinium-Verbindung der Zusammensetzung $C_{15}H_8O_4NBr$, C_5H_5N , die sich aber von dem im Rohprodukt fast immer vorhandenen Monobrom-derivat ableitet, da reinstes Nitro-dibrommethyl-anthrachinon die Reaktion nicht gibt. Dafür entsteht die wasserlösliche Verbindung quantitativ beim Behandeln von 1-Nitro-2-monobrommethyl-anthrachinon mit Pyridin. Sie hat ohne Zweifel die Struktur eines Pyridiniumbromids der Formel VII und gehört damit in eine Körperklasse, welche in der Anthrachinon-reihe noch nicht dargestellt zu sein scheint.

Wie zu erwarten, ist das Brom in diesem (1-Nitro-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid als Ion durch andere Reste ersetzbar. Durch Einwirkung von entsprechenden Salzen auf seine wässrige Lösung wurden das Jodid, Rhodanid, Nitrat, Chlorat, Cyanid, Ferrocyanid und Pikrat als schön krystallisierte Niederschläge erhalten. Am schwersten löslich ist das Pikrat. Weitere Umsetzungen sollen noch geprüft werden.



Die Pyridin-reaktion wurde auch beim rohen Bromierungsprodukt des 1-Jod-2-methyl-anthrachinons festgestellt und wird auch hier durch Beimengung von Monobrom-derivat ermöglicht (Formel VIII). In andern Fällen, bei den rohen Bromierungsprodukten aus 4-Chlor-, 4-Brom-, 1,4-Dichlor-, 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon wurde keine Reaktion mit Pyridin festgestellt. Dies beruht offenbar auf der glatteren Bromierung zur Dibrommethylstufe, welche ja die Reaktion nicht zeigt. Die bei milderer Bromierung zu erwartenden Monobrommethyl-derivate werden wahrscheinlich auch hier die Pyridin-reaktion geben.

¹⁾ Vergl. *Kliegl* und *Haas*, B. **44**, 1209 (1911).

²⁾ *G. Schultz*, Farbstofftabellen, No. 516 (VI. Auflage).

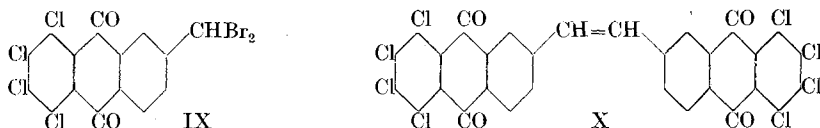
Für die vorliegende Arbeit hat diese Reaktion das Interesse, dass sie eine Trennung roher Bromierungsgemische ermöglicht. Wenn man z. B. ein Gemisch von Mono- und Dibrommethyl-derivat des Nitro-methyl-anthrachinons mit warmem Pyridin und anschliessend mit Wasser behandelt, so bleibt reines 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon zurück. Eine Trennung durch Umkrystallisieren ist dagegen sehr umständlich.

Das bromfreie 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon reagiert nicht mit Benzaldehyd¹⁾ oder p-Nitroso-dimethylanilin²⁾; überhaupt scheint es, dass die orthoständige Nitrogruppe auf die Methyl- bzw. Dibrommethyl-gruppe keinen reaktionsfördernden (wie bei o- oder p-Nitrotoluol), sondern eher einen störenden Einfluss hat.

2. Über 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon und Octochlor-anthraflavon.

Mit Rücksicht auf den störenden Einfluss der Nitrogruppe gingen wir zu einem stickstoff-freien Produkt über, zu dem 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon, von welchem ein Anthraflavon bisher nicht beschrieben ist.

Das Tetrachlor-methyl-anthrachinon wurde nach *P. Ruggli* und *E. Brunner*³⁾ aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und Toluol dargestellt; die Kondensation liefert bekanntlich nur mässige Ausbeuten, doch verläuft die Bromierung zu Tetrachlor-dibrommethyl-anthrachinon (Formel IX) glatt.



Letztere Verbindung wird von Natriumjodid in Aceton auch bei 24-stündigem Erwärmen nicht angegriffen, was offenbar auf ihre grosse Schwerlöslichkeit zurückzuführen ist. Dagegen gelang es, durch Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol die beiden Bromatome der Seitenkette zu eliminieren und das 5,6,7,8,5',6',7',8'-Octochlor-anthraflavon (Formel X) in einer Ausbeute von 53% darzustellen. Es ist noch schwerer löslich als das gewöhnliche Anthraflavon.

Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaktion keine Abspaltung α -ständiger Chloratome stattfindet, welche zu Derivaten des Dianthrachinonyls und damit zu sehr hochmolekularen Körpern führen müsste. Dass eine solche Reaktion — wenigstens bei dem isolierten Hauptprodukt der Reaktion — nicht eingetreten ist, geht aus dem intakten Chlorgehalt und dem Ausbleiben der für Di-anthrachinonyle charakteristischen Helianthron-reaktion hervor. Das Octochlor-anthraflavon ist

¹⁾ Vergl. *Pfeiffer* und *Sergiewskaja*, B. **44**, 1107 (1911).

²⁾ Vergl. *Reich* und *Lenz*, Helv. **3**, 144 (1922).

³⁾ Helv. **8**, 161, 164 (1925); vergl. auch das frühere franz. Patent 520 542 von *Meister, Lucius* und *Brüning*, C. **1921**, IV. 804.

sehr schwer reduzierbar, es liess sich aber durch Kochen mit alkalischem Hydrosulfit NF verküpen. Baumwolle wird gelb mit schwach grünlichem Stich angefärbt.

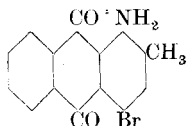
Ersetzt man bei der beschriebenen Anthraflavon-reaktion das Tetrachlor-dibrom-methyl-anthrachinon durch seine 1-Nitro-Verbindung, so bleibt beim Erwärmen mit Kupfer und Nitrobenzol trotz erfolgter Lösung die Reaktion aus, indem sich die Nitrogruppe wieder als störend erweist.

Ein Versuch, das Tetrachlor-dibrommethyl-anthrachinon mit Dimethyl-anilin und Zinkchlorid zu einem Analogon des Leuko-malachitgrüns zu kondensieren¹⁾, ergab nur harzige Produkte, was im vorliegenden Fall wohl auf das Mitreagieren α -ständiger Chloratome zurückzuführen ist.

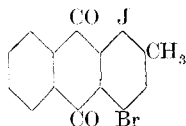
3. Über 4-Brom- und 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon.

Ein weiteres Ziel war, ein in der 4-Stellung halogeniertes Anthraflavon zu finden. G. Heller²⁾ kondensierte die drei isomeren Bromtoluole mit Phtalsäure-anhydrid zu Brom-toluyl-o-benzoensäuren, mit welchen er den Anthrachinon-Ringschluss durchführte; er fand aber das unerwartete Resultat, dass alle drei Bromtoluole ein und dasselbe Produkt, nämlich 3-Brom-2-methyl-anthrachinon (Schmelzpunkt 219 bis 220°) lieferten.

Da das gesuchte 4-Brom-2-methyl-anthrachinon demnach aus m-Brom-toluol nicht gewonnen werden kann, wählten wir einen andern Weg. Nitriert man 2-Methyl-anthrachinon unter bestimmten Bedingungen³⁾, so erhält man nach der Reinigungsmethode von H.E. Fierz⁴⁾ leicht ein gutes 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon. Dieses wird mit Natriumsulfid zum entsprechenden Amin reduziert⁵⁾; wenn man darauf bei Zimmertemperatur in Eisessig bromiert, so erhält man das rote 1-Amino-4-brom-2-methyl-anthrachinon der Formel XI⁶⁾.



XI



XII

Wird dieses mit Nitrosyl-schwefelsäure diazotiert, so lässt sich die entstehende, in Wasser und verdünnter Schwefelsäure nur mässig lösliche und daher leicht isolierbare Diazoverbindung mit wässrigem Kaliumjodid zu einem Diazojodid umsetzen, das nach einigem Stehen unter Stickstoffentwicklung in die kern-jodierte Verbindung, das bräunlichgelbe 1-Jod-4-brom-2-methyl-anthrachinon übergeht (Formel XII).

¹⁾ Vergl. die Ergebnisse von Ullmann und Klingenberg beim gewöhnlichen Dibrom-methyl-anthrachinon.

²⁾ B. **45**, 792 (1912).

³⁾ A. Locher und H. E. Fierz, Helv. **10**, 642 (1927); frühere Arbeiten: H. Römer und W. Link, B. **16**, 697 (1883); R. Eder, C. Widmer und R. Büttler, Helv. **7**, 347 (1924).

⁴⁾ D. R. P. 399 741; Frdl. **14**, 895.

⁵⁾ Römer und Link, B. **16**, 698 (1883); R. Scholl, B. **40**, 1696 (1907).

⁶⁾ Locher und Fierz, Helv. **10**, 650 (1927).

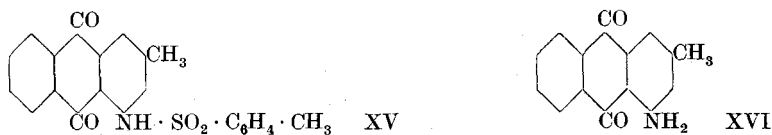
Analog erhält man durch Verrühren der Diazoverbindung mit wässrigem Kaliumrhodanid ein rotes Diazo-rhodanid, das sich beim Stehen unter Stickstoffabspaltung in die kern-substituierte Verbindung, das olivgrüne 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid umwandelt (Formel XIII), woraus hervorgeht, dass bei dieser Reaktion auch das 4-ständige Bromatom ausgetauscht worden ist.



Verkocht man aber das 1-Diazo-2-methyl-4-brom-anthrachinon einige Stunden mit grossen Mengen Alkohol mit oder ohne Cupro-oxyd, so wird die 1-ständige Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält in befriedigender Ausbeute das gesuchte 4-Brom-2-methyl-anthrachinon (Formel XIV), Schmelzpunkt 199—200°.

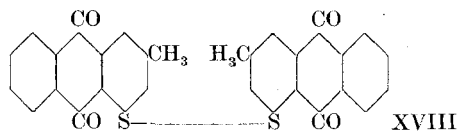
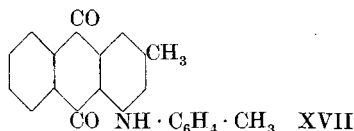
Zwei Substituenten erster Ordnung stehen hier in m-Stellung, wobei das Halogen in der reaktionsfähigen α -Stellung vorhanden ist und doch nicht in der eventuell störenden Orthostellung zur Methylgruppe; die Stellung ist eindeutig, obwohl die „direkte“ Synthese als Konstitutionsbeweis nicht herangezogen werden kann. Von dem von *G. Heller* gefundenen 3-Brom-2-methyl-anthrachinon unterscheidet sich das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon ausser dem Schmelzpunkt auch durch die Fähigkeit, sein Bromatom gegen den p-Toluidorest auszutauschen.

Zum Studium der Umsatzfähigkeit wurden folgende Reaktionen ausgeführt: Um das 4-Amino-derivat zu erhalten, wurde das Brommethyl-anthrachinon (XIV) mit p-Toluolsulfamid in Amylalkohol gekocht, wodurch das 4-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XV) als schön krystallisierende Substanz erhalten wurde. Durch Erhitzen dieses Produkts mit konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Eis wurde der Toluolsulfo-rest abgespalten und das gesuchte 4-Amino-2-methyl-anthrachinon (Formel XVI) gewonnen, das in braunroten Nadelchen krystallisiert. Durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf die Bromverbindung mit oder ohne Katalysator ist es nicht erhältlich.



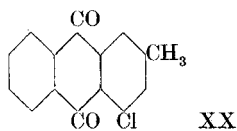
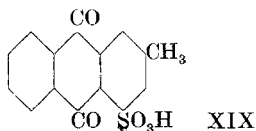
Durch längeres Kochen von 4-Brom-2-methyl-anthrachinon mit p-Toluidin erhielten wir weiterhin das in violetten Blättchen krystalli-

sierende 4-Toluido-2-methyl-anthrachinon (Formel XVII). Mit Anilin entstehen dagegen nur harzige Produkte.



Das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon liess sich weiterhin unter Benutzung einer von *Ullmann* und *Bincer*¹⁾ in einem ähnlichen Falle zuerst angewandten Methode über mehrere Zwischenstufen in die analoge Chlorverbindung überführen: Durch Kochen des Brom-methyl-anthrachinons mit alkoholischer Natriumsulfid-lösung wurde zunächst das entsprechende 4-Mercaptan als violette Lösung dargestellt. Eine Isolierung des reinen Mercaptans ist infolge seiner leichten Oxydierbarkeit nicht gut möglich. Durch Einleiten von Luft bei Wasserbad-Temperatur erhält man infolge Oxydation der Mercaptan-gruppe das 2,2'-Dimethyl-di-anthrachinonyl-4,4'-disulfid der Formel XVIII.

Wir oxydierten dann dieses Disulfid mit konz. Salpetersäure zu 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure (Formel XIX). Diese lässt sich aus der wässrigen Lösung leicht mit Kaliumchlorid als Kaliumsalz abscheiden, welches aus Wasser in prächtigen schwach gelben Nadeln krystallisiert. Auch das Barium- und Bleisalz eignen sich zur Isolierung der Säure.



Infolge der leichten Substituierbarkeit der Sulfogruppen in der Anthrachinonreihe liess sich aus der Sulfosäure durch Behandlung mit naszierendem Chlor in reiner Form das gelbe 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XX) gewinnen.

Ein Versuch, mit naszierendem Brom (Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure) nach dem D. R. P. 205195 von *Bayer & Co.*²⁾ wieder zum Ausgangsmaterial (4-Brom-2-methyl-anthrachinon) zurückzukommen, ergab keine Einwirkung. Wir machten den analogen Versuch auch mit der bekannten 1-Sulfosäure des 2-Methyl-anthrachinons, doch fand auch da kein Ersatz der Sulfogruppe durch Brom statt, leicht dagegen durch Chlor. Die Methylgruppe scheint also den Ersatz der Sulfogruppe durch Brom, nicht aber durch Chlor zu erschweren.

Der Ersatz des Broms im 4-Brom-2-methyl-anthrachinon durch eine Oxygruppe gelang bis jetzt nicht in befriedigender Weise, weder durch saures Verkochen der Diazoverbindung aus 4-Amino-2-methyl-

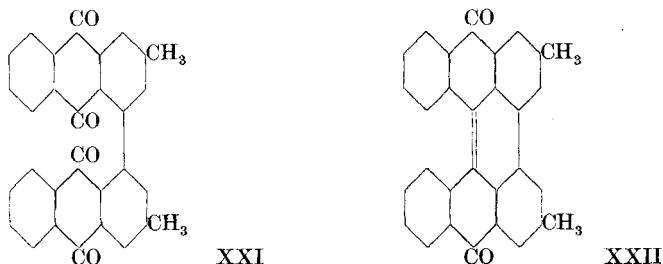
¹⁾ B. 49, 747 (1916).

²⁾ Frdl. 9, 673.

anthrachinon¹⁾ noch durch Kochen des 4-Brom-2-methyl-anthrachinons mit alkoholischem Kaliumhydroxyd²⁾ oder durch Erhitzen mit Borsäure-Schwefelsäure³⁾; es waren nur Spuren eines mit violetter Farbe in Alkali löslichen Körpers zu isolieren.

Aus 4-Amino-2-methyl-anthrachinon war über die Diazoverbindung das Rhodanid nur in schlechter Ausbeute erhältlich.

Nach diesen Versuchen war die Synthese eines neuen Dimethyl-dianthrachinonyls naheliegend. Zur Synthese von Dianthrachinonylen gibt es mehrere Verfahren: Einwirkung von Kupferpulver auf Anthrachinon-diazosulfate bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid⁴⁾, Verkochen von Anthrachinon-diazosulfaten bei Gegenwart von Cuprochlorid⁵⁾, Einwirkung von Kupferpulver auf in Nitrobenzol gelöste Halogen-anthrachinone⁶⁾ oder Anthrachinon-disulfide⁷⁾. Wir kochten das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzol und gewannen so das 2,2'-Dimethyl-4,4'-dianthrachinonyl der Formel XXI. Die Struktur der Verbindung geht aus ihrer Halogenfreiheit und dem hohen Schmelzpunkt hervor, während die Analyse hier nur wenig aussagt. Doch liegt ein weiterer Strukturbeweis im Gelingen der Helianthronreaktion vor. Löst man nämlich die Substanz in konz. Schwefelsäure, so lässt sie sich mit Naturkupfer C (über das primär zu erwartende Halb-anthron als Zwischenstufe) zu einem Dimethyl-helianthron der Formel XXII reduzieren bzw. kondensieren.



Dieses Dimethyl-helianthron, das man auch als 3,3'-Dimethyl-meso-benzdianthron bezeichnen kann, löst sich in konz. Schwefelsäure mit der für Helianthron charakteristischen tiefgrünen Farbe und krystallisiert aus seiner stark fluoreszierenden Chloroformlösung in prächtigen orangefarbenen Nadeln, was insofern auffallend ist, als das nicht methylierte meso-Benzdianthron in stahlblauen Nadeln krystallisiert.

Um weiterhin zu einem Anthraflavonderivat zu gelangen, bromierten wir zunächst das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon in Nitro-

¹⁾ Vergl. *Böttger und Petersen*, A. **166**, 151 (1873); *Römer*, B. **16**, 369 (1883).

²⁾ Vergl. *Decker und Laube*, B. **39**, 112 (1906).

³⁾ Vergl. *Ullmann*, B. **52**, 2110 (1919); D. R. P. 203 083 (*Bayer & Co.*), Frdl. **9**, 681.

⁴⁾ D. R. P. 184 495; Frdl. **9**, 794.

⁵⁾ D. R. P. 215 006; Frdl. **9**, 795.

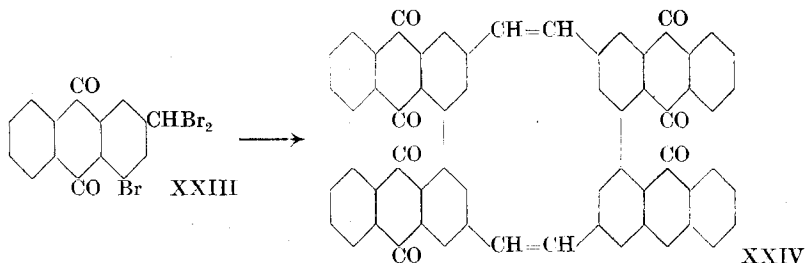
⁶⁾ *R. Scholl und J. Mansfeld*, B. **43**, 1734 (1910).

⁷⁾ D. R. P. 360 419, Frdl. **14**, 852.

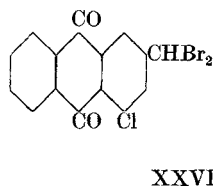
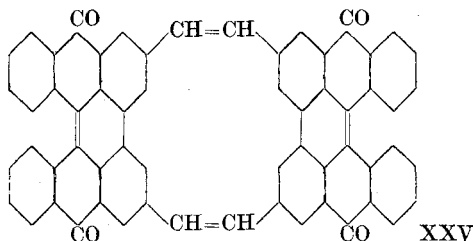
benzol; das so erhaltene 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXIII) krystallisiert aus Amylalkohol in prächtigen Blättchen oder Nadelchen.

Einen geeigneten Weg zur Darstellung eines 4,4'-Dibrom-anthraflavons erwarteten wir nun im Umsatz mit Natriumjodid-Aceton zu finden, da hierbei nur das aliphatische Halogen in Reaktion treten kann und nicht das im Kern gebundene. Doch der Versuch zeigte, dass die Bromverbindung wohl infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Aceton kaum reagierte; entsprechend wurde Jod nur in Spuren freigemacht. Leider ist hier kein wirksamer Ersatz des Acetons durch höher siedende Lösungsmittel möglich. Am nächstliegenden wäre das ähnliche Acetophenon oder das Cyclo-hexanon, die beide einen höheren Siedepunkt und damit in der Regel ein besseres Lösungsvermögen, wenigstens für organische Substanzen, haben. Doch geht aus der Literatur¹⁾ hervor, dass die Löslichkeit des Natriumjodids z. B. in Methyl-äthyl-keton geringer ist als in Aceton und mit zunehmender Temperatur stark abnimmt. Letzteres konnten wir ebenso feststellen an 5- bis 10-proz. Lösungen von Natriumjodid in Cyclohexanon, Acetophenon, Acetylaceton und Acetonyl-aceton. Der Vorteil des höher siedenden Lösungsmittels ist somit nur ein geringer, weil bei Temperatursteigerung, wohl infolge der Zerlegung von Solvaten, das Natriumjodid wieder ausfällt und damit der Reaktion entzogen wird. So blieb als einzige Methode die Anwendung von Kupferpulver mit Nitrobenzol als Lösungsmittel. Das nach dieser Darstellungsweise gewonnene Anthraflavon (Formel XXIV) zeigte aber nur einen ganz untergeordneten Gehalt von Halogen und war durch Auskochen mit Nitrobenzol und Pyridin ganz halogenfrei zu erhalten. Demnach hat nicht nur die Dibrommethyl-gruppe, sondern auch das Kern-halogen reagiert, und die entstehende Substanz muss zugleich der Gruppe der Anthraflavone wie auch der des Di-anthrachinonyls angehören.

Die Struktur wird durch folgende Tatsachen bestätigt: Die Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure ist rot, typisch für Anthraflavone; ferner gibt es in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver eine tiefgrüne Färbung, die Helianthron-reaktion, welche ein Kennzeichen der α,α' -Dianthra-chinonyl-bindung ist. (Übergang in Formel XXV).



¹⁾ Vergl. *Wadsworth und Dawson, Soc. 1926, 2784.*



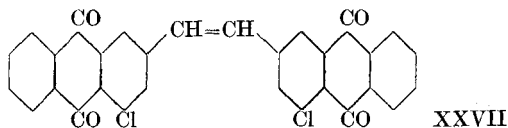
Als Struktur des vorliegenden Anthraflavons werden wir daher wohl Formel XXIV mit Dianthrachinonyl-bindung annehmen müssen; doch ist auch eine höher polymere Struktur durch Reaktion mehrerer Molekeln miteinander möglich, da das Molekulargewicht in Anbetracht der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden konnte.

Der Farbstoff wird durch alkalisches Hydrosulfit schon bei 40 bis 50° glatt verküpt. Er färbt Baumwolle in bräunlichgelben Tönen an, egalisiert aber schlecht.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, dass man mit der Kupfermethode aus 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon ein halogenfreies kompliziertes Anthraflavon erhält; im Gegensatz hierzu liess sich ein 4,4'-Dichlor-anthraflavon ohne Schwierigkeit, d. h. ohne Verlust des Kern-Halogens darstellen.

Das aus der 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure dargestellte 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XX) wurde in üblicher Weise in Nitrobenzol bromiert und so das 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXVI) in schönen gelblichen Nadelchen erhalten. Durch kurzes Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol liess sich daraus das gelbe 4,4'-Dichlor-anthraflavon der Formel XXVII darstellen. Es zeigt in konz. Schwefelsäure die für Anthraflavone charakteristische kirschrote Lösungsfarbe, während das 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon sich darin mit gelber Farbe löst.

Das 4,4'-Dichlor-anthraflavon ist mit alkalischem Hydrosulfit ziemlich leicht verküpt; Baumwolle wird aus der weinroten Küpe grünstichig gelb angefärbt.

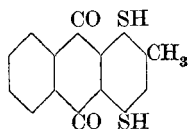


4. Über 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon.

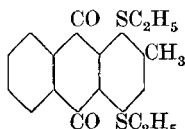
Wie oben erwähnt, konnten wir durch Diazotieren des 1-Amino-2-methyl-4-brom-anthrachinons (Formel XI) und Umsetzung mit Kaliumrhodanid ein halogenfreies Di-rhodanid (XIII) erhalten, ähnlich wie *L. Gattermann*¹⁾ aus 1-Amino-4-chlor-anthrachinon das 1,4-Di-

¹⁾ A. 393, 166 (1912).

rhodanid erhielt. Behandelt man dieses 2-Methyl-1,4-dirhodanid mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man das Kaliumsalz des noch unbekanntenen 2-Methyl-1,4-di-mercaptans (2-Methyl-dithio-chinizarins, Formel XXVIII) als blaugrüne Lösung. Dieses Produkt reagiert leicht mit Halogen-alkylen unter Bildung von Thio-äthern.



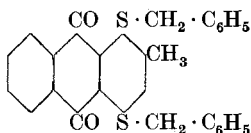
XXVIII



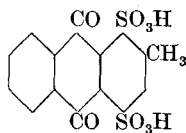
XXIX

So erhielten wir mit Äthylbromid den 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dithioäthyl-äther (Formel XXIX) und mit Benzylchlorid den 2-Methyl-anthrachinon-dithiobenzyl-äther (Formel XXX).

Um die beiden Rhodangruppen im Dirhodanid (XIII) durch Sulfo-
gruppen oder Chlor zu ersetzen, hätten wir die schon erwähnte Methode von *Ullmann* und *Bincer* anwenden können. Doch zogen wir es vor, einen etwas kürzeren Weg einzuschlagen und oxydierten die Rhodangruppen mit konz. Salpetersäure direkt zu Sulfo-
gruppen. Dieser etwas ungewöhnliche Weg zur Bildung von Sulfo-
gruppen gelang sehr gut und führte zu der durch direkte Sulfonierung nicht erhältlichen 2-Methyl-anthrachinon-1,4-disulfosäure (Formel XXXI). Die in Wasser sehr leicht lösliche Säure lässt sich als Kalium- oder Bariumsalz gut abscheiden.

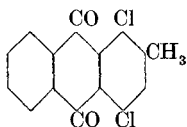


XXX

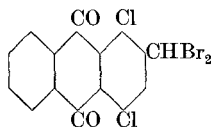


XXXI

Das weiterhin gesuchte 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXII) gewannen wir durch Einwirkung von nascerendem Chlor auf diese Disulfosäure; das Produkt entsteht auf diesem Wege in guter Ausbeute und verhältnismässig grosser Reinheit. Die Seitenkettenbromierung in Nitrobenzol führte zum 1,4-Dichlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXXIII).



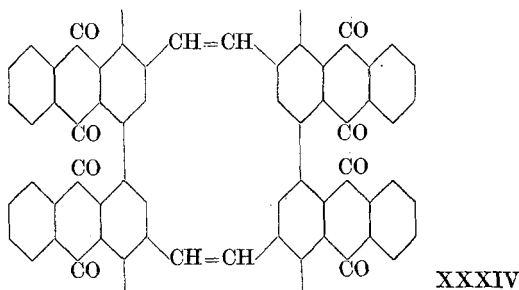
XXXII



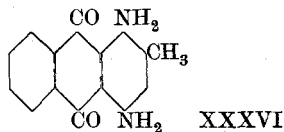
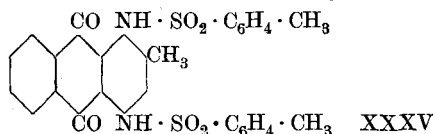
XXXIII

Ein Tetrachlor-anthraflavon ist daraus nicht zu erhalten. Trotz mehr als 24-stündigem Kochen mit Natriumjodid-lösung findet keine nennenswerte Reaktion statt. Mit Kupferpulver in Nitrobenzol tritt natürlich ein Umsatz ein, doch resultiert ein offenbar hochmolekulares, dunkelfarbiges, unreines und daher nicht analysiertes Produkt, welches sich in keinem Lösungsmittel (kochendem Phenol, Nitrobenzol, Anthracen

usw.) löst. Die Dianthrachinonyl-bindung liess sich allerdings mittels der Helianthron-reaktion nachweisen. Als Formel käme etwa eine polymere Struktur XXXIV oder eine ähnliche in Betracht.



Durch Einwirkung von p-Toluol-sulfamid auf 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon wurde noch das 1,4-Di-p-toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXV) als orangegelber Körper dargestellt. Durch Verseifen desselben mit konz. Schwefelsäure kamen wir zu dem bereits von *Locher* und *Fierz* aus 1-Amino-2-methyl-4-brom-anthrachinon dargestellten 1,4-Diamino-2-methyl-anthrachinon der Formel XXXVI.



Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, welche die für diese Arbeit erforderlichen Ausgangsmaterialien freundlichst zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil.

1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel V).

10 g 1-Jod-2-methyl-anthrachinon, dargestellt aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon¹⁾, wurden in 50 cm³ Nitrobenzol gelöst und unter Rückfluss während 6 Stunden mit einer Lösung von 4 cm³ = 5 Atomen Brom in 10 cm³ Nitrobenzol bei 160—170° versetzt. Darauf wurde die Masse noch 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, worauf die Bromwasserstoff-Entwicklung allmählich aufhörte. Nach dem Erkalten wurde die Substanz mit dem doppelten Volumen Alkohol und Äther gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Das Rohprodukt, welches noch Monobromderivat enthält (vergl. folgendes Präparat), schmolz bei 201° und wurde mit einer Ausbeute von 22% der Theorie erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielten wir die reine Substanz in schönen, grüngelben Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

0,2178 g Subst. gaben 0,2631 g Halogensilber
 $C_{15}H_7O_2Br_2J$ Ber. Halogen 56,72 Gef. 56,70%

¹⁾ Vergl. *Scholl*, B. 40, 1696 (1907).

Das 1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Alkohol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in Essigester, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff; löslich in Amylalkohol, Toluol, Xylol, Ligroin, Eisessig, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich.

Pyridin-Anlagerungsprodukt aus 1-Jod-2-monobrommethyl-anthrachinon.
(1-Jod-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid (Formel VIII).

Das rohe 1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon, welches immer noch teilweise Monobromderivat enthält, wird mit der 10-fachen Menge Pyridin aufgeköcht, wobei sich das Monobromderivat in Form seiner Pyridiniumverbindung abscheidet und das Dibromid in Lösung bleibt. Das Anlagerungsprodukt kann heiss abfiltriert oder besser nach dem Erkalten der Masse mit Wasser heiss ausgezogen werden.

Zur Analyse wurde es mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Es krystallisiert in schönen gelblichen Nadelchen.

0,1868 g Subst. gaben 0,1574 g Halogensilber
 $C_{20}H_{12}O_2NBrJ$ Ber. Halogen 40,96 Gef. 41,23%

Das (1-Jod-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Nitroderivat (vergl. die folgenden Präparate). Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Salpetersäure das Nitrat, durch Kaliumjodid das Jodid, durch Kaliumrhodanid das Rhodanid, durch Natriumchlorat das Chlorat und durch Pikrinsäure das Pikrat abgeschieden. Alle krystallisieren in prächtigen Nadeln und sind, ausser dem stark gelb gefärbten Pikrat, farblos.

Aufklärung der Reaktion von Pyridin mit rohem¹⁾ 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon (enthält Dibrommethyl- und Monobrommethyl-derivat).

3 g feingepulvertes „Dibromid“ wurden in 30 cm³ Pyridin von 72° eingetragen. Unter Umrühren löste sich die Substanz vollständig, wobei die Temperatur auf 67° fiel. Nach dem Lösen trübte sich das Pyridin, und im Verlauf von ¼—½ Minute setzte eine reichliche Krystallisation ein. Um zu wissen, ob es sich um wieder auskrystallisiertes Dibromid handelte, wurde die Masse nochmals auf 72° erwärmt, doch löste sich der Niederschlag nun nicht wieder auf, sondern die Krystallisation wurde im Gegenteil beschleunigt und wesentlich vermehrt. Nach dem Erkalten und etwa ¾-stündigem Stehen wurde das feine, von größeren Krystallen durchsetzte Produkt abgesogen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 1,5 g.

Diese 1,5 g wurden nun zweimal mit je 50 cm³ Wasser siedend ausgezogen, und es konnte mit Pikrinsäure eine kräftige Fällung erzeugt werden. Bei einem dritten Auszug konnte mit Pikrinsäure nur noch eine minime Trübung konstatiert werden.

¹⁾ Das umkrystallisierte Produkt ist, wie die Analyse ergab, reines Nitro-dibromid.

Der im Wasser unlösliche Rest wurde nun auf dem Wasserbad getrocknet und wog 1,1 g. Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge konnte kein Pyridin wahrgenommen werden. Der Schmelzpunkt war 246—248°, entspricht also reinem Nitro-dibrommethyl-anthrachinon.

Wenn nun das Dibromid die Ursache der Reaktion wäre, so sollte durch eine erneute Behandlung mit Pyridin das wasserlösliche Produkt in weiterer Menge erzeugt werden können.

Die 1,1 g konnten in 10 cm³ Pyridin bei 75° glatt gelöst werden. Doch wurde weder durch Abkühlen auf 60°, noch durch kräftiges Kochen eine Fällung erhalten. Das reine Dibrommethylderivat gibt also die Reaktion nicht. In der Tat gab das aus dem Pyridin krystallisierende hellgelbe Produkt (0,3 g vom Schmelzpunkt 247—248°) beim Kochen mit Wasser und Filtrieren keine Fällung des Filtrates mit Pikrinsäurelösung.

Weitere Versuche zeigten, dass besonders schlecht, d. h. ungenügend lang bromierte Partien eine reiche Ausbeute an wasserlöslichem Pyridinprodukt lieferten. Dies liess vermuten, dass Monobromid die Ursache der Bildung des neuen Produktes sein könnte. Und es erwies sich, dass nach *Locher* und *Fierz* dargestelltes 1-Nitro-2-monobrommethyl-anthrachinon vollständig in dieselbe wasserlösliche Pyridinverbindung überführbar ist. Damit war bewiesen, dass das in Pyridin schwerlösliche und in Wasser lösliche Pyridinprodukt aus Monobromid stammte, welches dem rohen Dibromid beigemischt ist.

Pyridin-anlagerungsprodukt aus 1-Nitro-2-monobrommethyl-anthrachinon (1-Nitro-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid (Formel VII).

1 Teil fein gepulvertes rohes 1-Nitro-2-monobrom-methyl-anthrachinon wurde in 10 Teile siedendes Pyridin eingetragen und mit diesem noch einen Augenblick gekocht. Nachdem fast alles gelöst war, fiel schon in der Siedehitze das kanariens- bis braun-gelbe Additionsprodukt aus. Nach dem Erkalten der Masse wurde scharf abgesogen und das Pyridiniumderivat mit wenig Wasser kochend ausgezogen, was in 2—3 Malen vollständig geschehen ist. Die orange-braune Lösung wurde auf dem Wasserbad etwa eine Stunde mit Tierkohle behandelt und zum Krystallisieren über Nacht stehen gelassen. Das in schönen Nadelchen auskrystallisierte Produkt wurde abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser war das Pyridinium-Derivat analysenrein. Schmelzpunkt 262—269° (Zersetzung).

0,1742 g Subst. gaben 0,0776 g AgBr

C₂₀H₁₃O₄N₂Br Ber. Br. 18,82 Gef. 18,95%

Geht man anstatt von reinem Monobromid von rohen Gemischen von Monobromid und Dibromid aus, so kann man die beschriebene Methode zu einer Trennung der beiden Substanzen benutzen, wobei das

Dibromid als solches, das Monobromid in Form seines Pyridin-derivates erhalten wird.

Das (1-Nitro-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid ist in Wasser nicht besonders leicht löslich und krystallisiert daraus nur langsam aus. In Alkohol, Äther, Aceton, Amylalkohol ist es unlöslich; in Eisessig ist es mässig löslich. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich; nach Zugabe von Wasser tritt keine Fällung ein. In konz. Salzsäure ist es in der Hitze löslich und durch Wasser nicht fällbar. Natronlauge macht aus ihm Pyridin frei und verschmiert es zu einer schwarzen Masse. Ammoniak gibt dieselbe Reaktion erst beim Kochen, Silbernitrat gibt mit der wässrigen Lösung eine Fällung von Silberbromid.

Das Brom ist im Pyridinium-bromid sehr leicht ersetzbar durch andere Anionen. Es lässt sich aus der wässrigen Lösung mit Salpetersäure das Nitrat, mit Natriumchlorat das Chlorat, mit Kaliumjodid das besonders schön in langen Nadeln krystallisierende Jodid, mit Kaliumrhodanid das farblose Rhodanid und mit Pikrinsäure das schwerlösliche gelbe Pikrat gewinnen. Kaliumcyanid hat denselben Effekt wie Alkali; hingegen erzeugt Merkuricyanid das farblose Cyanid, Kaliumferrocyanid das weisse Ferrocyanid und Kaliumferricyanid das gelbliche Ferricyanid.

5,6,7,8,5',6',7',8'-Oktochlor-anthraflavon (Formel X).

5 g 5,6,7,8-Tetrachlor-2-dibrommethyl-anthrachinon wurden mit 1,5 g Naturkupfer C in 25 cm³ Nitrobenzol während 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der Lösung schied sich das Produkt zum grossen Teil schon in der Siedehitze aus. Noch warm wurde die Masse in eine Schale gebracht und zum Krystallisieren über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde scharf abgesogen und zur Entfernung des stark anhaftenden Nitrobenzols zuerst mit Benzin und dann mit Alkohol gewaschen. Um das Produkt von Kupfer zu befreien, wurde es mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure behandelt, darauf wieder abgesogen, mit verdünntem Ammoniak gewaschen und getrocknet. Das Oktochlor-anthraflavon erhält man so als mehr oder weniger braun-gelbes Pulver, das zum Schluss noch mit Nitrobenzol ausgekocht wird. Die Substanz ist dann ein rein gelbes Pulver und schmilzt erst oberhalb 300°.

0,0565 g Subst. gaben 0,0891 g AgCl
 $C_{30}H_8O_4Cl_8$ Ber. Cl 39,62 Gef. 39,01%

Das Oktochlor-anthraflavon ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, auch in Amylalkohol, Tetrachlor-äthan, Anisol und Pyridin. In Spuren löslich ist es in siedendem Anilin, Chinolin, Nitrobenzol (mit etwas grüner Fluorescenz). Aus diesem Grunde ist es recht schwer zu reinigen. In konz. Schwefelsäure ist es schwer löslich mit schwach gelber

Farbe. Mit Naturkupfer C in Schwefelsäure erhält man keine Helianthron-Reaktion (keine Grünfärbung); demnach ist keine Dianthrachinonyl-Bindung vorhanden. — Die warm bereitete Hydrosulfit-Küpe ist tief blaurot.

4-Brom-2-methyl-anthrachinon (Formel XIV).

100 g rohes, feingepulvertes 1-Amino-4-brom-2-methyl-anthrachinon¹⁾ wurden in einem Dreihalskolben unter kräftigem Rühren in 200 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, wobei je nach der Geschwindigkeit des Eintragens eine Erwärmung von 25—40° eintrat. Allfällig entstehende Bromwasserstoff-Dämpfe, von bisweilen vorhandenem bromwasserstoffsäurem Salz der Base herrührend, wurden durch einen der seitlichen Ansätze abgesaugt. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung wurde unter weiterem Rühren in dünnem Strahl eine ca. 30° warme Lösung von 25 g Natriumnitrit in 200 cm³ konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Die Temperatur soll nie 40° übersteigen. Nach ca. ½ bis 1 Minute war die noch warme Masse fertig diazotiert, was sich durch Eintropfen einer Probe der konzentriert-schwefelsauren Lösung in Wasser erkennen liess. Die Diazoverbindung fällt dann als gelbes Diazoniumsulfat aus. Ist aber noch Amin als Sulfat vorhanden, so wird dieses in Wasser sofort hydrolysiert und ist als solches an seiner roten Farbe leicht erkenntlich.

Zur Entazotierung wurde die schwefelsaure Diazolösung nach dem Erkalten portionsweise unter Umrühren in 4 Liter Alkohol eingetragen, wobei das Diazosulfat als gelblich-weisser Niederschlag ausfällt und die Suspension verkocht, was in ½—1 Stunde geschehen ist. Ein Zusatz von Cupro-oxypaste beschleunigte die Verkochung etwas, ist aber nicht notwendig. Der Alkohol wurde dann mit Dampf abgeblasen. Das ausgeschiedene gelbbraune 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurde von der nun verdünnten Schwefelsäure abfiltriert, mit Wasser, 10-proz. Soda-lösung und wieder mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Um es von geringen Verunreinigungen zu befreien, extrahierten wir es mit Vorteil im Soxhlet-Apparat mit Chloroform, worin es löslich ist. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhielten wir 73 g eines hellgelbbraunen Produktes. Die Ausbeute beträgt 77% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt mehrmals aus Eisessig und Amylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 199—200°.

0,3792 g Subst. gaben 0,2368 g AgBr
 $C_{15}H_9O_2Br$ Ber. Br 26,57 Gef. 26,58%

Das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon ist nicht oder nur in Spuren löslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol; wenig löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzin, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen; mässig löslich in Toluol, Xylol, Ligroin, Eisessig, Essigsäure-anhydrid; sehr gut löslich in der Hitze in

¹⁾ Locher und Fierz, *Helv.* **10**, 642 (1927).

Amylalkohol, Tetrachloräthan und Pyridin und spielend löslich in der Kälte in Anisol, Nitrobenzol und Chinolin. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. In besonders schönen Nadeln krystallisiert es aus Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Pyridin und Ligroin.

4-p-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XV).

4 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden mit 6 g p-Toluol-sulfamid, 4 g wasserfreiem Natriumacetat und einer Spur Kupferacetat in 50 cm³ Amylalkohol 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde die noch heisse Masse in eine Schale gegossen und über Nacht stehen gelassen. Der nun krystallinische Kuchen wurde scharf abgesaugt, das braune Produkt mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spuren Amylalkohol gekocht und heiss abfiltriert, oder zur Entfernung des Amylalkohols und des überschüssigen Toluolsulfamids nach dem Absaugen direkt mit Alkohol und endlich mit heissem Wasser gewaschen, um das Produkt von den beigegebenen Acetaten zu befreien. Die Ausbeute betrug 4,6 g = 88% der Theorie. — Das überschüssige p-Toluolsulfamid wurde wieder zurückgewonnen und nach Behandlung mit Tierkohle in reiner Form erhalten.

Das rohe 4-p-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon hatte einen Schmelzpunkt von 228—229°. Zur Analyse wurde es mehrere Male aus siedendem Amylalkohol umkrystallisiert, worin es sich im Verhältnis 1 : 30 löst. Das reine Produkt besteht aus braunen glänzenden Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 232—233°.

0,1991 g Subst. gaben 0,1179 g BaSO₄
C₂₂H₁₇O₄NS Ber. S 3,18 Gef. 3,13%

4-Amino-2-methyl-anthrachinon (Formel XVI).

2,8 g 4-p-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon wurden mit 25 cm³ konz. Schwefelsäure während 45 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Masse wurde nach dem Erkalten auf 250 g Eis unter gutem Rühren aufgegossen und nach dem Schmelzen des Eises abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, bis keine Säure mehr nachzuweisen war, und auf dem Wasserbad getrocknet.

Die Ausbeute an ziegelrotem Rohprodukt vom Schmelzpunkt 188° beträgt 1,7 g = 100% der Theorie. Zur Analyse wurde das Amino-methyl-anthrachinon mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert und in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 193° erhalten.

0,1262 g Subst. gaben 6,75 cm³ N₂ (19°, 738 mm)
C₁₅H₁₁O₂N Ber. N 5,91 Gef. 6,07%

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, Benzin und Tetrachlor-kohlenstoff, löslich mit oranger Farbe in Alkohol, Äther, Aceton, Essig-ester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit zitronengelber Farbe aufgenommen. Die Küpe ist orangerot.

4-p-Toluido-2-methyl-anthrachinon (Formel XVII).

6 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon werden mit 2,4 g wasserfreiem Kaliumacetat in 30 g p-Toluidin während 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die heisse Masse wird in eine Schale gegossen und nach Erkalten die zerkleinerte harte Schmelze zur Entfernung des überschüssigen p-Toluidins mehrmals mit 10-proz. Salzsäure ausgekocht und filtriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an braunviolettem Rohprodukt betrug 6,6 g = 100% der Theorie.

Das 4-p-Toluido-2-methyl-anthrachinon wurde zur Analyse wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, woraus es in schönen metallglänzenden violettschwarzen Blättchen vom Schmelzpunkt 174—175° erhalten wird.

0,2187 g Subst. gaben 8,255 cm³ N₂ (21°, 743 mm)

C₂₂H₁₇O₂N Ber. N 4,28 Gef. 4,33%

Das 4-p-Toluido-2-methyl-anthrachinon ist wenig oder fast nicht löslich in Alkohol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; löslich mit violettroter Farbe in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit olivgrüner Farbe.

2-Methyl-anthrachinon-4-mercaptan.

6 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden mit 17 g krystallisiertem Natriumsulfid in 100 cm³ 80-proz. Alkohol während 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde mit 300 cm³ warmem Wasser versetzt, nochmals aufgeköcht und filtriert. Es resultiert so die tief violettrote Lösung des Natriumsalzes des 2-Methyl-anthrachinon-4-mercaptans. Der Niederschlag (nicht umgesetzte Substanz) wurde nochmals mit 17 g Natriumsulfid in 100 cm³ 80-proz. Alkohol während 5 Stunden gekocht, mit 300 cm³ Wasser versetzt, filtriert und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die Lösung wurde sofort weiter verarbeitet.

2,2'-Dimethyl-di-anthrachinonyl-4,4'-disulfid (Formel XVIII).

Man leitet in die alkalische Mercaptanlösung auf dem Wasserbad während mehrerer Stunden Luft ein, bis keine weitere Fällung von Disulfid mehr eintritt, d. h. bis die Lösung nur noch ganz schwach violettrot gefärbt ist. Das abgeschiedene Disulfid wird heiss abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,1 g = 60% der Theorie, wobei zu berücksichtigen ist, dass das Ausgangsmaterial Rohprodukt war. Das Disulfid stellt ein olivgelbes Pulver dar.

Da die Konstitution dieses Disulfides infolge der Darstellungsweise gesichert ist und die Reinigung infolge seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit auch in hochsiedenden Lösungsmitteln erschwert ist, wurde auf die Darstellung eines Analysenpräparates verzichtet und die Substanz gleich weiter zur Sulfosäure oxydiert.

2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosaures Kalium (Formel XIX).

8,5 g rohes, feingepulvertes 2,2'-Dimethyl-di-anthrachinonyl-4-4'-disulfid wurden portionsweise in 85 cm³ schwach kochende konz. Salpetersäure eingetragen. Nach jedem Eintragen erfolgte kräftige Oxydation unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen. Nachdem alles Disulfid hinzugefügt war, wurde nochmals kräftig aufgekocht zur Beendigung der Oxydation und die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Nach Verdampfen der gesamten Salpetersäure wurde das Produkt gepulvert, in heissem Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Da die Lösung orangebraun gefärbt war, wurden einige Tropfen einer Natriumchloratlösung hinzugefügt, worauf sich sofort eine kleine Menge einer harzigen Masse abschied, von welcher abfiltriert wurde. Zur Isolierung des Kaliumsalzes wurde die heisse Lösung der Säure mit gesättigter Kaliumchloridlösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Um die ziemlich feine Fällung grobkristallin werden zu lassen, wurde jeweils noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten und vollständigem Auskristallisieren des gelben Kaliumsalzes wurde abgesogen und durch Waschen mit Alkohol und Äther und nachheriges kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad getrocknet.

Zur Analyse wurde das Kaliumsalz mehrfach aus Wasser umkristallisiert und wie oben getrocknet. Es kristallisiert in schwachgelben Nadeln.

0,2471 g Subst. gaben 0,0635 g K₂SO₄
 C₁₅H₉O₅SK Ber. K 11,50 Gef. 11,53%

Die freie 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure erhielt man in der üblichen Weise über das Bariumsalz, indem die mit Tierkohle gereinigte Oxydationslösung mit Bariumchlorid gefällt, das ausfallende Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und von dem gebildeten Bariumsulfat abfiltriert wurde. Das Filtrat dampfte man auf dem Wasserbad ziemlich stark ein und versetzte die nun konz. wässrige Lösung der Sulfosäure mit konz. Salzsäure, worauf ein nahezu farbloser Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde zur Analyse noch mehrmals aus heisser, fast konz. Salzsäure umkristallisiert und auf dem Wasserbad zur Konstanz getrocknet.

Die 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure kristallisiert aus konz. Salzsäure mit 2 Molen Krystallwasser in schönen, schwach gelben Nadelchen.

0,4184 g Subst. verbrauchten 12,3 cm³ 0,1-n. Natronlauge
 C₁₅H₁₀O₅S, 2 H₂O Ber. 12,37 cm³

Durch Eindampfen der Titrationslösung wurde noch das in kaltem Wasser gut lösliche Natriumsalz gewonnen. Schwerlöslich in der Kälte und löslich in der Hitze sind ausser dem Kaliumsalz das Blei- und das Bariumsalz.

4-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XX).

5 g rohes Disulfid (aus 2-Methyl-anthrachinon-4-mercaptan) wurden, wie schon oben angegeben, mit 50 cm³ konz. Salpetersäure zur Sulfosäure oxydiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die pulverisierte Masse wurde in 200 cm³ heissem Wasser aufgenommen. Die Sulfosäure ging dabei in Lösung und wurde von harzigen Oxydationsprodukten abfiltriert. Ist die Lösung noch stark gelb, so ist es von Vorteil, sie noch mit Tierkohle zu behandeln. Die nur noch hellgelbe Lösung der Sulfosäure wurde mit 30 cm³ konz. Salzsäure versetzt und unter Kochen und kräftigem Rühren während einer Stunde eine verdünnte Lösung von 7,5 g Natriumchlorat langsam zugetropft. Nachdem alles beigefügt war, kochte man zweckmässig noch 1/2 bis 1 Stunde unter Rühren weiter. Das schöne, hellgelbe Chlorierungsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 184—186°. Die Ausbeute betrug ca. 35%, berechnet auf rohes Disulfid. Fast quantitativ wird die Ausbeute, wenn man von fertigem Kaliumsalz der Sulfosäure ausgeht.

Zur Analyse wurde das 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Es hatte dann den Schmelzpunkt 186 bis 188°. Das Rohprodukt war demnach schon ziemlich rein.

0,0471 g Subst. gaben 0,0261 g AgCl
 $C_{15}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 13,81 Gef. 13,71%

Das 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Petroläther und Benzin und mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Von konz. Schwefelsäure wird es mit intensiv zitronengelber Farbe aufgenommen. Die Küpe ist orangerot gefärbt.

3,3'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (Formel XXI).

18 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden mit 7,2 g Naturkupfer C in 60 cm³ Nitrobenzol während 3 Stunden unter Rühren am Rückflusskühler gekocht. Das Rühren ist notwendig, da sonst trotz der durch das Kochen bedingten Bewegung das Kupfer am Boden des Gefässes zusammenbackt und so bedeutend schlechtere Ausbeuten gibt. Nach dem Erkalten versetzte man die Masse mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Benzol und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab. Darauf wurde mit Benzol bis zum farblosen Ablauf und darauf mit Alkohol und Wasser gewaschen. Die braune Paste wurde dann zur Entfernung des überschüssigen Kupfers längere Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (1:9) behandelt. War nach wiederholtem Behandeln kein Kupfer mehr wahrzunehmen, so wurde filtriert, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Das Rohprodukt ist ein braunes

Pulver. Je nach der Qualität des Ausgangsmateriales schwankte die Ausbeute zwischen 50—70% der Theorie. Die Substanz ist bromfrei. Zur Analyse wurde sie aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt 354—355°.

4,258 mg Subst. gaben 12,70 mg CO₂ und 1,547 mg H₂O

C₃₀H₁₈O₄ Ber. C 81,42 H 4,10%
Gef. „ 81,37 „ 4,06%

Das Dimethyl-dianthrachinonyl ist unlöslich in Äther, Aceton, Methyl-, Äthyl- und Amyl-alkohol, Essigester, Petroläther, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Trichloräthylen, Eisessig; wenig löslich in Toluol, Xylol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure-anhydrid; mässig löslich in Pyridin, Anisol, Chlorbenzol, Brombenzol; gut löslich in der Hitze in Anilin, Dimethylanilin, Nitrobenzol und Chinolin; in der Kälte gut löslich in Tetrachloräthan. Am besten krystallisiert es aus Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

3,3'-Dimethyl-helianthron (3,3'-Dimethyl-meso-benzdianthron)
(Formel XXII).

2 g 3,3'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl wurden in 60 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und auf 60° erwärmt. Nach Abfallen der Temperatur auf 55° wurden 2 g Naturkupfer C eingetragen, worauf die gelb-orange Farbe der Lösung sofort in eine tiefgrüne umschlug. Nach 20 Minuten kräftigen Rührens bei 45—50° wurde erkalten gelassen. Das überschüssige Kupfer wurde auf einer Glassinternutsche abgesaugt und die tiefgrüne, konzentriert-schwefelsaure Lösung auf 300 g Eis gegossen, worauf das Helianthron in hellbraunen Flocken ausfiel. Nach Absaugen, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser wurde es auf Ton getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

Das aus Chloroform in prächtigen orange bis orangebraunen Nadeln krystallisierende Helianthron schmilzt bei 300° noch nicht.

4,736 mg Subst. gaben 15,229 mg CO₂ und 1,874 mg H₂O

C₃₀H₁₈O₂ Ber. C 87,78 H 4,42%
Gef. „ 87,72 „ 4,41%

Das Dimethyl-helianthron ist unlöslich in Äther, Aceton, Essigester, Petroläther, Benzin, Ligroin; wenig löslich in siedendem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid; mässig löslich in Amylalkohol, Tetrachloräthan, Chlor- und Brombenzol; gut löslich in der Hitze in Anilin, Dimethylanilin und Pyridin und gut löslich in der Kälte in Anisol, Nitrobenzol und Chinolin. Die Lösungsfarbe ist stark gelb; ausser Anilin, Dimethylanilin und Chinolin zeigen alle Lösungen stark grüne Fluorescenz.

In konz. Schwefelsäure wird das Helianthron mit der typisch grünen Farbe aufgenommen.

4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXIII).

10 g reines 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und auf 150—160° erwärmt. Durch den mit Schliiff versehenen Kühler liess man innert 6—7 Stunden ein Gemisch von 4,5 cm³ Brom (= 5 Atome) in 15 cm³ Nitrobenzol tropfen. Dann erhitze man noch weitere 2 Stunden auf dieselbe Temperatur, worauf die Bromwasserstoffentwicklung beendigt war. Über Nacht war das Ganze zu einem Krystallkuchen erstarrt und wurde abgesaugt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen auf dem Wasserbad stellte das Produkt ein hellbraunes, krystallinisches Pulver dar. Eine weniger reine zweite Fraktion konnte aus der Nitrobenzol-mutterlauge durch Versetzen mit dem doppelten Volumen Alkohol gewonnen werden.

Die Ausbeute betrug 12,2 g = 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 210—211°, wohingegen das Ausgangsmaterial bei 197—198° schmolz.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Amylalkohol wurde das Produkt in grüngelben Blättchen vom Schmelzpunkt 214—215° erhalten.

0,2258 g Subst. gaben 0,2762 g AgBr
C₁₅H₇O₂Br₃ Ber. Br 52,28 Gef. 52,06%

Das 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzin; wenig löslich in siedendem Essigester, Benzol, Ligroin; mässig löslich in siedendem Aceton, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; gut löslich in siedendem Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Amylalkohol, Anisol, Nitrobenzol und spielend löslich in der Kälte in Pyridin, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin. — Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

Einwirkung von Naturkupfer C auf 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon
(4,4'-Di-anthraflavon) (Formel XXIV).

2 g 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst und mit 1,7 g Naturkupfer C während 3 Stunden gelinde am Rückfluss gekocht. Den Fortgang der Reaktion erkennt man am allmählichen Verschwinden der glänzenden Kupferfitterchen. Die Masse wurde noch heiss in eine Schale gegossen, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Benzol und Äther gewaschen. Zur Entfernung des überschüssigen Kupfers wurde das Produkt wiederholt auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure behandelt und darauf nacheinander mit Wasser, verdünntem Ammoniak, Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,5 g = 52% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt noch mehrfach mit siedendem Pyridin ausgekocht. Man erhielt so ein bräunlich gelbes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 300° lag.

4,376 mg Subst. gaben 13,203 mg CO₂ und 2,631 mg H₂O

C₆₀H₂₈O₈ Ber. C 82,19 H 3,19%

Gef. „ 82,29 „ 3,34%

Das so erhaltene Di-anthraflavon ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Von konz. Schwefelsäure wird es mit roter Farbe aufgenommen. Naturkupfer C erzeugt in Schwefelsäure nach gelindem Erwärmen eine kräftige Grünfärbung (Helianthronreaktion, Formel XXV). Die Hydrosulfitküpe ist rot.

4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXVI).

13 g 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon wurden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und bei 160° in 5—6 Stunden 8 cm³ Brom in 10 cm³ Nitrobenzol gelöst zugetropft. Darauf wurde noch weitere 5 Stunden bei langsam auf 170° steigender Temperatur erhitzt. Die Bromwasserstoffentwicklung war nur noch gering. Nach dem Erkalten wurde der Krystallkuchen mit dem 3-fachen Volumen Äther versetzt und das krystallinische gelbe Produkt abfiltriert. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad betrug die Ausbeute an schönem Produkt 6 g. Eine weitere, allerdings bedeutend weniger reine Fraktion konnte noch durch Versetzen der Mutterlauge mit Petroläther gewonnen werden. Letztere betrug auch noch 5 g.

Die reinere erste Fraktion schmolz bei 210—215°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde das Dibromid in schönen gelblichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 223—224° erhalten. Aus Pyridin krystallisiert es in sehr schönen langen Nadeln.

0,2436 g Subst. gaben 0,3053 g Halogensilber

C₁₅H₇O₂ClBr₂ Ber. Halogen 47,14 Gef. 47,09%

Das 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Alkohol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff; wenig löslich in Aceton und Essigester, gut löslich in der Wärme in Eisessig, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, Pyridin. In Nitrobenzol löst es sich mit tiefblauer Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Die Küpe ist orange-rot.

4,4'-Dichlor-anthraflavon (Formel XXVII).

1,4 g 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 10 cm³ heisses Nitrobenzol eingetragen und aufgeköcht. Darauf wurden 0,7 g Naturkupfer C zugegeben und 1 Minute gekocht. Schon während des Kochens konnte man konstatieren, dass sich die anfänglich glänzenden Kupferflitterchen trübten, matt wurden, und sich helles Kupferbromid und gelbes Anthraflavon bildete. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Letzterer wurde mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Aceton versetzt und aufgeschüttelt. Nach

dem Absaugen wurde mit Aceton der letzte Rest Nitrobenzol und mit Wasser das gebildete Kupfer(II)bromid ausgewaschen. Um das Produkt vom überschüssigen Kupfer zu befreien, wurde es auf dem Wasserbad längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) behandelt. Nun wurde abgesogen und mit Wasser, Aceton und heissem Chloroform gewaschen und getrocknet. Das Produkt konnte so als gelbes Pulver gewonnen werden, dessen Schmelzpunkt bei 300° noch nicht erreicht ist.

0,0598 g Subst. gaben 0,0324 g AgCl

$C_{30}H_{14}O_4Cl_2$ Ber. Cl 13,93 Gef. 13,40%

Das 4,4'-Dichlor-anthraflavon ist nur wenig löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit der für die Anthraflavone charakteristischen kirschroten Farbe. Mit Kupfer gibt die schwefelsaure Lösung keine Grünfärbung, also ist keine Dianthrachinonyl-bindung vorhanden. Erhitzt man die Lösung auf ca. 100°, so schlägt sie in gelb mit grüner Fluoreszenz um. Die alkalische Hydrosulfitküpe ist tief weinrot.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid (Formel XIII).

10 g fein gepulvertes 1-Amino-4-brom-2-methyl-anthrachinon wurden in 50 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und bei 40° mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 cm³ konz. Schwefelsäure diazotiert. Nach dem völligen Erkalten wurde die Masse auf 300 g Eis gegossen und 1 Stunde stehen gelassen, worauf das gelbliche 4-Brom-2-methyl-anthrachinon-1-diazosulfat scharf abgesogen wurde. Das Diazosalz wurde in kaltem Wasser gelöst, von etwa vorhandenen unlöslichen Anteilen abfiltriert und mit einer Lösung von 10 g Kaliumrhodanid versetzt, worauf sofort das rote Diazorhodanid ausfällt. Nach Stehen über Nacht und Erwärmen auf dem Wasserbad oder durch direktes Einleiten von Dampf, auch durch starkes Sonnenlicht geht das rote Diazorhodanid in das gelbe 2-Methyl-1,4-dirhodanid über. Das Produkt wurde dann mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das gelbe bis olivgrüne Rohprodukt wurde mit einer Ausbeute von 50—60% erhalten und hat einen Schmelzpunkt von 227—232°.

Zur Analyse wurde es dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. Das so in Gestalt feiner olivgrüner Nadelchen erhaltene Produkt hatte den Schmelzpunkt von 250—251°.

0,0617 g Subst. gaben 0,0868 g BaSO₄

$C_{17}H_2O_2S_2N_2$ Ber. S 19,07 Gef. 19,32%

Das 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid ist unlöslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin, mässig löslich in Essigester und Eisessig; gut löslich in der Hitze in Trichloräthylen, Benzol, Toluol, Xylol, Amylalkohol und Ligroin und in der Kälte in Chloroform, Tetrachloräthan, Pyridin, Anilin und Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure ist es mit orangeroter Farbe löslich; mit Wasser wird daraus ein roter

Körper gefällt, der noch nicht weiter untersucht wurde. In konz. Salpetersäure ist es löslich unter Oxydation zur Sulfosäure; es bleibt daher beim Verdünnen mit Wasser gelöst.

2-Methyl-di-thiochinizarin (2-Methyl-anthrachinon-1,4-dimercaptan)
(Formel XXVIII).

3 g fein gepulvertes 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid wurden zwecks besserer Benetzbarkeit mit 5 cm³ Alkohol angeteigt und mit 50 cm³ wässrig-alkoholischer Kalilauge (Kaliumhydroxyd : Wasser : Alkohol = 10 : 5 : 90) gelinde gekocht, bis Lösung eintrat. In einigen Minuten entstand die blaugrüne Lösung des Kaliumsalzes des Methyl-di-thio-chinizarins. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen wurde erkalten gelassen und von wenig Unangegriffenem abfiltriert. Die so erhaltene Lösung konnte direkt zu weiteren Reaktionen benutzt werden. Die Substanz wurde nicht in freier Form isoliert, weil sie zu oxydabel ist.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-di-thioäthyl-äther (Formel XXIX).

Die filtrierte Mercaptan-lösung aus 3 g Dirhodanid wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 3 cm³ Äthylbromid am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung entfärbte sich rasch unter Abscheidung des Thioäthers, der nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Die schwarze bröckelige Masse kochte man mit Eisessig aus und erhielt so nach Erkalten und Filtrieren das ungelöste Produkt als schön rotes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,6 g. Das aus Toluol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 195—205°.

0,1539 g Subst. gaben 0,2063 g BaSO₄
C₁₈H₁₈O₂S₂ Ber. S 18,71 Gef. 18,41%

Der Di-thioäthyl-äther ist unlöslich in Äther, Petroläther, Benzin; wenig löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Essigester, Amylalkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin; in der Hitze gut löslich in Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und in der Kälte spielend löslich in Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösungsfarbe ist tieforange. Von konz. Schwefelsäure wird er mit bordeauxroter Farbe aufgenommen. Die alkalische Hydrosulfit-Küpe ist orangerot.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-di-thiobenzyl-äther (Formel XXX).

Die filtrierte Lösung des Dimercaptans aus 3 g Dirhodanid wurde mit 5 cm³ reinem Benzylchlorid versetzt und gelinde gekocht. Die anfänglich grüne Lösung entfärbte sich bald, und der Thioäther schied sich ab. Nach 1- bis $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde mit etwas Alkohol versetzt, um das überschüssige Benzylchlorid in Lösung zu bringen, filtriert und der Niederschlag getrocknet. Die Ausbeute an rotbraunem Produkt ist gut. Zur Analyse wurde es aus einem Gemisch von zwei Teilen Toluol und drei Teilen Ligroin umkrystallisiert.

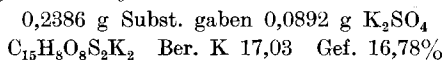
0,1296 g Subst. gaben 0,1320 g BaSO₄
C₂₆H₂₂O₂S₂ Ber. S 13,73 Gef. 13,98%

Der Di-thiobenzyl-äther ist unlöslich in Äther, Alkohol, Essigester, Petroläther und Benzin, wenig löslich in Aceton, Amylalkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, mässig löslich in Benzol und gut löslich in Toluol, Xylol, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Anisol, Nitrobenzol, Pyridin, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-disulfosaures Kalium (Formel XXXI).

5 g fein gepulvertes 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid wurden portionsweise in 50 cm³ fast siedende konz. Salpetersäure eingetragen, wobei Lösung eintrat. Nach Zugabe der gesamten Menge wurde aufgekocht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der gepulverte, von Salpetersäure befreite Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen, filtriert, zur Entfernung geringer Mengen Harz mit etwas Tierkohle behandelt und mit gesättigter Kaliumchloridlösung versetzt bis sich die Fällung an Kaliumsalz der Disulfosäure nicht mehr vermehrte. Die Ausbeute ist gut.

Für die Analyse wurde es noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und in schwach gelben Krystallen erhalten.

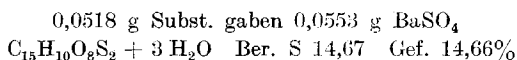


In analoger Weise lässt sich auch das Bariumsalz darstellen.

Zur Darstellung der freien Disulfosäure wurde das 2-Methyl-1,4-dirhodanid mit Salpetersäure oxydiert, wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes angegeben ist. Nach der Reinigung mit Tierkohle wurde auf dem Wasserbad eingeeengt. Die Säure krystallisierte aus der heissgesättigten Lösung nicht aus. Nur am Rande bildeten sich Krusten von Säure. Man dampfte dann die Sulfosäure vollends zur Trockne ein und löste sie mit möglichst wenig Wasser. Nach Zugabe der 5- bis 10-fachen Menge Alkohol konnte die Säure mit Äther gefällt werden. Sie wurde so als weisses Pulver gewonnen.

Die Disulfosäure ist in Wasser bedeutend löslicher als die 1- oder 4-Monosulfosäure des 2-Methyl-anthrachinons. Mit konz. Salzsäure liess sich die Disulfosäure aus einer konz. Lösung nicht fällen, wie dies sonst meist möglich ist.

Zur Analyse wurde die Säure mehrfach in Wasser gelöst und mit Alkohol und Äther wieder ausgefällt. Sie krystallisiert mit 3 Molen Krystallwasser.



1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXII).

30 g umkrystallisiertes 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid wurden mit 300 cm³ konz. Salpetersäure oxydiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die derart von Salpetersäure befreite Masse

wurde mit Wasser aufgenommen, vom Harz abfiltriert und mit 300 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Die salzsaure Lösung der Disulfosäure wurde nun im Kolben zum Kochen erhitzt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 75 g Natriumchlorat versetzt. Nach Zugabe des Chlorates wurde noch ½—1 Stunde unter Rühren gekocht, dann abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Ausbeute 90% der Theorie. Schmelzpunkt des Rohproduktes 175°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde das Produkt als hellgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 185—186° erhalten.

0,0618 g Subst. gaben 0,0613 g AgCl
 $C_{15}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 24,39 Gef. 24,53%

Das Dichlor-methyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Petroläther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, mässig löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform, Trichloräthylen, Ligroin und Anisol und gut löslich in Amylalkohol, Toluol, Xylol, Tetrachloräthan, Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orange-gelber Farbe. Die Hydrosulfit-Küpe ist tief orangerot.

1,4-Dichlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXXIII).

10 g reines 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon wurden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und bei 160° mit 5,5 cm³ Brom in 10 cm³ Nitrobenzol im Laufe von 6 Stunden versetzt. Dann wurde noch weitere 4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Äther versetzt, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,7 g vom Schmelzpunkt 172—175°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig blieb der Schmelzpunkt bei 180—181°.

0,1176 g Subst. gaben 0,1729 g Halogensilber
 $C_{15}H_6O_2Cl_2Br_2$ Ber. Halogen 51,45 Gef. 51,30%

Das Dibromid krystallisiert in schönen gelben Nadeln. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, gut löslich in Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Pyridin. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Die Hydrosulfit-Küpe ist orangerot.

1,4-Di-p-toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXV).

5 g 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon wurden mit 15 g p-Toluolsulfamid, 8 g wasserfreiem Natriumacetat und einer Spur Kupferacetat während 12 Stunden mit 50 cm³ Amylalkohol am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die auskrystallisierte Masse mit Alkohol versetzt und abgesogen. Nach gründlichem Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Toluolsulfamids wurde das Produkt einige Zeit auf dem Wasserbad mit Wasser behandelt, um es von den beigegebenen Acetaten zu befreien. Darauf wurde abgesogen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an braunem

Toluolsulfamido-derivat betrug 7,6 g; das sind 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist 204—205°.

Zur Analyse wurde es noch zweimal aus Amylalkohol unkrystallisiert. Das so erhaltene orangegelbe Produkt hatte den Schmelzpunkt 206—207°.

0,0552 g Subst. gaben 0,0466 g BaSO₄
C₂₉H₂₄O₆N₂S₂ Ber. S 11,50 Gef. 11,59%

Das Di-toluolsulfamido-produkt ist unlöslich in Äther und Petroläther, schwerlöslich in Alkohol, Benzin, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und gut löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Amylalkohol.

Zur Überführung in 1,4-Diamino-2-methyl-anthrachinon¹⁾ wurden 2 g 1,4-Di-p-toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen, wobei sich sofort das braune Sulfat des Diamins abschied, das sich dann bei weiterem Verdünnen und Erwärmen vollständig hydrolysierte und in das violette Diamin überging. Die Ausbeute betrug 0,9 g und war demnach quantitativ. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 242—243°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig blieb er konstant bei 246—248°. Das Diamin ist demnach identisch mit dem von *Locher* und *Fierz* gefundenen (Smp. 247—248°).

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Bemerkungen über die Destillation höherer ungesättigter Fettsäuren

von H. H. Escher.

(30. XI. 28.)

Holde und *Gorgas*²⁾ zeigten, wie man ohne Erhitzen aus krystallisierter Öldibromsäure durch Entbromen ganz reine Ölsäure herstellen kann. Es wäre nicht unwichtig, die verschiedenen Reinigungsmethoden der Ölsäure einmal systematisch zu vergleichen, da es scheint, als sei das erwähnte *Holde*'sche Verfahren das einzige, um wirklich einwandfreie Präparate zu erhalten.

¹⁾ Vergl. *Locher* und *Fierz*, *Helv.* **10**, 652 (1927).

²⁾ *Z. angew. Ch.* **39**, 1443 (1926). Sie bestätigten auch den von anderer Seite gemachten Befund, dass bei vorsichtiger Bromierung und Entbromung keine Cis-Trans-Isomerisation zu Elaidinsäure stattfindet.

Über eine Reihe der höher schmelzenden Isomeren und Homologen der Ölsäure haben *Hilditch* und seine Mitarbeiter in den letzten Jahren gute und kritische Arbeiten veröffentlicht. *J. Soc. Chem. Ind.* **46**, 172, 174, 457 (1927) etc.

Zur Reinigung höherer ungesättigter Fettsäuren, z. B. der „gewöhnlichen“ Ölsäure, ist in wissenschaftlichen Laboratorien und in Fabriken noch immer deren Destillation unter einem Druck von 12 mm oder tiefer üblich. Die erste der hier zu stellenden Fragen lautet: Kann man bei der freien Säure durch Destillation überhaupt eine Trennung von ähnlichen Säuren und Begleitstoffen bewirken? Verhindert nicht die „Assoziation“¹⁾ jegliche scharfe Fraktionierung, auch wenn die Siedepunkte der einzelnen zu trennenden Stoffe relativ weit auseinander liegen?

So fanden *Kreis* und *Hafner*²⁾, dass im Kathodenlicht-vakuum ein Gemisch von gleichen Teilen Stearin- und Palmitinsäure bei 151—152° C unverändert überging, während Palmitinsäure für sich in gleichem Vakuum bei 145—146° und Stearinsäure bei 163—164° destillierten. Auch *Erdmann* und *Bedford*³⁾ betonten, dass das Gemisch der flüssigen Fettsäuren aus rohem Leinöl unter einem Druck von $\frac{1}{2000}$ mm bei 188° konstant überging und die Jodzahlen der einzelnen Fraktionen nicht wesentlich voneinander abwichen.

Die Methyl- und Äthylester gesättigter Säuren sind freilich untereinander durch Destillation nach *A. Haller*⁴⁾ gut trennbar. Aber bei den entsprechenden Estern ungesättigter Säuren scheint die Sachlage weniger einfach.

Haller und *Yousouffian*⁴⁾ konnten in ihrer klassischen Arbeit über die Alkoholyse nur einen Ölsäure-ester von 95—96% Reinheit erhalten. Auch fanden sie, dass die Siedepunkte von Stearinsäure- und Ölsäure-methylester bei 15 mm ganz nahe zusammen lagen. (214—215° und 212—213°.) *André*⁵⁾ versuchte Ölsäure- und Linolsäure-methylester durch Destillation unter 1—3 mm Druck zu trennen. Es trat zum Teil Polymerisation ein und es gelang ihm nicht, die Jodzahl des Methyl-linolats höher als 160 (berechnet 172,7) zu treiben. *Parnas*⁶⁾ fand, dass die unter 1 mm Quecksilberdruck destillierte Kephalinsäure (ein Isomeres der Linolsäure) anscheinend als Gemisch mit einem Lacton überging. *Holde* mit *Weill*⁷⁾ und mit *Gentner*⁸⁾ bemerkten bei Destillation der Linolsäure (aus Tetrabromsäure durch Entbromen hergestellt) deren Neigung zu Polymerisation. Dass Ölsäure schon bei Zimmertemperatur nach jahrelangem Stehen zu erheblichem Teil in Lacton übergeht, zeigte *v. Senkowsky*⁹⁾. *Farnsteiner*¹⁰⁾ beobachtete während seiner Trennungoperationen mit Bleisalzen ein Sinken der Jodzahl um 5,7—7 Einheiten und auch Oxydationserscheinungen. *Erdmann* und *Bedford*¹¹⁾ haben die in vielen Lehrbüchern wiederholte Ansicht geäußert, „dass sich die ungesättigten flüssigen Fettsäuren des Leinöles in hohem Vakuum ($\frac{1}{2000}$ mm Hg) völlig unzersetzt destillieren lassen“. Sie haben freilich den Beweis dafür nicht erbracht. Die von ihnen beobachteten Veränderungen dieser Säuren und Ester nach Bromierung, Entbromen und Destillation sprechen vielmehr für eine recht hohe Zersetzlichkeit dieser Substanzen.

¹⁾ Vergl. hierzu *Ad. Grün* „Analyse d. Fette u. Wachse“ (*Springer*, Berlin 1925) S. 226, und meine hier vorangehende Arbeit „Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren“.

²⁾ B. 36, 2769 (1903). ³⁾ B. 42, 1324 (1909).

⁴⁾ C. r. 143, 657, 803 (1906). Vergl. auch *Grün*, „Analyse etc.“ (I. c.) S. 229.

⁵⁾ C. r. 176, 686 (1923).

⁸⁾ B. 58, 1067 (1925).

⁶⁾ Bioch. Z. 22, 416 (1909).

⁹⁾ Z. physiol. Ch. 25, 434 (1898).

⁷⁾ Chem. Umschau 30, 205 (1923).

¹⁰⁾ Z. Nahr. Genussm. 1, 399 (1898).

¹¹⁾ B. 42, 1324 (1909). Sie erwähnen (S. 1326) eine von *Merck* bezogene Ölsäure, welche sie unter $\frac{1}{2000}$ mm Hg-druck destillierten und welche trotzdem nur die Jodzahl 87,5 (statt 90) besass.

All diese Hinweise und meine unten kurz zu erwähnenden Erfahrungen bei Ölsäure und ihren Estern veranlassen mich zu der Vermutung, dass die natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren — auch schon die „gewöhnliche“ Ölsäure — gegen Erhitzen schon auf Temperaturen von etwa 150° je nach Umständen wesentlich empfindlicher sind, als man bisher annahm. Diese Labilität scheint bei der natürlich vorkommenden, tiefer schmelzenden Reihe der Ölsäure (Erucasäure etc.) grösser zu sein als bei der höher schmelzenden Elaidin-(Brassidin-)säure-Reihe¹⁾.

In diesem Falle wäre also die Destillation höherer ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester (auch in bestem Hochvakuum) nur eine Scheinreinigung, bei der man freilich farblose, innerhalb eines kleinen Gradintervalles übergehende Destillate erhalten kann. Aber wenn diese z. B. auch die „richtige“ Jodzahl aufweisen, ist damit nicht gesagt, dass es einheitliche Substanzindividuen sind²⁾.

Ölsäure ist schon wiederholt, bei relativ niederen Temperaturen, destilliert worden. So von *Krufft* und *Weilandt*³⁾ im Vakuum des Kathodenlichtes bei 153° C, von *Caldwell* und *Hurthley*⁴⁾ ebenso bei 130° C (Bad 160°), und von *E. Fischer* und *Harries*⁵⁾ unter 0,25 mm Druck bei 166° (Bad 200°). Aber nur letztere haben dabei eine Schicht Glasperlen (deren Dimension nicht angegeben wurde) zur Dephlegmation benutzt.

¹⁾ Letztere wurden anscheinend bis jetzt noch nicht in lebenden Organismen gefunden. *Ad. Grün* (Analyse der Fette und Wachse, *Springer*, Berlin 1925, S. 18) hält die trans-Form der Ölsäure für wahrscheinlich, während nach *P. Karrer* (Lehrb. d. organ. Chem., *Thieme*, Leipzig 1928, S. 204) diese Frage noch nicht entschieden werden kann.

²⁾ Ölsäure und Elaidinsäure haben die gleiche Jodzahl 89,96. Ich erhielt von der Firma *Schering-Kahlbaum* farblose Präparate mit der Bezeichnung: „Oleinsäure „Kahlbaum“ für wissenschaftliche Zwecke“ und der „Jodzahl 90“. Nach mehrtägigem Stehen in einem Raume von ca. + 10° C schieden sie eine reichliche Suspension weisser, zu Boden sinkender Krystallkörner ab, welche sich auch nach längerem Stehen bei + 20° nicht lösten, sondern erst bei + 25–30° verschwanden. Der Schmelzpunkt der Ölsäure ist bekanntlich + 14°, während das erwähnte Präparat nach Angabe der Firma den Erstarrungspunkt + 9° besass. Der weisse Krystallschlamm hatte die Jodzahlen 82,96, 82,77, die klare Oberschicht 90,10, 90,14.

Die von mir untersuchten Präparate der Firma *A. G. rom. B. Siegfried* (Zotingen, Schweiz) zeigten diese Erscheinung in weit geringerem Masse. Nach freundlicher Mitteilung der Direktion wurden sie einer wiederholten Reinigung durch Ausfrieren unterworfen. Es waren Destillate, welche unter ca. 10 mm Druck bei 210–212° übergingen.

Neben partieller Elaidinisierung sind natürlich noch eine ganze Anzahl anderer Hitzeveränderungen mit oder ohne Sinken der Jodzahl denkbar. Ich gehe darauf mit Absicht nicht ein, da nur systematische Versuche die Sachlage klären können. In Glaskügelchen eingeschmolzene farblose Destillat-Ölsäure wurde nach einem Erhitzen von 15 Minuten auf 150° gelblich, auf 180° stark gelb. Die Jodzahlen sanken dabei um 1/2–1 Einheiten.

Ohne Zusammenhang mit diesen Erörterungen sei gegenüber einer noch immer in den Lehrbüchern wiederholten Bemerkung von *Gottlieb*, A. 57, 45 (1846), „reine Ölsäure in alkoholischer Lösung rötet blaues Lackmuspapier nicht“, erwähnt, dass reine Stearin-, Palmitin- und Ölsäure auf feuchtes Lackmuspapier deutlich sauer reagieren.

³⁾ B. 29, 1325 (1896). Der Siedepunkt der Elaidinsäure bei gleicher Versuchsanordnung im Kathodenvakuum wurde zu 154°, unter 15 mm Druck zu 234° (Ölsäure 232,5°) gefunden. Daraus geht hervor, dass die beiden Säuren durch Destillation wohl kaum zu trennen sind. ⁴⁾ Soc. 95, 885 (1909). ⁵⁾ B. 35, 2162 (1902).

Eine richtige fraktionierende Abtrennung von Begleitsubstanzen kann aber bei so schwer trennbaren Verbindungen selbstverständlich nur durch eine stärker hemmende Schicht Glasperlen, Spirale etc. hindurch geschehen. Dann muss man aber mit der Erhitzung der zu destillierenden Flüssigkeit (Badtemperatur) beträchtlich höher gehen, als bei einfachem Übertreiben, und dann sind teilweise Umlagerungen (Elaidinisierung etc.) wohl unvermeidlich¹⁾.

Anhang.

Auch die Darstellung reiner Ölsäure aus technischen Produkte durch Umkrystallisieren der Seifen scheint nicht ganz leicht zu sein²⁾. Es ist, als ob die Ursache nicht allein in Assoziationsercheinungen, sondern auch in noch wenig bekannten (durch Erhitzen entstandenen?) Begleitern der Ölsäure liege. Ich versuchte eine Reinigung des Bariumoleates durch mehrmaliges Ausfällen einer Chloroform-Äthanol-Lösung (10:1) durch absoluten Äthylalkohol, wobei ich eine Teilung in drei etwa gleichgrosse Fraktionen bewirkte³⁾. Diese Portionen krystallisierte ich nach dem Trocknen aus 40-proz. Propylalkohol-Wasser um⁴⁾. Es gelang mir aber nicht, in annehmbarer Zeit zu Präparaten der richtigen Jodzahl zu gelangen⁵⁾.

Zürich, Pharmakologisches Institut der Universität
(Dir. Prof. Dr. M. Cloetta).

1) Bei orientierenden Destillationen, allerdings bei einem Vakuum von nur $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$ mm, gelang es mir, bei einem Tempo von 1 Tropfen pro 1—2 Sekunden nicht, unter Anwendung von ca. 100 g, Ölsäure unterhalb 180° (Bad 240°), Äthyl-oleat unterhalb 140° (Bad 220°), und Methyl-oleat unterhalb 130° (Bad 210°) überzutreiben. Als Dephlegmator diente eine 6 cm lange Glasspirale von 3 cm Durchmesser, 4 Windungen von 1,5 cm Abstand, Steighöhe der Dämpfe 12—15 cm, völlige Asbestisolierung aussen. Vakuumerzeugung: 1 Wasserstrahl- + 2 Quecksilber-Dampfstrahl- + 1 Quecksilber-Diffusionspumpe. Die Erhitzungsdauer (einschliesslich des Vorerhitzens auf ca. 40° tiefer, bis das Vakuum erreicht war) betrug $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Trotz dieser langen und hohen Erhitzung erhielt ich fast farblose und recht grosse innerhalb 1—2 Graden übergehende Fraktionen. Aber bei nochmaliger Destillation „fächerten“ diese immer wieder beträchtlich auf, und im Kühler schieden sich anfangs höher schmelzende Substanzen ab.

2) Dass die Methode fehlt, geht hervor aus der grossen Zahl der im chem. Zentralblatt in den letzten 10 Jahren referierten Verbesserungen.

3) Bei Gegenwart von viel Chloroform fällt durch wenig Alkohol nur eine gelatinös-dickflüssige Masse zu Boden, welche nur langsam körniger wird. Statt zu warten, bis man sie durch Baumwollbatist absaugen konnte, goss ich jedesmal die Oberschicht von dem durch den ersten Alkoholzusatz erhaltenen Bodenkörper ab. Das Dekantat fraktionierte ich auf die gleiche Weise noch 1—2 Mal und löste den Niederschlag ohne ihn zu trocknen wieder in Chloroform-Äthanol auf. Die abgeseugte Masse schmilzt je nach der Mischung anhaftender Lösungsmittel manchmal schon bei 40—50° C. Um das butterweiche Bariumoleat trocken zu isolieren, zerkleinerte ich es in dem zur Fällung verwendeten Rundkolben mit einem langen unten abgebogenen Neusilberblechstreifen mehrmals und evakuierte dazwischen jedesmal eine Zeitlang in einem Bade von 40°. Später kann man die Bröckel im Mörser zu Staub pulverisieren.

4) In wässrigem Propylalkohol ist Bariumoleat bedeutend löslicher als in Äthyl- und Methylalkohol und auch als die Barytseifen der gesättigten Säuren. Es krystallisiert daraus sehr reichlich in schönen Formen, anscheinend ohne Krystallalkohol, da das staubfein zerriebene Pulver bei 12 mm über Phosphorpentoxyd rasch gewichtskonstant und geruchlos wird.

5) Bariumoleat löst sich ziemlich rasch in Eisessig. Man kann so die Jodzahl nach *Hanus* direkt bestimmen.

Überführung höherer Fettsäuren in ihre Bariumseifen

von H. H. Escher.

(30. XI. 28.)

Mit Lösungen von Bariumsalzen oder wässrigem Bariumhydroxyd ist eine quantitative Umsetzung der höheren Fettsäuren in ihre Barytseifen gar nicht so leicht zu erzielen. Die Ursache liegt in der Schwerlöslichkeit sowohl der Säuren als auch der Bariumseifen oder vielmehr in der Raschheit mit der sie ausfallen und sich dabei gegenseitig umhüllen können. Dazu kommt, dass das Wasser, welches als Lösungsmittel für das zugeführte Bariumion dient, auch an und für sich Fällungen in alkoholischen Lösungen dieser Fettsäuren erzeugen kann¹⁾.

Weit glatter und quantitativ verläuft diese Überführung, wenn man eine Lösung von Bariumhydroxyd in Methylalkohol verwendet. Vor allem kann man weit stärkere — fast doppelt-normale — Bariumhydroxydlösungen herstellen, obschon ich zu analytischen Zwecken nicht über drittelnormale hinausging²⁾. Man kann so z. B. Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, aber auch Öldibrom³⁾ und Linoltetrabromsäure scharf titrieren, gelöst nicht nur in Äthanol und Methanol, sondern auch in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan etc.⁴⁾.

¹⁾ Bei Titrationen von Fettsäurelösungen in konz. oder verdünntem Äthanol oder Methanol mit der üblichen wässrigen 0,1-n. Bariumhydroxydlösung erhielt ich trotz aller Vorsicht meist zu niedrige Werte. Reichlicher Überschuss an Alkohol, äusserst langsames Zutropfen der Barytlösung unter kräftigem Umschwenken und Erwärmen können die Resultate verbessern, doch sind sie immer unsicher.

²⁾ Ich fand darüber nichts in der Literatur. Doch ist es wohl möglich, dass ich solche Angaben übersehen habe. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (M. G. = 315,6) wird bei 20° von Wasser zu etwa 5%, von Methanol zu gegen 30% gelöst. Ich verwendete eine $\frac{31,6}{2,3} = 5,3$ -proz. Lösung in Methylalkohol handelsüblicher Reinheit. Trotz eines Gehaltes von ca. 0,1% Aceton blieb die Lösung bei fast unverändertem Titer bis jetzt ein Jahr lang farblos und klar. Herstellung unter Vermeidung nachträglichen Verdünnens, Aufbewahrung unter Verschluss durch ein 40 cm langes Natronkalk-U-Röhr (am Ende ein Röhrchen von 1 mm Lichtweite) in bekannter Weise wie bei wässriger Bariumhydroxydlösung. (Vergl. z. B. *Treadwell*, Lehrb. d. analyt. Chem., Bd. II, S. 480). Die Gummischläuche der Heberöhren quellen nicht auf und werden nur wenig angegriffen. Das etwas lästige Festsitzen an den Glasstabhähnen bei seltenem Gebrauche kann vermieden werden durch häufiges Ablösen (event. Kneifen mit der Flachzange) oder durch Verwendung „künstlich gealterter“ Schlauchstücke (in heissem Bariumhydroxyd-Methanol).

³⁾ Weniger gut in Schwefelkohlenstoff.

⁴⁾ Dass auch die Bromsäuren in alkoholischer Lösung mit 0,1-n. alkoholischem Kaliumhydroxyd scharf titrierbar seien, fand schon *Hazura*. *Farnsteiner* bestätigte es. *Z. Nahr. Genussm.* 2, 19 (1899).

Der auf ein bis zwei Tropfen Laugenüberschuss eintretende Farbumschlag — rot bei Phenolphthalein, blau bei Naphthol- und Thymolphthalein¹⁾ — bleibt sogar in siedendem Chloroform einige Zeit bestehen. Dies zeigt, dass wider Erwarten weder diese Lösungsmittel noch die Bromatome der erwähnten Bromsäuren von dem geringen Überschuss an freiem Bariumhydroxyd in der nahezu wasserfreien Lösung angegriffen werden.

Eine solche Methanol-Bariumhydroxyd-Fällung der Fettsäuren aus ihrer Lösung in einer heissen Mischung von Methanol und Chloroform etc. kann auch zu ihrer Reinigung dienen. In meinen Modellversuchen mit (allerdings reinen Säuren) fielen Barium-palmitat und Stearat rein weiss und quantitativ und im Gegensatz zu Fällungen mit wässrigem Bariumhydroxyd — körnig und leicht filtrierbar aus²⁾. Nichtsaure z. B. unverseifbare Anteile etc. bleiben — soweit sie in Chloroform-Methanol löslich sind und nicht mitgerissen werden — im Filtrat.

Da das Bariumsalz der bromierten Ölsäure in Äther, Chloroform etc., welche etwas Wasser oder Alkohole³⁾ enthalten, und auch in siedendem trockenem Essig-

¹⁾ Die Resultate waren bei allen 3 Indikatoren ziemlich identisch, obschon sie nach *Kollhoff* (D. Gebr. v. Farbenindik., II. Aufl., *Springer*, Berlin 1923, S. 219) verschiedene Umschlagsgebiete haben. Das von *Bosshard* und *Huggenberg* (Z. anal. Ch. **27**, 11 (1914) verwendete α -Naphtholphthalein hat $p_H = 7,3-8,7$; Phenolphthalein $p_H = 8,2-10,0$ und das von *Holde* (Chem. Umschau **25**, 73 (1918) empfohlene Thymolphthalein $p_H = 9,3-10,5$.

²⁾ Es muss allerdings ein genügender Überschuss an Methanol oder Äthanol vorhanden sein, da im Überschuss von Chloroform ein kleiner Teil der Barytseifen als kolloidale Trübung durch das Filter läuft.

³⁾ *Farnsteiner* (Z. Nahr. Genussm. **2**, 1 (1899) machte auf die Löslichkeit des (unbromierten) Bleioleates in Benzol, das 5% Sprit oder Wasser enthält, aufmerksam. Die Löslichkeit von öldibromsaurem Barium in warmem feuchtem Äther beträgt wohl 20%, doch dauert es einige Zeit, bis so viel in Lösung gegangen ist. Zugabe trockener Lösungsmittel erzeugt gelatinöse Fällung, feuchte dagegen nicht.

Eine Mischung Chloroform-Methanol besitzt bei einem Verhältnis von etwa 10:1 bis 3:1 das grösste Lösungsvermögen für öldibromsaures Barium, hält aber dafür geringe Mengen Stearat-Palmitat kolloidal in Lösung. Zu orientierenden Trennungen eines bromierten Fettsäuregemisches führte ich die Titrationsfällung mit Methanol-Bariumhydroxyd in so viel eben siedendem Chloroform aus, dass das Verhältnis Chloroform zu Methanol am Ende nicht mehr als 3:1 betrug, fügte dann zur völligen Ausfällung der gesättigten Barytseifen das gleiche Volumen warmen Äthers zu und liess erkalten. Das Filtrat lief durch einen gläsernen Filtertiegel mit grobem Korn meist trübe durch und verstopfte die feinporigen. Ich verwendete deshalb mit Vorteil *Soxhlet*-hülsen von *Schleicher & Schüll*, welche vor- und nachher bei 40–60° zur Konstanz getrocknet wurden. (Wägung in einem grossen verschlossenen Wägeglas). In einem kurzen Fahrradschlauch gefasst, ertragen solche Hülsen ein leichtes Absaugen wasserfreier Lösungsmittel. Auch lässt sich eine event. Nachextraktion der Bariumseifen im *Soxhlet* mit siedendem feuchten Äther oder Essigester besser ausführen als im Filtertiegel.

ester¹⁾ recht leicht löslich ist, die Bariumseifen der gesättigten Säuren jedoch fast gar nicht, könnte man darauf eine Trennung gründen. Doch besitzt das Bariumsalz der α -Linoltetrabromsäure (und andere bromhaltige Begleitstoffe technischer Ölsäure?) ähnliche Löslichkeiten wie die gesättigten Barytseifen. Es gelang mir deshalb nicht immer sie bromfrei zu erhalten.

Zürich, Pharmakologisches Institut der Universität
(Dir. Prof. Dr. M. Cloetta).

Untersuchungen über Adsorption von Gasen und Dämpfen durch verschiedene Sorten von Silica-Gel²⁾

von E. Bosshard und E. Jaag.

(7. XII. 28.)

Silica-Gel, eine hydratische Form der Kieselsäure mit 3—8% Wasser, hat in neuerer Zeit das Interesse der chem. Industrie in hohem Masse auf sich gezogen. Dank seiner besondern Struktur ist es wohl berufen, in der Technik als Adsorptionsmittel, Katalysator und Träger von Katalysatoren eine bedeutende Rolle zu spielen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Kieselsäuren unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und die erhaltenen Produkte auf ihre Eigenschaften, besonders auf ihr Adsorptionsvermögen gegenüber einem gas- und einem dampf-förmigen Stoffe geprüft (Schwefeldioxyd und Bromdampf). Den Adsorptionsversuchen schlossen sich noch solche über Benetzungswärmen, Schüttgewichte, Druckfestigkeit und Quellbarkeit an, ferner über die eigentümlichen Färbungen des Silicagels durch adsorbiertes Schwefeldioxyd.

Darstellung der Gele.

Als Ausgangsmaterial für sämtliche Gele diente ein grösserer Vorrat filtrierter, technischer Wasserglaslösung. Verschiedenes Verhalten der hergestellten Produkte konnte also einzig und allein in der Verschiedenheit der Darstellungsoperationen begründet sein.

Der Herstellungsmethode liegt die einfache Reaktion zugrunde, Siliciumdioxyd aus der Form des Alkalisalzes durch Zugabe von Säure (Salzsäure, Essigsäure) oder Salz (Ferrichlorid) in eine voluminöse Gallerte überzuführen, die, langsam getrocknet, das aktive Gel ergibt. Diese Zugabe muss, vor allem wenn es sich um stärkere Konzentrationen

¹⁾ Methylacetat, Äthyl- und Methylformiat lösen weit weniger. Merkwürdig ist, dass feingepulvertes Barium-palmitat und -stearat nach stundenlanger Extraktion im Heiss-Soxhlet mit siedendem Essigester, der doch immer lackmus-sauer reagiert, kaum eine Gewichtsabnahme zeigt.

²⁾ Ausführlicher in E. Jaag, Diss. Zürich, E. T. H. 1928.

handelt, unter energischer Durchmischung erfolgen, um lokale Koagulationen zu vermeiden. Wasserglas und Säure wurden daher gleichzeitig in ein grosses Mischgefäss einlaufen gelassen unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes. Es bildeten sich auf diese Weise Sole oder Lösungen, die bei grössern Verdünnungen Tage und Wochen beständig waren, bei konzentrierteren Lösungen wenigstens 20 Sekunden bis einige Minuten, so dass also eine homogene Durchmischung vor dem Übergang vom Sol- in den Gelzustand erreichbar war. Bei Gelen, die selbst nach Wochen noch nicht koagulierten, wurde der Vorgang durch Zugabe einiger Tropfen Ammoniak beschleunigt. Während drei Wochen, unter täglich dreimaliger Erneuerung des Waschwassers, wurde die erhaltene Gallerte von eingeschlossenen Elektrolyten befreit. Da zu erwarten war, dass von der Geschwindigkeit der Trocknung und der Höhe der Temperatur die Eigenschaften des fertigen Gels sehr abhängig sein würden, erfolgten diese Operationen möglichst vorsichtig, und zwar in folgenden Stufen und Apparaten:

1. Möglichst weitgehende Befreiung des Gels von anhaftendem Waschwasser durch Abnutschen.
2. Trockenlassen des Gels auf flachen Schalen an reiner Luft während 8 Tagen.
3. Einbringen der mit Gel beladenen Schalen in eine Vakuumm Glocke bei gewöhnlicher Temperatur. (Vakuum einer Wasserstrahlpumpe.)
4. Überführen der Schalen in einen zweiten Vakuumpapparat, dessen doppelwandiger Boden mit Dampf heizbar war; Dauer 15 Stunden. Während bis anhin die Form und Grösse der Gelstücke ziemlich unverändert geblieben war, schrumpfte hier die Masse auf einen Bruchteil ihres frühern Volumens zusammen.
5. Behandlung im trockenen, reinen Luftstrom bei 220° C (im U-Rohr) während 24 Stunden. Am Schluss dieser letzten Trocknungsoperation, wenn also die Temperatur von 220° C erreicht war, wurde das System noch 2 Stunden unter das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe gesetzt, unter Beibehaltung der Temperatur von 220° C. Wiederum erfolgte beträchtliche Zusammenschrumpfung der Gelmasse.

Durch Variation der Konzentrationen der Ausgangslösungen, durch einmaligen Ersatz der Säure durch Eisen(III)chlorid, durch Veränderung der Reihenfolge obiger Aktivierungsprozesse, sowie durch andersgewählte Trocknungstemperaturen wurden folgende Gele hergestellt:

Gel I. 8 Liter Wasserglaslösung von 3% SiO₂-Gehalt wurden mit der zur Neutralisation notwendigen 5-proz. Salzsäure zusammengegeben. Da nach 2 Wochen noch keine Koagulation erfolgte, wurde das Sol durch einige Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht; Opaleszenz, Trübung und Erstarren traten im Verlauf zweier Stunden

- ein. Die so erhaltene Gallerte wurde den oben beschriebenen Trocknungsoperationen unterworfen. Das fertige Gel stellte ein ziemlich hartes Produkt dar, das noch 4,91% Wasser enthielt.
- Gel II. Herstellung wie die von Gel I, nur dass statt 5-proz. Salzsäure 10-proz. verwendet wurde. Das Gel zeigte ungefähr dieselbe Härte wie Gel I und enthielt 5% Wasser.
- Gel III. Herstellung wie Gel II, anstelle 3-proz. Wasserglaslösung wurde aber 6-proz. verwendet. Das Gel war leichter zerdrückbar als die obigen und enthielt 4,83% Wasser.
- Gel IV. Wie bei Gel II wurde 3-proz. Wasserglaslösung mit 10-proz. Salzsäure zusammengegeben, die Reihenfolge der Trocknungsvorgänge jedoch verändert, indem das salzhaltige Gel, ohne vorerst durch Dekantation gereinigt zu werden, die Prozesse 2—4 (S. 106) durchging und die Auslaugung also erst erfolgte, nachdem die Gelstücke eine härtere, stabilere Form angenommen hatten; hierauf wurde getrocknet und bei 220° aktiviert.
- Gel V. Als Ausgangsmaterial wurde ein Teil von Gel III gewählt, und zwar nicht vom fertig aktivierten Produkt; die Probe wurde vor dem letzten Aktivierungsgang 5 (S. 106) genommen. Anstatt auf 220° zu erhitzen wurde als maximale Aktivierungstemperatur nur 110° C gewählt. Das erhaltene Gel war relativ leicht zerdrückbar und enthielt 5,2% Wasser.
- Gel VI. Wie Gel V, die letzte Aktivierung hingegen wurde bei 160° C durchgeführt. Das Gel war ebenfalls verhältnismässig leicht zerdrückbar und zeigte einen Wassergehalt von 4,88%.
- Gel VII. Eine 3-proz. Wasserglaslösung wurde statt mit Salzsäure mit der nötigen Menge Essigsäure versetzt, und zwar entsprach die Azidität derselben einer 10-proz. Salzsäure; ein Unterschied gegenüber Gel II bestand also nur im Ersatz der Salzsäure durch Essigsäure. Das ziemlich leicht zerdrückbare Gel enthielt 3,69% Wasser.
- Gel VIII. Wie Gel II, mit der Abänderung, dass Aktivierungsgang 5 (S. 106) statt in 24 in nur 2 Stunden durchgeführt wurde. Die ziemlich harten Gelkörner zeigten einen Wassergehalt von 9,86%.
- Gel IX. Ein Teil von Gel III wurde während 2 Stunden bei einer Temperatur von 425° C weiteraktiviert. Gel etwas härter als III, 3,28% Wasser.
- Gel X. Ein Teil von Gel III wurde während 2 Stunden bei 625° C weiter aktiviert; Gel etwas härter als IX, 0,69% Wasser.
- Gel XI. Wie Gel X, Weiterbehandlung jedoch 2 Stunden bei 815° C. Gel härter als X, 0,29% Wasser.
- Gel XII. Wie Gel X, Weiterbehandlung aber 2 Stunden bei 1080° C. Gel härter als XI, 0,03% Wasser.

Gel XIII. Abweichend von der Herstellung aller andern Gele wurde hier zur Kieselsäurefällung nicht eine Säure, sondern Eisen(III)-chlorid verwendet, entsprechend den Angaben von *Holmes* und *Anderson*¹⁾. Das Gel stellte ein ziemlich hartes Produkt dar mit einem Wassergehalt von 6,7%.

Gele T₁ und T₂. Ausser mit den selbsthergestellten Gelen wurden vergleichsweise Versuche angestellt mit zwei Sorten technischer Gele, die aus dem Handel bezogen waren.

Adsorptionsversuche.

a) Adsorption von Schwefeldioxyd.

Der Ermittlung der nachfolgenden Ergebnisse liegt die „dynamische“ Adsorptionsmethode zugrunde, da sie den technisch weitaus gebräuchlichsten Verwendungsarten des Gels entsprechen dürfte. (Durchstreichenlassen eines gegebenen Gasgemisches durch eine ruhende Gelschicht). Als Verdünnungsgas für das Schwefeldioxyd wurde reine, trockene Luft gewählt, und zwar bewegten sich die Konzentrationen des Gasgemisches im Intervall von 2,86 bis 100% bezogen auf Schwefeldioxyd. Die Versuchsanordnung war derart, dass die Geschwindigkeit der durch die Gelschicht streichenden Gase für sämtliche Versuche die gleiche war. (Die Summe der pro Sekunde durch 1 g Gel streichenden Gasvolumina war konstant.) Die Menge des aufgenommenen Schwefeldioxyds wurde sowohl durch die Bestimmung der Gewichtszunahme des Gels, als auch chemisch-analytisch (jodometrisch) ermittelt. Die Adsorptionen geschahen bei 20° C.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Mit Ausnahme von Gel XIII (mit Eisen(III)chlorid ausgefälltes Gel) folgten sämtliche Gele der *Freundlich*'schen Adsorptionsisotherme. Eine Abweichung, die das Gel XIII zeigte, beruhte aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kondensationserscheinungen, die die reine Adsorption begleiteten.

Gel, das aus verdünnter Wasserglaslösung hergestellt worden war, zeigte Schwefeldioxyd gegenüber höheres Adsorptionsvermögen als ein solches, das aus konz. Wasserglaslösung hergestellt war. Gel I nahm aus dem reinen Schwefeldioxydstrom beispielsweise 45,82%, Gel III nur 35,40% Schwefeldioxyd auf.

Es war vorteilhaft, die Aktivierung möglichst langsam durchzuführen. Bei Gel II (langsam aktiviertes Gel) wurde eine Adsorption von 46,88% Schwefeldioxyd erreicht, bei Gel VIII (Produkt, das aus einem beschleunigten Aktivierungsprozess hervorgegangen war) nur eine solche von 42,17%.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 1926, 386.

Gel XIII, bei dem die Ausfällung aus Wasserglas statt mit Säure mit Eisen(III)chlorid erfolgt war, erwies sich als sehr adsorptionskräftig; Schwefeldioxydaufnahme 45,81%.

Bei steigender Temperatur wurde ein gleichmässiger Rückgang des Adsorptionsvermögens beobachtet. Für Gel I wurden beispielsweise folgende Werte erhalten:

Schwefeldioxydaufnahme (aus dem reinen Schwefeldioxydstrom)

bei 20° C	45,82%
bei 50° C	26,43%
bei 80° C	15,56%

Die Korngrösse des Gels zeigte keinen Einfluss auf dessen Adsorptionsvermögen, während *Patrick*¹⁾ einen solchen feststellte.

Eine Abnahme des Adsorptionsvermögens bei wiederholtem Gebrauch des Gels (65 Regenerationen) trat nicht ein.

Von den beiden technischen Gelen zeigte das eine ein den hier hergestellten ähnliches Adsorptionsvermögen (40,64% Schwefeldioxydaufnahme), während das andere weit zurückstand (19,09%).

Bei der Adsorption von Schwefeldioxyd trat in allen Fällen mehr oder minder starke Braunfärbung auf, die bei der Regeneration wieder verschwand. Die nähere Untersuchung ergab, dass es sich um die Bildung hydratischer Metallsulfite handelte aus Metallen, die als Verunreinigungen in den zur Herstellung der Gele verwendeten Materialien vorhanden waren.

b) Adsorption von Bromdämpfen.

Wie bei der Adsorption von Schwefeldioxyd, konnten auch bei derjenigen von Bromdämpfen Beziehungen zur Herstellungsart des Adsorbens festgestellt werden. Ein Vergleich der Schwefeldioxyd- mit den Bromadsorptionswerten zeigte, dass die Bromaufnahmen mit Kondensationserscheinungen verbunden waren. Die Ergebnisse für die verschiedenen Gele seien nachfolgend kurz zusammengefasst:

Das Verhalten der Gele I, II und III legte die Vermutung nahe, dass ein aus sehr verdünnter Wasserglaslösung ausgefälltes Gel eine Porengrösse besitzt, die die Kondensation begünstigt.

Sowohl die Beschleunigung des Aktivierungsvorganges (Gel VIII) als auch eine der Dekantation der salzreichen, frischgefällten Kieselsäuregallerte vorausgehende Trocknung (Gel IV), verminderten das Adsorptionsvermögen.

Das mit Essigsäure ausgefällte Gel (VII) zeigte eine die Kondensation begünstigende Porengrösse; Gel II (langsam aktiviert, aus verdünnter Wasserglaslösung hergestellt) und Gel XIII (mit Eisen(III)-

¹⁾ *W. A. Patrick*, Inaug.-Diss. Göttingen, 1914.

chlorid ausgefälltes Gel) zeigten wie gegenüber Schwefeldioxyd auch Bromdämpfen gegenüber günstige Adsorptionswerte.

Der Vergleich der Ergebnisse für die Gele III, V und VI ergab, dass das bei höherer Temperatur aktivierte Gel III zu Kondensation der Bromdämpfe neigte.

Die Grösse der adsorbierten Brommenge im Sättigungszustand war von der Korngrösse des Gels unabhängig, ein Unterschied bestand nur in der Geschwindigkeit der Aufnahme, indem das feinpulverisierte Gel rascher „arbeitete“ (Diffusionsbegünstigung).

Die beiden technischen Gele zeigten gegenüber Brom analoges Verhalten wie gegenüber Schwefeldioxyd.

Benetzungswärmen der Gele.

Bringt man aktiviertes Kieselsäuregel mit Wasser, Alkohol und andern Flüssigkeiten (besonders mit solchen grosser Oberflächenspannung) zusammen, so beobachtet man in den meisten Fällen ein explosionsartiges Zerspringen der Gelkörner unter deutlich hörbarem Knistern und parallelgehend eine ziemlich starke Wärmetönung; deren Ursache ist wohl die plötzliche Komprimierung der in den Poren vorhandenen Luft durch die von aussen eintretende Flüssigkeit; anderseits können auch Spannkraften, die beim Zerspringen frei werden, dazu beitragen, oder, wenn auch nur in geringem Masse, Kräfte chemischer Natur. Die beobachteten Wärmetönungen legten die Vermutung nahe, dass irgendwelche Beziehungen zu den bereits ermittelten Adsorptionswerten für die verschiedenen Gelsorten zu finden seien. Mit einem besonders konstruierten Calorimeter, das Wärmemengen auf $\frac{1}{5}$ cal. genau zu bestimmen erlaubte (Alkohol als Benetzungsfüssigkeit) wurden die frei gewordenen Benetzungswärmen bestimmt (Gelproben gleicher Korngrösse). Obschon, wie die später folgende Tabelle zeigt, die erwartete Übereinstimmung mit den Adsorptionswerten für Schwefeldioxyd und Bromdampf nicht eintrat, geben die Versuche recht interessante Abhängigkeiten wieder und zeigen anderseits, dass die in der Literatur oft angeführten Verallgemeinerungen über Abhängigkeiten zwischen Adsorbens, Adsorptiv und Benetzungswärme recht vorsichtig aufgefasst werden müssen, da derartige Vorgänge ausserordentlich von der individuellen Beschaffenheit des Adsorbens bestimmt sind.

Ein Vergleich der Gele I, II und III ergab, dass mit der Verdünnung der für die Gelherstellung verwendeten Wasserglaslösung ein Abfall der Benetzungswärmen parallel ging.

Dass die Art der Aktivierung eine ganz besondere Rolle spielen werde, war zu erwarten. Die Werte der Gele II, IV und VIII, vor allem von Gel IV (hier hatte die Gelherstellung absichtlich auf eine

Veränderung der Porengrösse hingezielt, indem der salzreichen Kieselsäuregallerte durch eine Vortrocknung eine gewisse Stabilität vor dem Waschprozess verliehen worden war) waren besonders von Interesse. Es zeigte sich in der Tat, dass die Benetzungswärme des Gels IV mit 31,76 cal. einen Wert erreichte, der denjenigen sämtlicher anderer Gele übertraf.

Die Verschiedenheit der Gelausfällung (Vergleich der Gele II, VII und VIII) zeigte keinen grossen Einfluss auf die Grösse der Benetzungswärmen, dagegen die Höhe der Aktivierungstemperatur. Im Bereiche von 110 bis 220° C stieg die Benetzungswärme gleichmässig an.

Über Quellbarkeit der Gele.

P. N. Pawlow¹⁾ machte die Beobachtung, dass das Adsorptionsvermögen aktiver Kohlen mit deren Quellbarkeit in engem Zusammenhang steht. Der Gedanke lag daher nahe, auch die verschiedenen Gele nach dieser Richtung hin zu untersuchen, obschon Kieselsäuregel allgemein als nichtquellbar angesehen wird²⁾. Die nachfolgenden Untersuchungen mögen indessen zeigen, dass bei der Wässerung des Gels neben der blossen kapillaren Wasseraufnahme sehr wahrscheinlich noch eine Quellung in den äussern Schichten des Gels einhergeht. Die Ermittlung der Quellungswerte geschah genau nach der Methode, die Pawlow für das Studium der verschiedenen aktiven Kohlen angewendet hatte. Zu einer gemessenen Gelschicht wurde eine bestimmte Menge schwach essigsäuren Benzols gegeben und nach einer gegebenen Zeit die Erhöhung der Schicht abgelesen. Entsprechend den Angaben Pawlows seien auch hier die erhaltenen Werte als

$$\text{relative Quellung} = \frac{\text{Erhöhung der Gelschicht}}{\text{Höhe der ursprüngl. (trockenen) Gelschicht}}$$

angeführt (siehe Tabelle am Schluss).

Es zeigte sich, dass tatsächlich Volumzunahmen stattfanden, und zwar für die verschiedenen Gele in verschieden hohem Masse. Dieses Verhalten spricht also sehr dafür, dass Quellungserscheinungen zugrunde lagen. Als Grund gegen diese Annahme könnte vielleicht verschiedene Sinkgeschwindigkeit der Gelkörnchen in Betracht kommen. Da Pawlow aber diese Bedenken bei seinen Versuchen über Kohlepulver beheben konnte, werden sie für Kieselsäure zufolge ihres höhern spez. Gew. noch weniger zutreffend sein, ausser dann, wenn bei Zugabe der Tränkungsflüssigkeit die Gelkörner durch Zerspringen derartig klein würden, dass sie sich teilweise in Schwebezustand halten könnten, was jedoch infolge der beobachteten raschen Sedimentation (innerhalb einer Minute) recht unwahrscheinlich scheint.

¹⁾ Kolloid-Z. **42**, 112 (1927).

²⁾ Zsigmondy, Kolloidchemie, IV. Aufl. S. 117.

Ein direkter Vergleich der Quellungs- mit den Adsorptionswerten für Brom und Schwefeldioxyd war nicht möglich, da ja schon die letztern beiden nicht parallel gingen, hingegen zeigten Quellung und Benetzungswärme Zusammenhänge. Sollten anderseits Benetzungswärme und Adsorptionsvermögen aus Lösungen Übereinstimmungen zeigen, so wäre die *Pawlow'sche* Beziehung zwischen Quellung und Adsorption auch für Kieselsäureregel gültig.

Schüttgewicht und Druckfestigkeit der Gele.

Schüttgewicht und Druckfestigkeit (bei einer bestimmten Belastung zerspringt ein Gelkorn ganz plötzlich in ein feines Pulver) stellen keine exakten Grössen dar, sind aber dennoch von Interesse, wenn es sich, wie hier, um vergleichende Versuche handelt. Die angeführten Zahlen sind Durchschnittswerte zahlreicher Bestimmungen, wozu Gelproben gleicher Korngrösse dienten. Auch zur praktischen Beurteilung eines Gels dürften sie von Wert sein.

Von den aus Wasserglas und Salzsäure hergestellten Gelen zeigten diejenigen die besten Adsorptionswerte, deren Schüttgewicht (fein-pulverisiertes Produkt) ca. 0,6—0,7 g/cm³ betrug, und die sich durch hohe Druckfestigkeiten auszeichneten.

Von den anders hergestellten Gelen IV, XIII und VII zeigten jene mit den höhern Druckfestigkeiten (IV und XIII) bessere Adsorptionseigenschaften; die Schüttgewichte unterschieden sich indessen nicht wesentlich.

Von den beiden technischen Gelen zeichnete sich T₁, übereinstimmend mit seinem grössern Schüttgewicht und grösserer Druckfestigkeit, durch höheres Adsorptionsvermögen aus gegenüber Gel T₂, bei dem alle diese Werte tief lagen.

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Teil der experimentell ermittelten Werte wieder.

Tabelle I.

Als Beispiel für die Abhängigkeit der Adsorptionswerte von der Adsorptivkonzentration seien die Resultate der Schwefeldioxyd-adsorption aus verschiedenen Schwefeldioxyd-Luftgemischen für Gel I angeführt:

% (Vol.) Schwefel- dioxyd des Gasstromes	100	80	60	40	20	14,3	11,4	8,6	5,72	2,86
Adsorbier- tes Schwefel- dioxyd (% des Gelge- wichts)	45,82	41,60	35,9	30,13	21,78	18,84	16,95	15,00	12,02	8,87

Tabelle II.

Diese Tabelle gibt einen Vergleich der verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Gele. Die Kolonne „Schwefeldioxyd-adsorption“ bezieht sich auf die Adsorption aus dem reinen, 100-proz. Schwefeldioxydstrom; „Bromadsorption“ stellt die Adsorption von Brom aus einem bei 15° C gesättigten Stickstoffstrom dar; der Vorgang der Adsorption selbst geschah bei 25° C. Die „Druckfestigkeit“ gibt an, bei welcher Belastung ein Gelkörnchen (ca. 2 mm Durchm.) zerspringt.

Gel	Schwefeldioxyd-adsorption (% des Gelgewichts)	Brom-adsorption (% des Gelgewichts)	Wärmetönung (cal. pro g Gel)	Relative Quellung	Schüttgewicht g/cm ³	Druckfestigkeit (kg)
I	45,82	122,23	16,36	0,071	0,601	2,05
II	46,88	103,05	27,20	0,121	0,672	2,25
III	35,40	88,98	28,82	0,131	0,457	1,19
IV	43,45	90,03	31,76	0,112	0,450	1,64
V	36,06	77,86	23,00	0,078	0,443	0,71
VI	36,56	76,15	24,84	0,102	0,423	0,65
VII	35,56	99,37	25,20	0,078	0,495	0,99
VIII	42,17	94,70	25,50	0,109	0,555	1,99
IX	33,20	—	—	—	—	—
X	25,80	—	—	—	—	—
XI	16,90	—	—	—	—	—
XII	0,20	—	—	—	—	—
XIII	45,81	101,52	28,30	0,110	0,424	2,05
T ₁	40,64	90,52	—	—	0,515	2,86
T ₂	19,09	27,84	—	—	0,445	0,87

Zürich, Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

Sur la nitration des méthane- et éthane-sulfonyl-p-phénétidines

par Frédéric Reverdin.

(8. XII. 28.)

Les méthane- et éthane-sulfonyl-p-phénétidines qui ont fait l'objet des recherches dont il va être rendu compte, n'ont pas encore été décrites et m'ont été fournies par la *Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz* (Bâle), que je remercie ici de sa grande obligeance.

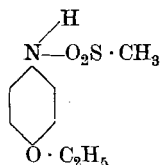
Ces combinaisons ont été obtenues par l'action des sulfochlorures de méthyle et d'éthyle, CH₃ · SO₂Cl et C₂H₅ · SO₂Cl, sur la p-phénétidine en suspension aqueuse en présence de carbonate de sodium ou de carbonate de calcium; M. le Dr O. *Billeter* de la Maison *Sandoz* a bien

voulu me fournir les renseignements suivants sur leur préparation et leurs propriétés:

On émulsionne autant que possible, 137 gr. de p-phénétidine avec 600 cm³ d'eau, puis on introduit à froid une demi-molécule de sulfochlorure de méthyle, soit 59 gr., ou de sulfochlorure d'éthyle, soit 66 gr. Les dérivés acylés se déposent à l'état huileux, tandis qu'il se dissout de la p-phénétidine. On ajoute une molécule de carbonate de sodium, puis peu à peu une seconde demi-molécule de sulfochlorure et on agite, jusqu'à ce que l'on constate l'absence de base diazotable, on chauffe à 80° pour détruire les dernières traces de sulfochlorure, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on filtre après refroidissement et on lave; le produit qui est généralement coloré en rougeâtre, est d'abord purifié en le dissolvant dans un litre d'eau, renfermant une molécule de soude caustique, puis en chauffant avec addition de noir animal, jusqu'à ce que la solution filtrée soit autant que possible, incolore; on filtre, on précipite de nouveau par un acide, on filtre et on lave; le produit séché est ensuite cristallisé dans l'alcool, dans lequel il est bien soluble à chaud et moins à froid, ou dans le benzène. L'essentiel est que la solution aqueuse et alcaline soit incolore, sinon il est difficile d'obtenir des cristaux incolores et en cas d'insuccès à ce point de vue, il faut encore additionner la solution benzénique de noir animal.

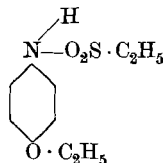
Ces produits donnent des dérivés alcoylés qui sont insolubles dans la lessive de soude.

La méthanesulfonyl-p-phénétidine:



est en petites aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 127°; elle est soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, un peu soluble à chaud dans la ligroïne, soluble à froid dans l'acétone.

L'éthanesulfonyl-p-phénétidine:



est en belles aiguilles prismatiques blanches et translucides, fusibles à 83°, et possède les mêmes solubilités que la précédente.

Ces deux composés donnent des sels alcalins; ils sont insolubles dans l'eau à froid, facilement solubles dans la lessive de soude à froid et dans le carbonate de sodium à chaud, ils sont plus difficiles à saponifier

que les autres dérivés acylés avec les réactifs ordinaires; l'acide sulfurique les saponifie, mais la réaction est accompagnée de la formation de dérivés sulfoniques.

Les résultats des analyses communiqués par M. *Billeter* ont été pour la méthanesulfonyl-p-phénétidine:

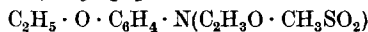
Calculé pour $C_9H_{13}O_3NS$	N 6,47%
Trouvé	„ 6,51%

et pour l'éthanesulfonyl-p-phénétidine:

Calculé pour $C_{10}H_{15}O_3NS$	N 6,11%
Trouvé	„ 6,06%

J'en ai préparé les *dérivés acétylés* en chauffant ces produits une demi-heure au bain-marie avec de l'anhydride acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

L'acétyl-méthanesulfonyl-p-phénétidine:

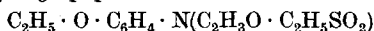


est en cristaux prismatiques blancs, fusibles à 112° , solubles dans l'alcool, l'acide acétique et la ligroïne à chaud, dans le benzène et dans l'acétone à froid.

7,430 mgr. subst. ont donné $0,363 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (21° ; 725 mm.)

Calculé pour $C_{11}H_{15}O_4NS$	N 5,45%
Trouvé	„ 5,41%

L'acétyl-éthanesulfonyl-p-phénétidine:



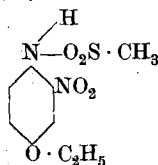
est aussi en cristaux prismatiques blancs qui fondent à 81° , elle est plus soluble à chaud dans l'alcool que la précédente, soluble à chaud dans la ligroïne et à froid dans l'acide acétique, le benzène et l'acétone.

5,030 mgr. subst. ont donné $0,228 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (21° ; 725 mm.)

Calculé pour $C_{12}H_{17}O_4NS$	N 5,16%
Trouvé	„ 5,02%

J'ai fait de nombreux essais de nitration de ces combinaisons par les différentes méthodes connues, mais sans entrer dans leurs détails, je me contenterai de relever ici celle qui, pour chacun des dérivés, m'a donné le meilleur résultat et de décrire seulement les combinaisons qui ont pu être sûrement caractérisées.

Mononitro-2-méthanesulfonyl-amino-1-éthoxy-4-benzène. (*Nitro-2-méthanesulfonyl-p-phénétidine*)¹⁾.



¹⁾ Voir pour la méthode de préparation le brevet allemand 164 130 (*Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*, *Erfd.* 8, 107) se rapportant à d'autres dérivés de la p-phénétidine. J'ai employé également ce procédé, en remplaçant l'acide nitrique de $D = 1,185$ par celui de $D = 1,4$, pour la préparation de dérivés dinitrés.

Ce dérivé a été obtenu en chauffant au bain-marie, pendant 1½ heure, une solution de 5 gr. de méthanesulfonyl-p-phénétidine dans 25 cm³ d'alcool additionné de 12 cm³ d'acide nitrique de D = 1.185. Il se dépose par refroidissement sous la forme de jolies aiguilles jaunecitron, qui après avoir été cristallisées dans l'acide acétique et dans l'alcool, ou dans un mélange de benzène et de ligroïne, fondent à 100°.

Le rendement en produit brut a été de 4,9 gr., soit 81 % de la théorie.

Ce produit est assez soluble à chaud dans l'eau, soluble à froid, en jaune brun, dans la solution de carbonate de sodium et dans la lessive de soude, facilement soluble à froid dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène et l'acétone, un peu soluble à froid dans la ligroïne et dans l'éther et bien soluble à chaud. Il fournit par saponification au moyen de l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, en le laissant en contact quelques heures, la *nitro-2-p-phénétidine* connue.

En essayant de cristalliser plusieurs fois ce dérivé dans l'acide acétique, j'ai toujours obtenu des aiguilles réunies en faisceaux, mais jamais des cristaux semblables aux gros cristaux prismatiques du dérivé correspondant de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine, dont il sera question plus loin et dont les caractères cristallographiques ont été déterminés.

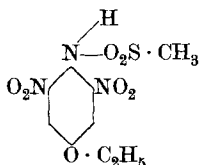
7,110 mgr. subst. ont donné 0,706 cm³ N₂ (19,5°; 721 mm)

6,075 mgr. subst. ont donné 0,593 cm³ N₂ (18,5°; 720 mm)

Calculé pour C₉H₁₂O₅N₂S N 10,77%

Trouvé „ 10,99%; 10,83%

Dinitro-2,6-méthanesulfonylamino-1-éthoxy-4-benzène. (*Dinitro-2,6-méthanesulfonyl-p-phénétidine.*)



Ce dérivé a été préparé de la même manière que le précédent en employant la même quantité d'acide nitrique de D = 1,4 et chauffant 1½—2 heures au bain-marie. Il se dépose par refroidissement en jolies aiguilles brillantes presque blanches, après avoir été lavées à l'eau, et cristallise dans l'acide acétique en jolies paillettes blanches, fusibles à 176-177°. On retrouve dans les eaux-mères de filtration une petite quantité du dérivé mononitré et le rendement en produit dinitré n'a été que de 2,8 gr. soit 40% seulement de la théorie.

Ce produit est insoluble dans l'eau, même à chaud, un peu soluble à froid et bien à chaud, en jaune, dans la solution de carbonate de sodium, soluble à chaud, en jaune-brun dans la lessive de soude, soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, très soluble à froid dans l'acétone, très peu soluble, même à chaud, dans la ligroïne et dans l'éther.

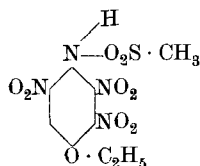
Il donne par saponification sulfurique à la température ordinaire la *dinitro-2,6-p-phénétidine* connue, et à la température du bain-marie le *dinitro-aminophénol* correspondant.

5,600 mgr. subst. ont donné 0,706 cm³ N₂ (20,5°; 722 mm.)

Calculé pour C₉H₁₁O₇N₃S N 13,77%

Trouvé „ 13,93%

Trinitro-2,3,6-méthanesulfonylamino-1-éthoxy-4-benzène (*trinitro-2,3,6-méthanesulfonyl-p-phénétidine*).



Je n'ai pu obtenir ce dérivé par nitration directe de la méthanesulfonyl-p-phénétidine, qu'avec un très mauvais rendement, par suite de la formation de produits solubles et en même temps de dérivé dinitré.

On a, par ex., introduit 2 gr. du produit à nitrer, dans 10 cm³ d'acide nitrique de D = 1,52, refroidi dans de la glace; l'introduction a été faite assez rapidement et la température est montée à 20—25°, il se dégage quelques vapeurs rutilantes et le produit de la réaction après avoir été refroidi et abandonné à la température ordinaire, qui remonte peu à peu à 30°, a été coulé sur glace. La quantité de produit déposé n'a été que de 0,5 gr. et le liquide filtré était fortement coloré. Le produit brut après de nombreuses purifications par l'alcool et par l'acide acétique dans lesquels il est plus difficilement soluble que les autres dérivés nitrés a laissé finalement déposer des aiguilles blanches dont le point de fusion n'était pas très net et qui coulaient à 235°. Ce dérivé a donné par saponification sulfurique la trinitro-2,3,6-p-phénétidine et a fourni à l'analyse les résultats suivants:

6,610 mgr. subst. ont donné 0,920 cm³ N₂ (17°; 729 mm.)

Calculé pour C₉H₁₀O₆N₃S N 16%

Trouvé „ 15,72%

Il se forme en même temps dans cette réaction du ou des dérivés dinitrés en sorte que le rendement en dérivé trinitré est finalement très-faible.

La détermination cristallographique des cristaux obtenus dans l'acide acétique a été exécutée par M. *Raymond Galopin*, que je remercie ici de son obligeance, et a donné les résultats suivants:

Cristal jaune, allongé selon la zone prismatique et aplatissement selon 110.

Cristallise selon le *Système Monoclinique*.

Formes observées:

(110) et ses symétriques ($\bar{1}\bar{1}0$): ($\bar{1}\bar{1}0$): ($\bar{1}\bar{1}0$)
 (100): ($\bar{1}00$)
 (010): ($0\bar{1}0$)
 (111): ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)
 (011): ($0\bar{1}\bar{1}$)
 (021): ($0\bar{2}\bar{1}$)

et tous les opposés au centre

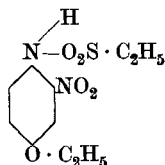
a : b : c = 0,5300 : 1 : 0,5995

$\beta = 117^\circ 57'$

	Observé	Calculé
(110): ($\bar{1}\bar{1}0$) =	50° 28'	
(110): (010) =	64° 46'	
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$): ($\bar{1}\bar{1}0$) =	57° 4'	
(010): (011) =	62° 1'	
(010): (100) =	65° 35'	65° 41'
(021): (010) =	43°	42° 57'

Les dérivés correspondants de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine ont été préparés de la même manière.

Mononitro-2-éthanesulfonylamino-1-éthoxy-4-benzène (nitro-2-éthanesulfonyl-p-phénétidine).



Ce composé cristallise en belles aiguilles prismatiques jaunes (alcool) ou en gros prismes jaune-brun (acide acétique), fusibles à 91—92°; il est très légèrement soluble à chaud dans l'eau, soluble à chaud en jaune-brun dans la solution de carbonate de sodium, peu soluble dans la lessive de soude, très soluble, même à froid, dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, l'éther et l'acétone, soluble à chaud dans la ligroïne, dans laquelle il cristallise en petites aiguilles jaune-citron.

On obtient aussi ce produit, avec un rendement de 52% de la théorie en introduisant dans une solution de 2 gr. de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine dans 20 cm³ d'acide acétique, 4 cm³ d'acide nitrique de D = 1,4, la température atteignant au maximum 28°.

La saponification sulfurique en chauffant ½ heure au bain-marie à la température maximum de 60° a fourni la nitro-2-p-phénétidine connue que l'on obtient également en laissant en contact quelques heures à la température ordinaire.

7,445 mgr. subst. ont donné 0,658 cm³ N₂ (19,5°; 728 mm)

5,720 mgr. subst. ont donné 0,533 cm³ N₂ (21°; 730 mm)

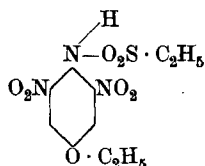
6,765 mgr. subst. ont donné 0,593 cm³ N₂ (20°; 728 mm)

Calculé pour C₁₀H₁₄O₆N₂S N 10,22%

Calculé pour C₁₀H₁₄O₆N₂S „ 9,7 %

Trouvé „ 9,88; 10,04; 9,78%

Dinitro-2,6-éthanesulfonylamino-1-éthoxy-4-benzène (dinitro-2,6-éthane-sulfonyl-p-phénétidine).



Ce dérivé cristallise dans l'alcool en jolies aiguilles prismatiques blanches ou très légèrement colorées en jaune, fusibles à 182°. Il est légèrement soluble à chaud dans l'eau, soluble à froid, en jaune, dans la solution de carbonate de sodium, peu soluble à froid, mais bien à chaud en brun-jaune dans la lessive de soude, très soluble à froid dans l'acétone, soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et dans le benzène, peu soluble dans la ligroïne et dans l'éther. Le rendement a été le même que pour le dérivé de la méthanesulfonyl-p-phénétidine.

La saponification sulfurique opérée en laissant en contact pendant quelques heures à la température ordinaire, a fourni la *dinitro-2,6-p-phénétidine* connue et la saponification pendant une heure à la température du bain-marie le *dinitro-aminophénol* correspondant.

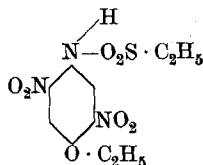
9,610 mgr. subst. ont donné 1,088 cm³ N₂ (20°; 729 mm.)

Calculé pour C₁₀H₁₃O₆N₃S N 13,16%

Calculé pour C₁₀H₁₃O₅N₃S „ 12,53%

Trouvé „ 12,65%

Outre ce dérivé dinitré j'en ai obtenu un autre; il correspond au *dinitro-2,5(3,6)-éthanesulfonylamino-1-éthoxy-4-benzène (dinitro-2,5(3,6)-éthanesulfonyl-p-phénétidine).*



Il a été préparé en introduisant, dans l'espace d'une heure, 4 gr. d'éthanesulfonyl-p-phénétidine dans 20 cm³ d'acide nitrique de D = 1,52, refroidi à -5°; l'introduction a été faite entre -5 et 0° et la température est montée à +2° au maximum, puis le produit de la réaction a été abandonné un instant et la température étant montée à 15°, avec dégagement gazeux, on a coulé sur de la glace, filtré et lavé; le rendement en produit brut, fondant à 150°, a été de 2,4 gr.

Ce produit repris par l'alcool, puis par l'acide acétique est en cristaux blancs, fusibles à 166—167°; il se forme également par nitration en solution acétique.

Il est facilement saponifié à la température ordinaire par l'acide sulfurique et fournit la *dinitro-2,5-p-phénétidine*.

Il est insoluble dans l'eau, soluble à froid en jaune-brun dans la solution de carbonate de sodium, peu soluble à froid et bien à chaud dans la lessive de soude, facilement soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, très soluble à froid dans l'acétone, insoluble dans la ligroïne et dans l'éther.

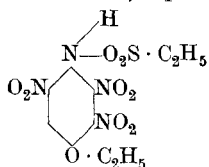
6,785 mgr. subst. ont donné 0,792 cm³ N₂ (22,5°; 730 mm.)

Calculé pour C₁₀H₁₃O₇N₃S N 13,16%

Calculé pour C₁₀H₁₃O₈N₃S „ 12,53%

Trouvé „ 12,95%

Enfin le *trinitro-2,3,6-éthanesulfonylamino-1-éthoxy-4-benzène (trinitro-2,3,6-éthanesulfonyl-p-phénétidine)* qui malgré de nombreux essais



n'a pu être obtenu qu'en petite quantité, a été préparé en introduisant 2 gr. du dérivé dinitré, fusible à 182°, dans 20 cm³ d'acide nitrique de D = 1,52 et chauffant 1/2 heure au bain-marie.

Ce produit est en jolies aiguilles blanches, solubles seulement à chaud dans l'alcool, son point de fusion n'est pas bien net et il coule à 229°. Il a fourni par saponification sulfurique la *trinitro-2,3,6-p-phénétidine* connue.

3,325 mgr. subst. ont donné 0,471 cm³ N₂ (21,5°; 722,5 mm.)

Calculé pour C₁₁H₁₂O₉N₄S N 15,40%

Trouvé „ 15,61%

Remarques. — Je voudrais faire ressortir quelques faits observés à l'occasion de ces recherches.

Nitration. — La nitration des méthane-et-éthanesulfonyl-p-phénétidines est généralement accompagnée de la formation de produits d'oxydation solubles, qui abaisse fortement les rendements en dérivés nitrés. Les autres combinaisons acylées de la p-phénétidine étudiées jusqu'à présent se comportent différemment.

C'est généralement le dérivé dinitré-2,3 que l'on obtient le plus facilement avec ces autres combinaisons acylées de la p-phénétidine et de la p-anisidine, comme je l'ai constaté dans mes précédentes recherches, tandis qu'avec les nouveaux produits étudiés c'est le dérivé dinitré-2,6 qui s'obtient le plus facilement, mais cette différence qui demande à être examinée de plus près provient peut-être des méthodes de préparation essayées.

Les dérivés nitrés de la méthanesulfonyl-p-phénétidine ont tous donné à l'analyse des résultats correspondants à des composés renfermant sans autre le ou les groupes „nitro“. Ceux de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine et particulièrement les dérivés mononitro-2, dinitro-2,6, dinitro-2,5 (mais non pas le dérivé trinitré qui n'a peut-être pas été obtenu complètement pur), ont donné des résultats correspondants à l'addition d'un atome d'oxygène dans la molécule; leur saponification montre que cet atome ne se trouve en tout cas pas dans le noyau. Il est probable qu'il est fixé au groupe éthyle (C₂H₅—O—SO₂) du résidu acylé.

Les essais de saponification en employant l'acide chlorhydrique ou les alcalis, au moyen desquels on aurait pu déceler la formation de l'acide sulfurique, ayant échoué,

dans les conditions où elles ont été essayées, je ne puis apporter de preuve pour le moment à l'appui de cette supposition.

Saponification. — Les dérivés nitrés des combinaisons étudiées sont saponifiés par l'acide sulfurique avec la plus grande facilité. Tandis que j'ai eu l'occasion dans mes recherches de constater que la saponification n'avait lieu dans plusieurs cas qu'après un certain temps de chauffe au bain-marie, j'ai observé que celle des dérivés nitrés des produits étudiés s'opérait déjà à froid en laissant en contact pendant quelques heures le composé à saponifier avec de l'acide sulfurique concentré. Ceci a été le cas pour les dérivés décrits, fusibles à 100°, 176–177°, 91–92°, 182°, 166–167° et 235°.

Ces produits se dissolvent du reste presque tous immédiatement dans l'acide sulfurique concentré.

Les groupes méthane- et éthanesulfonyles paraissent donc être moins solidement liés au résidu „amino“ que d'autres résidus „acylés“.

Lorsqu'on opère la saponification des dérivés nitrés de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine à la température du bain-marie, il y a en même temps élimination du groupe „éthyle“ et l'on obtient des nitro-aminophénols correspondants.

Points de fusion. — Une partie seulement des combinaisons renfermant le groupe éthanesulfonyle fondent à une température inférieure à celle des composés correspondants du méthanesulfonyle; ce sont l'éthanesulfonyl-p-phénétidine elle-même, son dérivé acétylé, ses dérivés mononitré en 2, et trinitré en 2,3,6, tandis que l'on constate le contraire pour le dérivé dinitré en 2,6.

Cristallisation. — Il faut signaler à ce sujet une grande différence dans la manière de cristalliser du dérivé mononitré en 2 de la méthanesulfonyl-p-phénétidine et du produit correspondant de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine. Tandis que le premier cristallise dans l'acide acétique en jolies aiguilles jaunes, réunies en faisceau, le second qui renferme, comme je l'ai dit, un atome d'oxygène supplémentaire, cristallise dans le même acide en magnifiques et volumineux cristaux prismatiques jaune-brun.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Zinkoxyd und Chlorophyll als optische Sensibilisatoren

von Jakob Böhi.

(10. XII. 28.)

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen über optische Sensibilisierung, die seit einer Reihe von Jahren von *E. Baur* und seinen Schülern unternommen wurden.

Wenn ein System lichtunempfindlich ist, genügt es manchmal, ihm eine kleine Menge eines andern Stoffes zuzufügen, um es gegen die Wirkung der von diesem Stoffe absorbierten Strahlen empfindlich zu machen. Diese Wirkung heisst optische Sensibilisierung, und die Substanz, die das Licht absorbiert und die Reaktion hervorruft, heisst der Sensibilisator. Die optische Sensibilisierung besteht also in einer Übertragung der Lichtenergie von einem lichtempfindlichen Stoff auf ein für sich lichtunempfindliches System, wobei der Sensibilisator grundsätzlich unverändert aus der Photolyse hervorgehen soll.

An Erklärungsversuchen für diese Erscheinung hat es niemals gefehlt, aber sie sind meist rein hypothetisch gewesen. Ich verzichte darauf, Theorien, wie sie in letzter Zeit von *Frank*¹⁾, *Cario*²⁾, *Chr. Winther*³⁾, *F. Schanz*⁴⁾ gegeben wurden, näher auszuführen, da diesbezügliche Erörterungen in der Arbeit von *Perret*⁵⁾ über Zinkoxyd als optischer Sensibilisator, ferner in einer Abhandlung von *A. Berthoud*⁶⁾ über photochemische Sensibilisierung zu finden sind.

All diesen Erklärungsversuchen fehlt aber eine einheitliche Deutung des Reaktionsverlaufes, indem sie nur in bestimmten Fällen den Sensibilisierungsvorgang zu deuten vermögen. Eine durchwegs für alle Sensibilisierungen anwendbare Theorie entwickelte *E. Baur*⁷⁾ im Jahre 1918. Sie gründet sich auf die Untersuchungen über den Becquerel-Effekt durch *G. Trümpler*⁸⁾, *E. Hatt*⁹⁾ und *E. Staehelin*¹⁰⁾, und nimmt an, dass die Energieübertragung durch molekulare Elektrolyse vor sich gehe.

Die Molekel eines lichtempfindlichen Stoffes (Sensibilisator) erleidet durch die Absorption eines Lichtquants eine photochemische Polarisation, in welchem Zustand sie zu molekularen Elektrolysen befähigt ist. Das verlagerte Valenzelektron kann, statt auf direktem Wege in seine stabile Dunkelbahn zurückzukehren, auch auf einem Umwege über einen elektrolytischen Prozess dahin gelangen. Die zum Betrieb der Elektrolyse zur Verfügung stehende Potentialdifferenz ergibt sich nach der *Planck-Einstein*'schen Gleichung $\epsilon = h \nu$ und ist gleich der Grösse des absorbierten Lichtquants.

Diese Deutung der Photolyse erklärt auch die Tatsache, dass die Zahl der lichtempfindlichen Systeme mit der Schwingungszahl des verwendeten Lichtes zunimmt, da die Grösse des Lichtquants ihr proportional ist, und damit nach der Annahme *Baur*'s die an der Molekel hervorgebrachte *Volta*'sche Spannung.

Diesen Zustand der photochemischen Polarisation eines Lichtempfängers bezeichnet *E. Baur* durch das Symbol

$$E \left\{ \begin{array}{l} \oplus \\ \ominus \end{array} \right.$$

das ausdrücken soll, dass der Sensibilisator im phototropen Zustand einen Oxydator-Reduktor darstellt und mit den beiden Elektroden einer elektrolytischen Zelle verglichen werden kann.

Ein lichtempfindliches System ist vollständig, wenn es ausser dem Sensibilisator sowohl noch einen anodischen wie einen kathodischen

1) Z. Physik **9**, 259 (1922).

4) Pflüger's Arch. ges. Physiol. **190**, 311 (1921).

2) Z. Physik **10**, 185 (1922).

5) J. chim. phys. **23**, 97 (1926).

3) Z. wiss. Phot. **21**, 175 (1921).

6) Z. physikal. Ch. **120**, 174 (1926).

7) Helv. **1**, 186 (1918); Z. El. Ch. **29**, 105 (1923); **34**, 595 (1928).

8) Z. physikal. Ch. **90**, 385 (1915).

9) Z. physikal. Ch. **92**, 513 (1917).

10) Z. physikal. Ch. **94**, 542 (1920).

Depolarisator enthält, und wir können dann jede Photolyse ganz allgemein durch folgendes Schema darstellen:

$$E \begin{cases} \oplus + \text{anodischer Depolarisator} = \text{Oxydationsprodukt} \\ \ominus + \text{kathodischer Depolarisator} = \text{Reduktionsprodukt} \end{cases}$$

Als Sensibilisatoren können sich vertreten Zinkoxyd, Silberbromid, photodynamische Farbstoffe und, wie im zweiten Teil dieser Arbeit gezeigt wird, auch Chlorophyll.

Als Depolarisatoren eignen sich:

kathodisch: ganz allgemein reduzierbare Körper, wie Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze, Berlinerblau, dann reduzierbare organische Farbstoffe, bei denen geringe Effekte am Farbwechsel zu sehen und die deswegen zur Untersuchung besonders vorteilhaft sind;

anodisch: oxydable Körper, wie Glycerin, Traubenzucker, Benzidin in alkoholischen Lösungsmitteln, aliphatische Amine, Terpentinöl, Piperidin, Phenylhydrazin etc.

Aus der Theorie *Baur's* lassen sich nun weitgehende Folgerungen für das Verhalten des Photolysenvorganges und die Wirkung der Photolysenprodukte auf den Verlauf desselben ziehen.

Als solche Folgerungen zitiert *E. Baur*¹⁾:

1. Gleichlauf der sensibilisierten Photolysen mit den zugehörigen Elektrolysen.
2. Unabhängigkeit des Anoden- und Kathodenvorganges der sensibilisierten Photolysen.
3. Unabhängigkeit einer bestimmten sensibilisierten Photolyse von der besonderen Natur des Sensibilisators.
4. Hemmung der Photolyse durch die Photolysenprodukte.
5. Forderung der Wasserphotolyse.
6. Schutz des Sensibilisators durch die von ihm bewirkte Photolyse.

In den letzten Jahren wurde in *Baur's* Laboratorium eine Menge experimentellen Materials beigebracht, das durchwegs diese Bedingungen zu erfüllen vermag. Es besteht aber immer noch ein Bedürfnis nach weiterem experimentellem Tatsachenmaterial. Vor allem ist noch eine grössere Variation der Sensibilisatoren wie auch der Depolarisatoren wünschenswert. Das ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Im ersten Teil werden durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolysen von Berlinerblau, Kupfersalzen und Knallgas behandelt. Im zweiten Teil wird an Stelle des Zinkoxyds der Sensibilisator des Assimilationsprozesses der Pflanzen, das Chlorophyll, in Systemen mit organischen Farbstoffen angewandt.

I. Zinkoxyd als optischer Sensibilisator.

Die ersten systematischen Versuche über die photolytische Wirksamkeit des Zinkoxyds wurden von *Eibner*²⁾ unternommen. Den Anstoss zu seinen Untersuchungen gab die Beobachtung, dass unter dem Einfluss des Lichtes verschiedene in der Maltechnik verwendete Öl- und Aquarellfarben in Mischung mit Zinkoxyd bedeutend lichtunechter sind, als bei dessen Abwesenheit, dass weiter diese Lichtunechtheit durch arabischen Gummi oder Glycerin und bei Belichtung der Mischung unter Glas (mangelnder Luftzutritt) erhöht wird.

¹⁾ Z. El. Ch. **34**, 595 (1928).

²⁾ Ch. Z. **35**, 753, 774, 786 (1911).

Wichtig sind ferner die Arbeiten von *Chr. Winther*¹⁾. Er untersuchte die optischen Eigenschaften des Zinkoxyds und fand, dass dessen Lichtabsorption im Violett beginnt und ein Maximum bei 366 $\mu\mu$ erreicht.

Winther belichtete eine Reihe anorganischer Verbindungen (Silber-, Quecksilber-, Blei-, Wismut-Verbindungen) in Mischung mit Zinkoxyd und konstatierte mehr oder weniger starke photochemische Umsetzung (Metallausscheidung). Weitere Ergebnisse seiner Arbeiten sind ferner, dass 1. Zinkoxyd den Photolysenprozess chemisch unverändert verlässt, und dass 2. die untersuchten Reaktionen unabhängig vom basischen Charakter des Zinkoxyds verlaufen.

Solche durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolysen wurden darauf eingehend von *E. Baur* und seinen Mitarbeitern untersucht und nach seiner Theorie erklärt. *A. Perret*¹⁾ untersuchte die Systeme Zinkoxyd + Silbernitrat, Zinkoxyd + Quecksilber(II)chlorid, sowie Zinkoxyd + Methylenblau, während *C. Neuweiler*²⁾ zeigte, dass Zinkoxyd im Licht auf wässrige Lösungen organischer Farbstoffe der verschiedensten Klassen photolytisch wirksam ist.

Von besonderem Interesse sind reversible Photolysen, deren klassische Beispiele man bei den Küpenfarbstoffen findet.

A. Perret macht in seiner Arbeit auf einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Oxydations-Reduktionspotential der Farbstoffe und dem Vermögen des Zinkoxyds, bei Farbstoffen eine Photolyse zu bewirken, aufmerksam. Er findet, dass Methylenblau durch Zinkoxyd sensibilisiert wird, nicht aber das bedeutend negativere Safranin.

*Blumenthal*³⁾ fand das Reduktionspotential von Methylenblau zu + 0,42 Volt, das von Safranin zu + 0,15 Volt. *Neuweiler* konnte jedoch zeigen, dass auch Safranin photolysiert wird mit Zinkoxyd, allerdings schwerer als Methylenblau.

In *Eibner's* Arbeit wird Berlinerblau durch Zinkoxyd verküpt. Diese Photolyse, die sicher ein arbeitspeichernder Vorgang ist, interessiert daher ihrer lichtenergetischen Verhältnisse halber. Wir suchten sie nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu verfolgen. Ferner stellten wir uns die Frage: Kann man statt Berlinerblau noch schwerer reduzierbare Stoffe nehmen und wie weit erstreckt sich überhaupt die Sensibilisierung mit Zinkoxyd nach der Reduktionsseite hin, kann man eventuell bis zum Wasserstoff kommen?

Dass die elektropositiven Metalle wie Platin und Gold sensibilisiert werden, darüber berichteten neulich *A. K. Bhattacharya* und *N. R. Dhar*⁴⁾ in einer Arbeit, betitelt „Zinkoxyd als allgemeiner optischer Sensibilisator“. Sie fanden, dass Salze der Edelmetalle, Platin und Gold, durch feinverteiltes Zinkoxyd sensibilisiert werden unter Metallausscheidung.

Wir versuchten, diese elektropositiven Ionen wie Platin und Gold, ferner die von *Perret* untersuchten, schon etwas elektronegativeren

¹⁾ J. chim. phys. **23**, 97 (1926).

²⁾ Z. wiss. Phot. **25**, 186 (1928).

³⁾ M. *Blumenthal*, Diss. Zürich 1924.

⁴⁾ C. **1928**, I. 648; Quarterly J. Indian chem. Soc. **4**, 299—306 (1927), Allahabad (Indien).

Silber- und Quecksilberionen, durch noch stärker negative zu ersetzen. Wie weit das gelungen ist, wird darzulegen sein.

Versuche.

Für alle Versuche wurde Zinkoxyd desselben „chemisch reinen“ Präparates der Firma *Siegfried* in Zofingen verwendet, mit dem auch *A. Perret* und *C. Neuweiler* gearbeitet haben.

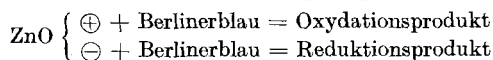
Belichtet wurde stets in wässriger Lösung. Um eine grosse Wirkung zu haben, war es nötig, das Zinkoxyd im Wasser in Suspension zu halten, was durch Umdrehen des Belichtungsgefässes erreicht wurde. Alle Photolysen wurden luftfrei durchgeführt, da der Luftsauerstoff kathodisch als Depolarisator wirken kann. Das kommt namentlich typisch bei Küpenfarbstoffen zum Ausdruck, bei denen bei lufthaltiger Belichtung die Photolyse meist gar nicht sichtbar wird, da der Luftsauerstoff die Küpe gleich bei ihrer Entstehung rüccoxydiert.

Das zu belichtende System wurde in zylindrischen Gefässen von ca. 200 cm³ Inhalt (jede Füllung betrug 150 cm³) mit eingeschliffenen Hahnstopfen eingefüllt und der Schliff mit Wachs-Kolophonium zur Dichtung umgossen. Zur Entlüftung wurden die Flaschen 1 Stunde mit einer Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, der Hahn geschlossen und ebenfalls mit Wachs-Kolophonium umgossen, um ein Undichtwerden während der Belichtung zu verhindern.

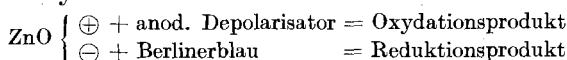
Als Lichtquelle diente eine Osram-Nitra-lampe (3000 Kerzen). Die Belichtung der Flaschen erfolgte in einem Abstand von 60 cm von der Lampe.

a) Die Photolyse von Berlinerblau.

*Eibner*¹⁾ beschreibt als erster die Lichtempfindlichkeit von Berlinerblau in Mischung mit Zinkoxyd. Er konstatiert auch, dass diese Empfindlichkeit durch Zusätze wie arabischen Gummi oder Glycerin erhöht wird und dass der Ausbleicheffekt im Dunkeln wieder zurückgeht. Da es sich also um eine reversible Photolyse handelt, muss das Licht für deren Zustandekommen eine bestimmte Arbeit leisten. Um einen ungefähren Begriff der energetischen Verhältnisse zu bekommen, bestimmte ich das Reduktionspotential des Berlinerblaus mit n. Kaliumchlorid als Elektrolyt und fand es zu + 0,47 Volt. Die Photolyse erfordert also ungefähr denselben Energieaufwand wie diejenige von Methylenblau. Nach *Baur's* Theorie lautet die Photolysengleichung:



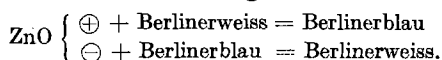
für das binäre System und



für das ternäre System.

¹⁾ a. a. O.

Beide Systeme habe ich näher untersucht und besonderes Gewicht auf die quantitative Bestimmung des kathodischen Reduktionsproduktes, des Berlinerweiss gelegt. Im ternären System, bei Anwesenheit von Traubenzucker als anodischer Depolarisator, betrug die maximale Reduktion 36%, im binären nur 15% des vorhandenen Berlinerblaus. Das heisst, die Photolyse schreitet nicht proportional mit der Belichtung weiter, sondern sie kommt frühzeitig zum Stillstand. Es bildet sich ein stationärer Zustand, indem das kathodische Photolysenprodukt, das Berlinerweiss, anodisch depolarisiert. Wir können das durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Eine zweite Möglichkeit, dass das Oxydationsprodukt des organischen Depolarisators (Traubenzucker) kathodisch depolarisiert, dürfen wir ausschliessen. Es zeigen sich hier also ähnliche Verhältnisse wie sie *K. Burgherr*¹⁾ bei Systemen von photodynamischen Farbstoffen mit Silbernitrat gefunden hat.

Ein solches Verhalten ist für das binäre System ohne weiteres verständlich. Hingegen sollte man im ternären System erwarten, dass die Photolyse, sofern ein Überschuss des anodischen Depolarisators zugefügt wird, linear mit der Belichtung fortschreitet. Einen solchen Fall werde ich später beschreiben beim System $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4 + \text{Traubenzucker}$. Wir haben also hier scheinbar einen Widerspruch, indem in demselben System eine Variation des kathodischen Depolarisators einen ganz verschiedenen Verlauf der Photolyse zur Folge hat. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich aber dadurch erklären, dass für das Einstellen oder Nichteinstellen eines stationären Zustandes, nur zwei im System enthaltene Stoffe verantwortlich gemacht werden können, nämlich der zugefügte anodische Depolarisator und das kathodisch entstehende Reduktionsprodukt. Zeigt der anodische Depolarisator weit stärkere Tendenz sich zu oxydieren als das kathodische Reduktionsprodukt, wie im Fall $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4 + \text{Traubenzucker}$, so wird die Reaktion linear fortschreiten. Sie wird verzögert oder kommt sogar zum Stillstand, wenn das kathodische Reduktionsprodukt ein gleich starker oder stärkerer Sauerstoffakzeptor ist als der zugefügte anodische Depolarisator, wie bei der Photolyse des Berlinerblaus.

Bei der sensibilisierten Photolyse des Berlinerblaus durch Zinkoxyd kann vielleicht noch ein weiteres Moment den frühzeitigen Stillstand der Photolyse begünstigen. Farbstoff wie Zinkoxyd sind beide ganz unlöslich in Wasser und werden durch Drehen der Flasche durchgeschüttelt. Die Flasche ist am Anfang stark blau und blasst mit fortschreitender Belichtung aus. Im ternären System ist sie im Endpunkt der Photolyse nur noch ganz schwach blau, fast weiss, und nach dem

¹⁾ Z. wiss. Phot. 24, 393 (1927).

Aussehen zu urteilen würde man eine fast vollständige Reduktion vermuten. Wie die Analyse zeigt, sind aber noch mindestens 60% des Farbstoffes unverändert vorhanden. Da die Farbstoffteilchen zuerst nur oberflächlich reduziert werden, umgibt sich jedes Teilchen mit einer Kruste von Berlinerweiss, die dann den Farbstoff vor weiterer Lichtwirkung schützt. Auch kann Farbstoff durch Zinkoxyd eingeschlossen werden und sich dann passiv verhalten.

Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, dass bei der Auflösung des Reaktionsproduktes in Titantrichlorid, die Lösung für einen kurzen Moment blau und dann erst farblos wird.

Quantitative Bestimmung des Ausbleicheffektes.

Anfangs versuchte ich, sowohl das Zinkoxyd wie das Berlinerblau gesondert für jeden Versuch abzuwägen und dann mit dem Wasser in die Flaschen zu bringen. Dabei zeigte sich aber, dass stets etwas Farbstoff sich zu kleinen Klümpchen zusammenballte, oder an der Glaswandung festhaftete, und sich deshalb beim Schütteln nicht in eine homogene Mischung bringen liess, so dass zwei gleiche Versuchsansätze ganz verschieden stark blau gefärbt erschienen. Es war deshalb notwendig, Zinkoxyd und Berlinerblau trocken zusammen zu bringen und durch Zerreiben eine möglichst homogene Mischung herzustellen, die sich in Wasser durch Schütteln gleichmässig verteilen liess.

Die Zusammensetzung der Mischung wählte ich ganz empirisch, nämlich:

2 g Berlinerblau
und 30 g Zinkoxyd.

Für jeden Versuch füllte ich genau 1 g dieser Mischung und genau 150 cm³ Wasser (+ Depolarisator) in die Belichtungsflasche. In dieser Farbstoffkonzentration erschien die Mischung kräftig blau gefärbt und ein Bleicheffekt war, innerhalb für den Versuch brauchbarer Zeit, sichtbar. Bei lufthaltiger Belichtung blieb der Bleicheffekt aus, alle Versuche wurden daher vor der Exposition entlüftet.

Nach der Belichtung wurden die Flaschen durch Einleiten sauerstofffreien Kohlendioxyds auf Atmosphärendruck gebracht, dann ca. 2 Stunden ruhig stehen gelassen, wobei sich Zinkoxyd, Berlinerblau und Berlinerweiss, alles in Wasser ganz unlösliche Körper, vollständig absetzten. Die wässrige Lösung über dem Niederschlag wurde ganz klar. Von dieser hebte ich genau 130 cm³ ab, ohne dabei den Niederschlag aufzuwirbeln, während in die Flasche Kohlendioxyd nachströmte. Der Wasserspiegel der verbliebenen 20 cm³ Lösung befand sich noch 1 cm über dem festen Niederschlag.

Nun wurden 100 cm³ einer 0,01-n. Titantrichloridlösung (TiCl₃ gelöst in konz. Salzsäure) zufließen gelassen, wobei sich der Niederschlag glatt auflöste. Durch Titration mit 0,1-n. Ferrichloridlösung aus einer Mikrobürette ergab sich der Überschuss an Titantrichlorid.

Aus der Differenz des Verbrauches an Titantrichlorid für die nicht belichtete (Blindprobe) und die belichtete Probe konnte auf die vorhandene Menge Berlinerweiss geschlossen werden.

Diese Methode ergab sich folgendermassen: Zur Bestimmung musste der Farbstoff irgendwie in Lösung gebracht werden, wozu nur konz. Salzsäure in Frage kam. Ohne das Wasser zu entfernen, wäre zur Auflösung nahezu 1 Liter konz. Salzsäure notwendig gewesen, weil Berlinerblau bei Gegenwart von nur wenig Wasser ausfällt. Eine solche Bestimmung war daher von vorneherein aussichtslos.

Ein Filtrieren suchte ich zu vermeiden; erstens wäre es nicht einfach gewesen, luftfrei zu arbeiten, zweitens hätte es Schwierigkeiten bereitet, den Niederschlag quantitativ aus der Flasche heraus auf das Filter zu bringen. Ich versuchte auch, nach dem Entfernen des Wassers den Niederschlag in konz. Salzsäure zu lösen und das Berlinerblau mit Titantrichlorid zu bestimmen. Der in der Salzsäure vorhandene Sauerstoff genügte aber, eine teilweise bis vollständige Oxydation zu bewirken, so dass für belichtete und Blindproben gleichviel Titantrichlorid verbraucht wurde.

Durch direktes Auflösen des Niederschlages in einer Lösung von Titantrichlorid in konz. Salzsäure konnte dieses Übel vermieden werden. Die Titantrichloridlösung wurde in Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt, in welcher der Titer tagelang konstant blieb¹⁾.

Als Indikator verwendete ich bei der Titration Kaliumrhodanid. In ganz konz. Salzsäure wird es aber zerstört. Ich titrierte deshalb bis fast zum Endpunkt, verdünnte dann auf ca. das doppelte Volumen mit ausgekochtem Wasser, setzte den Indikator zu und titrierte bis zum Farbumschlag. Von Anfang an durfte nicht verdünnt werden, um ein lausiges Ausfallen des Berlinerblaus zu vermeiden.

Zuerst stellte ich den Verbrauch an Titantrichlorid für genau 1 g Berlinerblau-Zinkoxydmischung fest, der, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist, etwas schwankt.

4 Proben brauchten zur Reduktion 72,4, 74,2, 75,8, 73,6 cm³ TiCl₃-Lösung, woraus sich ein Mittelwert von 74,0 cm³ ergibt.

Für gleiche Farbstoffmengen für sich allein wurden genau gleiche Mengen Titantrichlorid zur Reduktion gebracht. Die Schwankungen konnten daher nicht von Titrationsfehlern herrühren, und der Fehler musste in der Unhomogenität der Berlinerblau-Zinkoxyd-Mischung gesucht werden und war daher unvermeidlich.

Alle Zahlen wurden daher auf den Mittelwert bezogen, so dass der Fehler, wie folgende kleine Rechnung zeigt, im ungünstigsten Fall ± 1,5% beträgt.

Nach 20-stündiger Belichtung war der Verbrauch an Titantrichlorid 47,2 cm³ 0,01-n. Lösung. Daraus ergibt die Berechnung für die vor-

¹⁾ Apparatur siehe *E. Knecht* und *E. Hibbert*, *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*, S. 63 (1925).

handene Menge Berlinerblau in Prozenten, bezogen auf die beiden extremsten Werte sowie den Mittelwert:

$$\begin{array}{l}
 + 1,4\% \left\{ \begin{array}{l} 65,2\% \text{ bezogen auf } 72,4 \\ 63,8\% \qquad \qquad \qquad 74,0 \text{ (Mittelwert)} \\ - 1,5\% \left\{ \begin{array}{l} 62,3\% \qquad \qquad \qquad 75,8 \end{array} \right. \end{array} \right.
 \end{array}$$

Im ternären System wurde Traubenzucker als anodischer Depolarisator verwendet. Der Versuchsansatz war:

- 1 g Berlinerblau-Zinkoxyd-Mischung
- 50 cm³ Wasser
- 100 cm³ 0,01-n. Traubenzuckerlösung

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Belichtungszeit in Stunden	Überschuss 0,01-n. TiCl ₃ in cm ³	Verbrauch an TiCl ₃ zur Reduktion des noch vorhandenen Berlinerblau	Berlinerblau reduziert durch das Licht	
				in %	in mg.
1	6	43,8	64,2	13,4	8,4
2	9	49,0	57,0	23,0	14,3
3	12	55,2	52,8	29,5	18,4
4	15	59,2	48,8	34,1	21,2
5	20	60,6	47,2	36,2	22,6
6	20 Stunden Dunkel	33,6	74,8	0,0	0,0
im binären System (ohne Traubenzucker)					
1	50	45,9	62,1	16,0	10
2	60	44,8	63,1	14,8	9,3

Bei jedem Versuch wurden 100 cm³ Titantrichloridlösung vom Titer 1,08 zugegeben. Alle Zahlen sind in cm³ 0,01-n. Lösung angegeben, das macht also 108 cm³ 0,01-n. TiCl₃.

Sämtliche Dunkelversuche verlaufen negativ (vergl. Versuch Nr. 6).

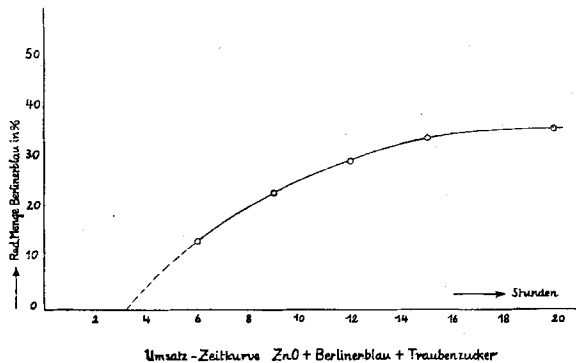


Fig. 1.

Wie die Fig. 1 zeigt, beginnt im ternären System die Ausbleichkurve nicht im Nullpunkt, sondern etwas später. Das ist auf Spuren von Sauerstoff zurückzuführen, die bei der Entlüftung nicht entfernt wurden und am Anfang der Photolyse depolarisierend wirken.

Im binären System begnügte ich mich mit der Bestimmung des Endpunktes der Photolyse, der sich nach 50 bis 60-stündiger Belichtung einstellt. Nach 20 Stunden Belichtung war noch kein Effekt sichtbar.

b) Die Photolyse von Kupfersulfat.

Ternäres System: Wenn wir eine wässrige Kupfersulfatlösung mit Zinkoxyd bei Gegenwart eines anodischen Depolarisators wie Traubenzucker oder Glycerin luftfrei belichteten, so beobachteten wir schon nach 2 Stunden eine deutliche Gelbfärbung, die bei weiterer Belichtung immer intensiver rotbraun wurde. Die entsprechende Dunkelkontrolle blieb ganz unverändert und behielt die ursprüngliche blaugrüne Farbe. Auch der lufthaltige Versuch war nach 20-stündiger Belichtung so gut wie unverändert und verfärbte sich erst bei weiterer Belichtung ganz schwach. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fiel im ersten Fall metallisches Kupfer in Form eines roten Niederschlages aus, während der Dunkel- und Luftversuch ohne Niederschlagsbildung sich klar lösten. Die Braunfärbung ist daher auf eine Lichtwirkung zurückzuführen und beruht auf der Reduktion des Cupri-ions über die Cuprostufe zum metallischen Kupfer.

Schüttelt man eine Kupfersulfatlösung mit Zinkoxyd, so wird das Kupfer als blaugrünes Hydroxyd oder basisches Salz gefällt. Bekanntlich reduzieren fast alle Zuckerarten alkalische Kupferlösungen, eine Reaktion, die häufig zur quantitativen Bestimmung des Trauben- und Rohrzuckers angewandt wird¹⁾. Es ist daher die Vermutung nahe liegend, dass die Alkalinität des Zinkoxyds genügen könnte, um die beobachtete Reaktion zu verursachen. Ferner spaltet Cuprihydroxyd namentlich in der Wärme Wasser ab und geht in das schwarze Kupferoxyd über²⁾.

Dass diese Befürchtungen im obigen Fall auszuschliessen sind, zeigt schon das Ausbleiben der Braunfärbung beim Dunkelversuch.

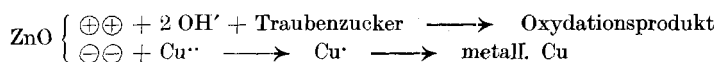
Das durch Zinkoxyd gefällte Kupfer(II)salz ist ganz stabiler Natur und ist wahrscheinlich nicht das Hydroxyd, sondern ein basisches Salz, wie es auch durch Soda gefällt wird. Eine Probe davon war nach 14-tägigem Stehen im Dunkeln noch unverändert blaugrün; eine weitere Probe von Zinkoxyd und Kupfersulfat, die 30 Minuten zum Kochen erhitzt wurde, blieb ebenfalls unverändert.

Dass für das Zustandekommen der Photolyse wirklich auch Zinkoxyd nötig ist, zeigt folgender Versuch:

¹⁾ Vergl. *Lunge-Berl*, IV, 189.

²⁾ Vergl. z. B. *Hofmann*, Lehrbuch d. anorg. Chemie, 528.

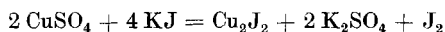
Ich fällte Kupfer(II)salz, wusch mit Wasser bis neutral¹⁾ und belichtete diesen blaugrünen Niederschlag mit Traubenzuckerlösung luftfrei, ohne irgend eine Veränderung wahrzunehmen. Alle diese Versuche zeigen also, dass die beobachtete Reaktion nur eine durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolyse sein kann, die wir durch folgende Gleichung darstellen wollen:



Der Versuchsansatz war:

1 g Zinkoxyd
50 cm³ 0,01-n. CuSO₄
50 cm³ Wasser
50 cm³ 0,1-n. Traubenzuckerlösung

Nach der Belichtung wurden alle Versuche mit derselben Menge verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Zinkoxyd in Lösung ging und metallisches Kupfer ausfiel. Im Filtrat bestimmte ich das in Lösung verbliebene Kupfer nach der Methode *de Haën-Low*²⁾, die darauf beruht, dass man eine Cuprisalzlösung mit Kaliumjodid versetzt, wobei nach der Gleichung:



das Kupfer als unlösliches Cuprojodid gefällt wird, während je 1 Atom Kupfer 1 Atom Jod in Freiheit setzt. Letzteres wird durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2.

Versuch	Belichtungszeit in Stunden	Farbe nach der Belichtung	Cu-Menge im Filtrat in %	Cu-Menge reduziert	
				in %	in mg.
1	14	schwach gelb	89,5	10,5	3,3
2	24	orange- gelb	78,5	21,5	6,8
3	40	orange- braun	64,7	35,3	11,2
4	60	rotbraun	51,2	48,8	15,7
5	70	stark rot- braun	40,3	59,7	18,9
6	95	stark rot- braun	20,5	79,5	25,1

¹⁾ Zinkoxyd mit Wasser geschüttelt reagiert neutral gegen Lackmus.

²⁾ Z. anorg. Ch. 55, 119 (1907); W. D. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. Bd. II, 581.

Die reduzierte Kupfermenge als Funktion der Zeit aufgetragen, gibt eine gerade Linie (Fig. 2). Die Photolyse schreitet also hier, im Gegensatz zu derjenigen des Berlinerblau, weiter, bis alles Cupri-ion kathodisch zu metallischem Kupfer reduziert ist.



Fig. 2.

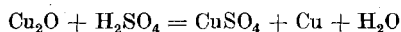
Im angegebenen Versuchsansatz kann natürlich die Kupfermenge variiert werden. Die gewählte Konzentration war insofern praktisch, als in relativ kurzer Zeit prozentual grosse Umsetzung erfolgte.

Der Photolyseverlauf ist also kurz zusammenfassend folgender:

Der anodische Sauerstoff wird vollständig vom Traubenzucker verbraucht.

Kathodisch bildet sich durch Reduktion zuerst gelbes Cuprohydroxyd, welches unter Wasserabspaltung in das orangerote Cupro-oxyd übergeht, das weiter zum metallischen Kupfer reduziert wird.

Ginge die Reduktion nur bis zur Cuprostufe (Cupro-oxyd), so würde, wenn alles ursprünglich zugegebene Kupfer in dieser Reduktionsstufe vorläge, nach dem Ansäuern im Filtrat 50% des Kupfers gefunden, da das Cupro-oxyd mit Schwefelsäure nach der Gleichung:

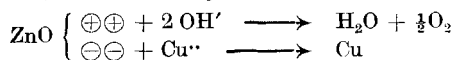


zerfällt. Die Versuche 5 und 6 zeigen aber, dass weniger als 50% Kupfer bei genügend langer Exposition im Filtrat vorhanden sind. Das beweist, dass die Reduktion im Licht bis zur Metallstufe geht.

Ganz analoge Verhältnisse werden angetroffen, wenn man an Stelle des Kupfersulfates Cuprichlorid verwendet, oder wenn der Traubenzucker durch das ebenfalls anodisch depolarisierende Glycerin ersetzt wird.

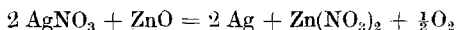
Binäres System:

Die Photolyse im binären System ist zu formulieren:

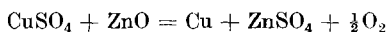


und verlangt die Entstehung der Photolyseprodukte Kupfer und

Sauerstoff. In Analogie zu Befunden *Perret's*¹⁾ bei Silbernitrat und Quecksilberchlorid



wäre der Ansatz stöchiometrisch zu schreiben:



Der Versuchsansatz war:

1 g Zinkoxyd
50 cm³ 0,01-n. CuSO₄
100 cm³ Wasser

Das System zeigte nun in der Tat beim Belichten eine Veränderung, indem die Farbe von blaugrün in grauschwarz überging. Um diesen Effekt deutlich zu bekommen, musste, gut entlüftet, 50—70 Stunden belichtet werden. Beim Ansäuern löste sich alles bis auf kleine Mengen eines schwarzen Rückstandes; ich filtrierte und fand im Filtrat noch 90% Kupfer. Der Kupfergehalt des unlöslichen Rückstandes betrug demnach rund $\frac{1}{20000}$ Mol Cu oder 3 mg. Es war nicht möglich, diese kleine Menge zu identifizieren, d. h. festzustellen, ob es sich wirklich um metallisches Kupfer oder um ein Oxyd desselben handle. Gestützt auf die Erfahrungen im ternären System machten wir die Annahme, dass metallisches Kupfer vorliege. War die Annahme richtig, so musste eine dem reduzierten Kupfer äquivalente Menge Sauerstoff frei geworden sein und wir versuchten daher letzteren irgendwie nachzuweisen.

Ein kugelförmiges Glasgefäß von 200 cm³ Inhalt, ausgestattet mit einem U-förmigen Manometer-Rohr und einem zweiten kurzen Rohransatz zur Beschickung, wurde mit ZnO + CuSO₄ + Wasser in der bekannten Mischung gefüllt und in das U-Rohr Quecksilber gebracht; dann wurde am Manometer-Rohr mit einer Quecksilberpumpe, am kurzen Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, und darauf beide Rohre zugeschmolzen. Der Druck im Gefäß betrug 15 mm Hg (Wasserdampfdruck) und war direkt am angebrachten Manometer ablesbar. Diese Ablesung musste stets bei gleicher Temperatur erfolgen. Nach der Photolysegleichung entsteht auf 1 Mol Kupfer $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff. Werden, wie oben erwähnt, 10% Kupfer reduziert, so würde das $\frac{1}{40000}$ Mol Sauerstoff entsprechen. Unter Normalbedingungen sind das rund 0,5 cm³ Sauerstoff. Wie eine kurze Überschlagsrechnung ergibt, müsste die Entwicklung dieser Menge Sauerstoff im vorliegenden Versuch eine Druckerhöhung von 15 auf 21 mm Hg verursachen, also deutlich sichtbar werden.

Wiederholte Versuche waren aber alle negativ, indem nicht die geringste Druckerhöhung infolge der Photolyse eintrat.

In einem weitem Versuche benützte ich zum Nachweis des Sauerstoffs die Eigenschaft von feuchtem Phosphor, sehr geringe Mengen

¹⁾ a. a. O.

Sauerstoff unter Lichterscheinung und starker Nebelbildung zu absorbieren.

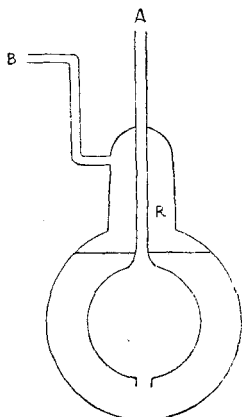


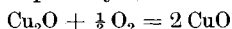
Fig. 3.

Das in Fig. 3 abgebildete Gefäß wurde mit dem System Zinkoxyd + Kupfersulfat + Wasser gefüllt und beim Durchleiten von sauerstofffreiem Stickstoff (von A nach B) zur Vertreibung der Luft ausgekocht. Bei B wurde darauf das Gefäß mit einer Phosphorpipette verbunden. Durch Einleiten bezw. Zurücksaugen von Stickstoff bei A in das unten kugelförmig erweiterte Rohr konnte das im Raume R über der Füllung sich befindende Stickstoffgas beliebig in die Phosphorpipette gebracht und zurückgenommen werden, ohne dass neues Gas hinzukam. Diese Operation wurde unter Schütteln und Erwärmen der Lösung so oft wiederholt, bis das Gas, in die Phosphorpipette gebracht, keine Nebelbildung mehr gab. Um das Gefäß mit dem Zinkoxyd schütteln zu können, war die ganze Apparatur auf einer Schüttelvorrichtung passend montiert.

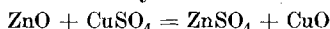
Zuerst liess ich den Versuch 24 Stunden im Dunkeln gehen (unter Schütteln), ohne eine Graufärbung der Lösung noch eine Reaktion auf Sauerstoff zu bekommen. Nun wurde belichtet. Schon nach 15 Stunden war eine sehr deutliche Schwärzung eingetreten, aber ohne dass man Sauerstoff hätte nachweisen können. Das rasche Eintreten des Effektes ist durch die völlige Abwesenheit der Luft bedingt. Längere Belichtung vermochte die Schwärzung nur noch mässig zu verstärken, während weitere Prüfungen auf Sauerstoff gänzlich negativ verliefen. Die gemachten Beobachtungen sind daher folgendermassen zu deuten:

Dass es sich um eine Photolyse handelt, steht fest, denn im Dunkeln und beim Erhitzen bleibt der Effekt aus. Im ternären System beobachten wir bei Beginn der Photolyse zuerst Gelb-, dann Orangefärbung, was durch die Bildung von Cupro-oxyd zu erklären ist. Diese Farbänderung sehen wir im binären System nicht, sondern es handelt sich von Anfang an um eine Graufärbung, die immer deutlicher wird. Daraus folgt,

dass der im binären System entstandene Körper nicht identisch ist mit dem kathodischen Reduktionsprodukt im ternären System. Da auch das anodische Photolysenprodukt, der Sauerstoff, nicht zu finden ist, muss der schwarze Körper ein sekundär entstandenes Reaktionsprodukt des anodischen und kathodischen Photolysenprozesses sein. Als solches kommt nur das schwarze Kupferoxyd in Betracht, das sich aus Cuprohydroxyd bezw. Cuprooxyd und Sauerstoff nach der Gleichung:



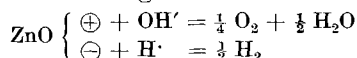
gebildet hat. Die ganze Photolyse kann durch die Bruttogleichung



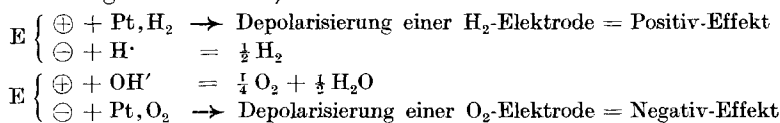
ausgedrückt werden, wobei aber die Kupferoxydbildung auf einem Umwege vor sich gegangen ist.

c) Versuche mit Knallgas und feuchtem Zinkoxyd.

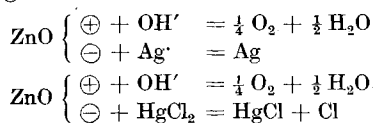
Grundsätzlich verlangt die Theorie *Baur's* auch die Wasserphotolyse mit Entstehung von Knallgas nach der Gleichung:



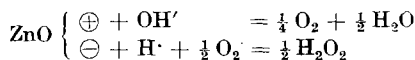
Die Versuche, sie irgendwie analytisch zu fassen, waren jedoch erfolglos¹⁾. Der Grund des Versagens wurde durch die gegenseitige Depolarisation der Photolysenprodukte erklärt wie bei der Wechselstromelektrolyse. Eine verborgene Wasserphotolyse kommt beim *Becquerel-Effekt* zum Ausdruck, deren Positiv- und Negativ-Effekt *Baur* wie folgt formuliert²⁾:



Zur Depolarisierung der Kathode kann der Sauerstoff durch Silber- und Quecksilbersalz vertreten werden. Man bekommt dann photolytische Entwicklung von Sauerstoff nach den Gleichungen³⁾:



Neuerdings ist es auch gelungen, den photolytischen Wasserstoff in Form von Hydroperoxyd zu erhalten. Wenn man nämlich Zinkoxyd mit lufthaltigem Wasser belichtet, bekommt man Wasserstoffperoxyd nach der Photolysengleichung⁴⁾:



¹⁾ *E. Baur und Rebmann, Helv. 4, 256 (1921).*

²⁾ *E. Baur, Z. El. Ch. 27, 72 (1921).*

³⁾ *E. Baur und Perret, Helv. 7, 910 (1924).*

⁴⁾ *E. Baur und Neuweiler, Helv. 10, 901 (1927).*

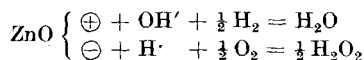
Diese Wasserstoffperoxydbildung wird ganz bedeutend erhöht, wenn man dem System noch einen anodischen Depolarisator wie Traubenzucker, Glycerin, Benzidin zusetzt, indem dadurch gegenseitige Depolarisation der Photolysenprodukte unter Wasserbildung vermieden wird. Im folgenden wird nun gezeigt, dass die Rolle eines solchen anodischen Depolarisators auch Wasserstoff übernehmen kann.

Wir belichteten mit Wasser angefeuchtetes Zinkoxyd in einem flachen Glasgefäss bei Gegenwart von elektrolytischem Knallgas. Auf der einen Seite des Gefässes war ein Manometer angeschmolzen, während auf der andern ein abwärts gebogenes Rohr mit Hahn angebracht war. Durch Evakuieren wurde die Luft aus dem Gefäss möglichst entfernt, dann elektrolytisches Knallgas eingeleitet, bis der Druck im Innern ca. 600 mm Hg betrug, also noch einen bedeutenden Minderdruck gegenüber der äusseren Atmosphäre aufwies. Um ein Zuschmelzen zu vermeiden, wurde der Hahn durch Untertauchen in Quecksilber gedichtet. Nach 15-stündiger Belichtung (unter Kühlung des Gefässes) im Abstand von 30 cm von der Osram-Nitra-Lampe zeigte sich bei wiederholten Versuchen eine Druckverminderung von 4—6 mm Hg, was auf das belichtete Knallgas bezogen eine Volumverminderung von 1% ausmachte.

Denselben Effekt erhielt ich auch volumetrisch, indem ich das Manometer durch ein langes Kapillarrohr ersetzte, das am Ende umgebogen in ein Gefäss mit gefärbtem Wasser tauchte. Das Gefäss mit Zinkoxyd und Knallgas befand sich unter Wasser im Abstand von 30 cm von der Lampe. Vor und nach der Belichtung wurde es genau auf dieselbe Temperatur gebracht und der Stand des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare notiert. Mit feuchtem Zinkoxyd und Knallgas erhielt ich bei 15-stündiger Belichtung eine Abnahme von 92 cm im Kapillarrohr, was 1,4 cm³ ausmachte und auf das belichtete Knallgas bezogen 1 Volumprozent betrug.

Darauf belichtete ich in derselben Versuchsanordnung Zinkoxyd lufttrocken, zuerst mit Luft und dann mit Knallgas.

Mit Luft betrug die Kontraktion 35 cm, mit Knallgas 57 cm, sie ist also bei Anwesenheit von Wasserstoff neben Sauerstoff grösser. Das zwingt zur Annahme, dass der Wasserstoff kathodisch depolarisierend wirkt, etwa nach der Gleichung:



Im lufthaltigen wie im Knallgasversuch war es nicht möglich, das Wasserstoffperoxyd mit Kaliumjodid-stärkelösung mit Sicherheit nachzuweisen, da die gebildete Menge sehr klein war. In zwei weiteren Versuchen, die 75 Stunden (5 mal länger) belichtet wurden, war in beiden Fällen die Reaktion auf Wasserstoffperoxyd positiv, und zwar im Knallgasversuch bedeutend stärker als im lufthaltigen. Dieses

Resultat ist vollständig in Übereinstimmung zu bringen mit den Befunden von *Baur* und *Neuweiler*. Mein Versuch mit Luft unterscheidet sich von dem *Neuweiler*'schen dadurch, dass ich den Sauerstoffverbrauch zur Wasserstoffperoxydbildung volumetrisch mass, während er einfach Wasserstoffperoxyd analytisch nachwies. Mein Knallgasversuch ist zu vergleichen mit dem Versuch Zinkoxyd + Wasser + Luft + Traubenzucker bei *Neuweiler*. Der Wasserstoff übernimmt in meinem Versuch diejenige Wirkung, die im *Neuweiler*'schen Versuch dem Traubenzucker zukommt, nämlich die Vermehrung der kathodischen Wasserstoffperoxydbildung durch die Depolarisation der Anode.

Dieses Ergebnis zeigt auch, dass die für das Ausbleiben der Wasserphotolyse gegebene Erklärung volle Berechtigung besitzt. Wasserstoff vermag anodisch zu depolarisieren unter Bildung von Wasser, so dass die Wasserphotolyse infolge eines Kreisprozesses nicht zum Ausdruck kommen kann.

II. Chlorophyll als optischer Sensibilisator.

H. W. Vogel entdeckte im Jahre 1873 die optische Sensibilisierung der photographischen Platte durch gewisse Farbstoffe. Bereits ein Jahr später findet *Edm. Becquerel*¹⁾, dass Chlorophyll auch ein solcher Farbstoffsensibilisator ist. Später studierte *H. v. Tappeiner*²⁾ namentlich die biologischen Lichtwirkungen fluoreszierender Farbstoffe, bekannt unter dem Namen der „photodynamischen Erscheinungen“. Neuere Arbeiten über sensibilisierende Wirkungen von Farbstoffen wie Eosin und namentlich auch Chlorophyll stammen von *K. Noack*³⁾; *H. Gaffron*⁴⁾ konstatiert Peroxydbildung bei Belichtung von Chlorophyll mit einem Amin (z. B. Amylamin) in Luft- und Sauerstoffatmosphäre. *A. Steigmann*⁵⁾ erwähnt, dass belichtetes Chlorophyll die Silbernitratgelatine panchromatisch sensibilisiert. Es zeigt auch, dass Chlorophyll im molekularen Zustand photoaktiv ist, indem es die Fällbarkeit des Ergosterins mit Digitonin aufhebt⁶⁾. Von andern Farbstoffsensibilisierungen seien erwähnt die sensibilisierte Photolyse der *Eder*'schen Lösung durch Eosin⁷⁾, ferner die von *E. Baur* und *Burgher*⁸⁾ aufgezeigten sensibilisierten Photolysen von Silbernitrat durch photodynamische Farbstoffe.

E. Baur und *C. Neuweiler*⁹⁾ finden, dass eine Reihe organischer Farbstoffe durch Zinkoxyd sensibilisiert werden. Den Folgerungen der Theorie *Baur*'s entsprechend suchen sie das Zinkoxyd durch Farbstoffe, die als Sensibilisatoren bekannt sind, zu ersetzen. Sie finden eine optische Sensibilisierung eines Farbstoffs durch einen andern möglich, sofern zwischen den beiden Farbstoffen ein bestimmter optischer Zusammenhang besteht. Dieser liegt darin, dass für das Zustandekommen

¹⁾ C. r. **79**, 185 (1874).

²⁾ Siehe *H. v. Tappeiner* und *A. Jodlbauer*, Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen. Gesammelte Untersuchungen über die photodynamische Erscheinung, Leipzig 1907.

³⁾ Z. Botanik **10**, 561 (1918); **12**, 273 (1920); **14**, 1 (1922); **17**, 481 (1925); Naturwissenschaften **14**, 383 (1926).

⁴⁾ B. **60**, 2229 (1927).

⁷⁾ *O. Gross*, Z. physikal. Ch. **37**, 192 (1901).

⁵⁾ Camera-Luzern, **4**, Nr. 6 (1925).

⁸⁾ Z. wiss. Phot. **24**, 393 (1927).

⁶⁾ Koll. Z. **44**, 173 (1927).

⁹⁾ Z. wiss. Phot. **25**, 187 (1928).

einer wirksamen Kombination, der Absorptionsstreifen des Akzeptors langwellig an den Absorptionsstreifen des Aktors grenzt.

Diese Ergebnisse sind der Ausgangspunkt für meine Untersuchungen mit Chlorophyll.

Es war zu prüfen, ob in dem *Neuweiler'schen* System (Zinkoxyd + Farbstoff + Depolarisator) das Zinkoxyd sich durch Chlorophyll vertreten lässt und ob eine, durch Chlorophyll sensibilisierte Photolyse eines Farbstoffes, ebenfalls durch ein bestimmtes optisches Merkmal ausgezeichnet ist.

Herstellung des Chlorophylls.

Das für die folgenden Untersuchungen verwendete Chlorophyll stellte ich nach den Angaben von *Willstätter* und *Stoll*¹⁾ wie folgt her:

Als Ausgangsmaterial dienten getrocknete Brennesselblätter, die zu Pulver gemahlen wurden.

Auf einer grossen Nutsche wird das Blattmehl festgesaugt und in einer $\frac{1}{2}$ Stunde mit $6-6\frac{1}{2}$ l Aceton (80%) extrahiert. Aus dem Extrakt wird der Farbstoff in 4 l Petroläther übergeführt, indem man ihn hälftenweise im Scheidetrichter in die ganze Petroläthermenge eingiesst und unter Umschwenken je $\frac{1}{2}$ l Wasser langsam zufügt. Die nur schwach gelblichgrüne untere Schicht wird abgelassen, die petrolätherische Lösung (fluoresziert prächtig rot) zwei Mal mit je 1 l Aceton (80%) entmischt und nachher das Aceton vorsichtig durch 4-maliges Ausziehen mit je 1 l Wasser entfernt. Zur Entfernung des Xanthophylls wird dreimal mit je 1 l 80-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt. Darauf wird durch fünfmaliges Waschen mit je 2 l Wasser dem Petroläther die letzten Anteile von Methylalkohol und Aceton entzogen. Dabei verliert der Petroläther die Fluoreszenz, er trübt sich und das Chlorophyll fällt aus.

Die Suspension schüttelt man mit etwas geglühtem Natriumsulfat und ca. 150 g Talk, filtriert durch eine Schicht von Talk und wäscht mit Petroläther nach.

Nun wird auf der Nutsche das Chlorophyll mit 1 l Äther aus dem Talk herausgelöst. Man filtriert den Extrakt durch geglühtes Natriumsulfat, konzentriert die Lösung auf 25 cm³ und fällt das Chlorophyll durch langsamen Zusatz von 0,8 l Petroläther aus. Man filtriert nochmals und trocknet. Das erhaltene Produkt zeigte die charakteristischen Eigenschaften des Chlorophylls und wurde für die folgenden Untersuchungen verwendet.

A. Sensibilisierungsversuche mit Chlorophyll und reduzierbaren organischen Farbstoffen.

In Anlehnung an die Versuche von *Noack* wählte ich als Lösungsmittel Methylalkohol, der sich nach seinen Angaben besser eignet als Äthylalkohol. In typisch organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Aceton, Äther etc. sind die Farbstoffe ganz unlöslich, diese kamen daher für Versuche im einphasigen System nicht in Frage. Bevor ich näher auf die Sensibilisierungsversuche eintreten kann, muss ich einige Bemerkungen über das Verhalten von Chlorophyll vorausschicken.

¹⁾ *Willstätter* und *Stoll*, Untersuchungen über Chlorophyll, Springer, Berlin; *Willstätter* und *Stoll*, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Springer, Berlin (1918).

1. Zerstörung und Schutz des Chlorophylls bei der Einwirkung von Licht.

Es ist schon lange bekannt, dass Lösungen von Chlorophyll in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol etc. sich rasch entfärben bei Belichtung in Gegenwart von Luft.

Schon im Jahre 1871 zeigte *Gerland*¹⁾, dass je mehr Sauerstoff das Lösungsmittel zu absorbieren vermag, umso schneller die Entfärbung des Chlorophylls vor sich geht.

Vor einigen Jahren hat *René Wurmser*²⁾ den Einfluss des Sauerstoffs bei der Ausbleichung belichteter Chlorophylllösungen nachgeprüft. Er füllte ein zylindrisches Gefäß mit einer konzentrierten Lösung von Chlorophyll in Aceton und stellte es umgestülpt in Quecksilber, so dass es nach aussen luftdicht abgeschlossen war. Bei darauf folgender Belichtung an der Sonne bleichte die Chlorophylllösung anfangs aus, doch kam die Reaktion bald zum Stillstand, weil der in Lösung vorhandene Sauerstoff aufgebraucht worden war. *Wurmser* gab nun unter dem Quecksilber — ohne dass Luft Zutreten konnte — etwas frisches Chlorophyll in das Aceton, so dass dieses von neuem sich wieder grün färbte. Weitere, wochenlange Belichtungen an der Sonne änderte nun die grüne Farbe nicht mehr.

Ferner belichtete *Wurmser* zwei kolloide Lösungen von Chlorophyll, die eine lufthaltig, die andere entlüftet durch Evakuieren. Die lufthaltige Lösung bleichte rasch aus, während die andere unverändert blieb. Diese Ergebnisse sind für uns insofern wichtig, als sie zeigen, dass die Ausbleichung von Chlorophylllösungen auf einer oxydativen Zerstörung des Chlorophylls beruht und nur bei Gegenwart von Sauerstoff und Licht erfolgt.

*K. Noack*³⁾ teilt mit, dass Eosin und Chlorophyll sich als Sensibilisatoren vertreten können bei der Oxydation von Natriumsulfit, Benzidin und pflanzlichen Chromogenen mit Luftsauerstoff. Das Chlorophyll selbst wird dabei durch obige Sauerstoffakzeptoren vor der Zerstörung geschützt. In organischen Lösungsmitteln eignet sich nach *Noack* namentlich Benzidin vortrefflich als anodischer Depolarisator, das seither von *Baur* und seinen Schülern auch in wässriger Lösung mit Erfolg als anodischer Depolarisator verwendet wurde.

Noack findet auch, dass Carotin und Xanthophyll — die ständigen Begleiter des Chlorophylls in den Chloroplasten — das Benzidin bei der Photooxydation vertreten können, indem sie selbst im Licht bei Gegenwart von Chlorophyll weit rascher ausbleichen, als bei dessen Abwesenheit. Dadurch üben sie auf das im Licht an sich rasch ausbleichende Chlorophyll einen Lichtschutz aus.

Für meine Versuche, in denen Chlorophyll als Sensibilisator wirken sollte, war eine der ersten Aufgaben, das Chlorophyll vor der oxydativen Zerstörung zu schützen, um einen allzu frühen Stillstand der Photolyse infolge Vernichtung des Sensibilisators zu verhindern.

Benzidin eignete sich für meine Zwecke nicht. Oxydiertes Benzidin ist stark braun gefärbt und in Alkohol, im Gegensatz zu Wasser, etwas löslich unter Braunfärbung. Diese Färbung bereitete bei der Feststellung des Ausbleicheffektes Schwierigkeiten und verunmöglichte vollständig eine quantitative Bestimmung derselben.

Für die folgenden Versuche mit Farbstoffen ist ein Depolarisator nötig, der das Chlorophyll genügend vor der oxydativen Zerstörung schützt und ein farbloses Oxydationsprodukt besitzt.

¹⁾ *Gerland*, Über die Einwirkung des Lichtes auf das Chlorophyll. *Pogg. Ann.* **143**, 585 (1871).

²⁾ *René Wurmser*, Recherches sur l'assimilation chlorophyllienne (1921).

³⁾ *Noack*, *Z. Botanik*, **17**, 481 (1925); *Naturwissenschaften*, **14**, 383 (1926).

Um solche Körper aufzufinden, stellte ich eine Reihe von Reagenzglasversuchen an. Ich belichtete lufthaltige Chlorophyllösungen in Methylalkohol (Chlorophyllkonzentration 1 : 50,000) und fügte den verschiedenen Proben organische Stoffe bei, die sich farblos lösen und reduzierende Eigenschaften besitzen. Ein Mass für die lichtschützende Wirkung der Stoffe auf das Chlorophyll gab der Vergleich mit gleichzeitig belichteten Chlorophyllproben ohne Depolarisator.

Die bekannten Depolarisatoren wie Rohr- und Traubenzucker, Glycerin, Glykokoll zeigten keine oder nur sehr geringe Wirkung. Chlorophyllösungen, die mit ihnen versehen waren, bleichten gleich rasch aus wie solche ohne Depolarisator.

Andere wieder, wie Phenylendiamin, Diphenylamin, Monomethylanilin, Amidophenol, Dianisidin etc. schützten das Chlorophyll vortrefflich vor der Zerstörung, hatten aber denselben Nachteil wie das Benzidin, nämlich starke Braunfärbung. (Der Nachweis der Erhaltung des Chlorophylls wurde bei diesen Depolarisatoren so durchgeführt, wie es *Noack* beim Benzidin machte. Man versetzt die braungefärbte Lösung mit Äther und Wasser, und unterschichtet mit 15-proz. Salzsäure. Diese färbt sich violett bis braun, während die ätherische Chlorophylllösung rein grün wird und starke Fluoreszenz zeigt.)

Für meine Zwecke passend fand ich drei Depolarisatoren, nämlich Terpentinöl (Pinen), Piperidin und Phenylhydrazin. Diese Stoffe sind in reinem Zustande farblos, färben sich aber beim Stehen an der Luft braun. In den kleinen Konzentrationen, in denen sie zur Anwendung kamen, war keine störende Färbung vorhanden.

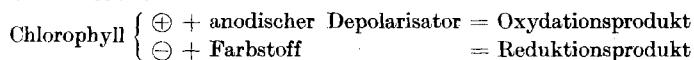
In den durch Chlorophyll sensibilisierten Photolysen kommen als kathodische Depolarisatoren künstliche organische Farbstoffe zur Anwendung. Sie erleiden im Photolysenprozess eine Reduktion. Nach dem Verhalten der Reduktionsprodukte teile ich die Farbstoffe in folgende zwei Gruppen:

1. Farbstoffe, deren Reduktionsprodukte sich mit Sauerstoff nicht mehr zum ursprünglichen Farbstoff rückoxydieren können (Azofarbstoffe).

2. Farbstoffe, deren Reduktionsprodukte Leukokörper sind, welche mit Sauerstoff wieder den ursprünglichen Farbstoff bilden.

2. Sensibilisierungsversuche mit Chlorophyll und Farbstoffen, deren Reduktionsprodukte nicht rückoxydierbar sind.

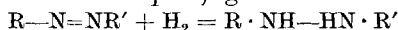
Die hier zur Behandlung kommenden Photolysen unterscheiden sich von denjenigen *Neuweiler's* im wesentlichen dadurch, dass der Sensibilisator ein anderer ist, nämlich Chlorophyll. Wir können eine durch Chlorophyll sensibilisierte Photolyse eines Farbstoffes ganz allgemein formulieren.



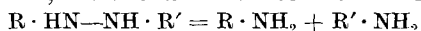
In diesem Abschnitt verwenden wir als kathodische Depolarisatoren ausschliesslich Farbstoffe, deren Reduktionsprodukte nicht zum ursprünglichen Farbstoff rückoxydierbar sind. Es sind ohne Ausnahme Vertreter der Klasse der Azofarbstoffe.

Wir konstatierten bei Belichtung dieser Farbstoffe ganz allgemein, dass sie (mit Ausnahme der gelben Farbstoffe) bei Chlorophyllgegenwart teilweise bis ganz ausbleichten, während bei dessen Abwesenheit, in derselben Belichtungszeit, meist kein oder nur ein sehr geringer Bleicheffekt zu sehen ist. Wir erklären diesen Ausbleicheffekt nach obigem Photolysenschema als eine während der Belichtung stattgefundene Reduktion des Farbstoffes.

Die Reduktion der Azokörper¹⁾ geht nach der Gleichung:



über die Hydrazostufe, welche dann weiter zu Aminien reduziert wird:



Man erhält also z. B. bei der Reduktion eines Monoazofarbstoffes die Aminokomponente (Diazokomponente) unverändert zurück, während in die zweite Azokomponente eine Aminogruppe eingeführt wird.

Um die Richtigkeit unserer Annahme — dass der Bleicheffekt bei Gegenwart von Chlorophyll auf einer Reduktion der Azogruppe beruhe — zu bestätigen, war es nötig, im ausgebleichten Gemisch die Spaltkomponenten nachzuweisen. Wenn man aber bedenkt, dass die Farbstoffkonzentration 1 : 20,000 betrug, so ist es ohne weiteres verständlich, dass ein solcher Nachweis nicht geradehin möglich war.

Der Beweis konnte aber einwandfrei auf einem Umwege, mit Hilfe der Diazinfarben erbracht werden (siehe Arbeit von *Neuweiler*).

Die Diazinfarben sind Azofarbstoffe, die als Diazokomponente Safranin enthalten, das für sich allein ein roter Azinfarbstoff ist und bei der Reduktion eine farblose Küpe liefert, die sich bei Luftzutritt momentan rückoxydiert.

Die Kombination des Safranins mit Dimethylanilin, das Janusgrün, ist in Lösung ein blaugrün gefärbter Farbstoff. Bei der Reduktion (z. B. mit Hydrosulfit) wird die Lösung zuerst rot, dann farblos, beim Schütteln mit Luft wieder rot; der ursprünglich blaugrüne Farbstoff bildet sich aber nicht mehr. Das heisst also, bei der Reduktion wird zuerst die Azogruppe aufgespalten, es bildet sich Safranin, welches unter Umständen weiter zur rückoxydierbaren Küpe reduziert wird.

Diesen Farbstoff belichtete ich nun bei Chlorophyllgegenwart an der Sonne. Im binären System war nach 3 Stunden Besonnung die Lösung schwach rot. Bei Anwesenheit von Terpentinöl und Piperidin kam die rote Farbe schneller und deutlicher zum Vorschein. Dunkelproben und Belichtungsproben ohne Chlorophyll zeigten diesen Effekt nicht.

¹⁾ Vergl. *H. E. Fierz*, *Künstl. org. Farbstoffe* (1926), S. 666. Dasselbst weitere Literaturangaben.

Noch schöner war der Effekt bei Verwendung von Phenylhydrazin als Depolarisator. Nach 10 Minuten Sonne war die anfangs blaugrüne Lösung prächtig rot geworden (Trennung von Farbstoff und Chlorophyll durch Zugabe von Äther und Wasser), nach weiteren 10 Minuten Belichtung begann sie im Reagenzglas von unten her rein grün zu werden — d. h. die Farbe des Chlorophylls tritt hervor —, beim Schütteln mit Luft bildete sich aber sofort die rote Farbe wieder.

Die Kontrollversuche mit Phenylhydrazin — ohne Chlorophyll — verliefen negativ, d. h. der Farbstoff bleibt erhalten.

Ein ganz analoges Verhalten wie Janusgrün, zeigte auch Janusdunkelblau, ein Diazinfarbstoff von der Zusammensetzung Safranin + Naphthol.

Diese Versuche liefern den klaren Beweis, dass bei einer durch Chlorophyll sensibilisierten Photolyse die Ausbleichung des Farbstoffes auf dessen Reduktion beruht.

Der erste Farbstoff, bei welchem ich den gesuchten Ausbleicheffekt fand, war das Azofuchsin B. Es ist ein Monoazofarbstoff von der Zusammensetzung Sulfanilsäure + Dioxy-naphthalin-sulfosäure S.

Eine Reihe orientierender Versuche mit diesem Farbstoff ergab folgendes:

Lufthaltige wie entlüftete Versuche zeigten den gleichen Effekt. Sauerstoffgegenwart hat also keinen Einfluss auf den Photolyseverlauf, da die kathodischen Reduktionsprodukte luftbeständig sind.

Wichtig für das Zustandekommen der Photolyse sind die Konzentrationsverhältnisse. Namentlich die Farbstoffmenge spielt eine grosse Rolle; ist sie zu gross, so bleibt der Effekt meist ganz aus.

Als günstigste Verhältnisse fand ich

die Chlorophyllkonzentration 1 : 50,000,

die Farbstoffkonzentration 1 : 20,000.

Eine Chlorophylllösung dieser Konzentration ist schön grün gefärbt, zeigt rote Fluoreszenz und ist in einer Schicht von $1\frac{1}{2}$ cm noch gut durchsichtig. Ebenso eine Farbstofflösung 1 : 20,000. Die Mischung beider, gegen das Licht gehalten, ist ebenfalls noch durchsichtig.

Die Belichtungen, mit Ausnahme derjenigen für quantitative Messungen, wurden alle in den Monaten Juli und August an klaren Sonnentagen von 10 bis 16 Uhr an der Sonne ausgeführt.

Als Belichtungsgefässe dienten bei lufthaltigen Versuchen Reagenzgläser mit Stopfen.

Die zu belichtende Lösung war stets ein Farbstoffgemisch, enthaltend Chlorophyll und organischen Farbstoff. Da bei der Belichtung auch das Chlorophyll mehr oder weniger ausbleichte, konnte aus der Änderung des Farbtons der Mischfarbe nicht auf den Bleicheffekt des Farbstoffes geschlossen werden. Die Analyse wurde deshalb so

durchgeführt, dass das Farbstoffgemisch mit Wasser und Äther versetzt wurde. Dabei bildeten sich zwei Schichten, eine obere ätherische Schicht, die alles Chlorophyll, und eine untere alkoholisch-wässrige Schicht, die allen Farbstoff enthielt, der in dieser Lösung kolorimetrisch bestimmt werden konnte. Diese Analysenmethode erwies sich bei allen Farbstoffen sehr gut durchführbar, dank der vollständigen Unlöslichkeit des Chlorophylls in verdünntem Alkohol, und umgekehrt des Farbstoffes in Äther.

Ich will an Hand des Azofuchsin, als Beispiel, die Photolysen in den einzelnen Systemen genauer beschreiben.

Binäres System.

Ich stellte mir von jedem Farbstoff eine 1-proz. wässrige Lösung her, ferner eine Chlorophylllösung, die in 100 cm³ Methylalkohol 0,01 g Chlorophyll enthielt. Zur Herstellung von 20 cm³ Lösung für die Belichtung wurden dann

1 cm³ Farbstofflösung
4 cm³ Chlorophylllösung
und 15 cm³ Methylalkohol zusammen gegeben.

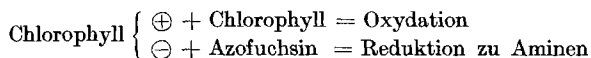
Von jeder Lösung wurden dann 10 cm³ belichtet, während die andern 10 cm³ im Dunkeln gehalten wurden. Gleichzeitig wurden auch zwei entsprechende Versuche mit dem Farbstoff allein (ohne Chlorophyll) durchgeführt.

Nach 2-stündiger Belichtung an der Sonne war die Chlorophyll + Azofuchsin enthaltende Lösung fast ausgebleicht, die gleichzeitig belichtete Kontrolle mit Farbstoff allein (ohne Chlorophyll) dagegen noch schön rot.

Je 5 cm³ der belichteten Lösungen und je 5 cm³ der gleichzeitig gehaltenen Dunkelproben versetzte ich mit 10 cm³ Äther und 8 cm³ Wasser, wobei eine Trennung in eine ätherische Schicht mit dem Chlorophyll und eine alkohol-wässrige Schicht mit dem Farbstoff eintrat.

In den beiden Dunkelversuchen war die untere Schicht stark rot gefärbt, die Ätherschicht im Versuch ohne Chlorophyll natürlich farblos, im Versuch mit Chlorophyll war sie grün und fluoreszierte rot. Das belichtete Azofuchsin zeigte gegenüber den Dunkelproben eine kaum merkliche Ausbleichung, während im belichteten Azofuchsin + Chlorophyll, die Farbstofflösung nur noch schwach rosarot, und die Ätherschicht blass gelbgrün gefärbt war. Ein kolorimetrischer Vergleich der Farbstofflösungen ergab in den beiden Dunkelversuchen genau dieselbe Menge Farbstoff, im belichteten Azofuchsin wurden noch 90%, im Versuch mit Chlorophyll dagegen nur noch 20% des ursprünglichen Farbstoffes vorgefunden. Der Versuch zeigt sehr deutlich, dass durch Chlorophyllgegenwart die Ausbleichung des Farbstoffes sehr

stark begünstigt wird. Das Chlorophyll selbst wird bei der Photolyse zerstört, indem es nach der Gleichung:



in die anodische Oxydation hineingezogen wird. (Dass die Ausbleichung des Chlorophylls nur auf Oxydation beruhen kann, wurde schon früher erwähnt.)

Das Chlorophyll wirkt also als reiner, sich selbst erhaltender Sensibilisator nur dann, wenn es durch Gegenwart eines besser wirkenden anodischen Depolarisators geschützt ist.

Ternäres System.

a) Terpentinöl als anodischer Depolarisator.

Ich wiederholte hier die Versuche des binären Systems mit dem gleichen Ansatz und setzte zu je 10 cm³ Lösung 0,5 cm³ farbloses Terpentinöl zu. Die gleichzeitig angestellten Versuche sind:

A. Azofuchsin + Chlorophyll + Terpentinöl	belichtet
A' Azofuchsin + Chlorophyll + Terpentinöl	Dunkel
B Azofuchsin + Terpentinöl	belichtet
B' Azofuchsin + Terpentinöl	Dunkel

Nach 2-stündiger Belichtung war das Azofuchsin bei A vollständig verschwunden, bei B wurden 90% vorgefunden, während die Dunkelversuche A' und B' unverändert blieben. Wir sehen also ganz deutlich, dass die Gegenwart des Terpentinöls eine raschere Ausbleichung des Farbstoffes zur Folge hat.

Im Versuch A ist allerdings das Chlorophyll fast so stark ausgebleicht wie im binären System. Das Terpentinöl hilft also bei der anodischen Depolarisation wohl mit, den grössten Teil derselben besorgt aber das noch stärker depolarisierend wirkende Chlorophyll.

b) Piperidin als anodischer Depolarisator.

In gleicher nur bedeutend stärkerer Weise wirkt ein Zusatz von Piperidin. Ich stellte wieder obige 4 Versuche an, indem ich auf je 10 cm³ Lösung 0,5 cm³ Piperidin gab. Für das Azofuchsin ist dieser Depolarisator nicht gerade günstig, da er die Nuance des Farbstoffes etwas nach gelb verschiebt. Auch ist das Reduktionsprodukt nicht ganz farblos, so dass der Farbstoff nicht gut zu kolorimetrieren ist. Ganz deutlich kommt hier die schützende Wirkung auf das Chlorophyll zum Vorschein. Nach 2-stündiger Belichtung an der Sonne ist die Ätherlösung noch deutlich grün, während der Farbstoff ganz ausgebleicht ist.

c) Phenylhydrazin als Depolarisator.

Ein ausgezeichnete Depolarisator wurde im Phenylhydrazin gefunden. Es ist an sich schon ein ziemlich starkes Reduktionsmittel

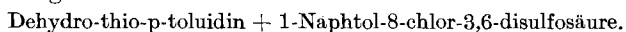
und vermag, wenn es in genügender Menge vorliegt, viele der Farbstoffe schon im Dunkeln zu reduzieren. Setzt man es aber nur spurenmäßig zu, so tritt die Dunkelreaktion nicht ein. Kontrollversuche sind hier unerlässlich. Es wurden wieder gleichzeitig die 4 beim Terpentingöl beschriebenen Versuche A, A', B und B' angesetzt, indem an Stelle des Terpentingöls auf 50 cm³ Lösung 1 Tropfen Phenylhydrazin (die freie Base) zugesetzt wurde.

Im belichteten Versuch A (mit Chlorophyll) war nach 5 Minuten Sonne die Lösung rein grün geworden. Man kann den Reduktionsvorgang direkt an der Farbänderung der Mischung verfolgen. Bei der Analyse zeigte sich im Äther das Chlorophyll vollständig erhalten, während die wässrige Lösung wasserklar geworden war, also keinen Farbstoff mehr enthielt. Der parallel geführte Dunkelversuch war nach 3 Stunden noch ganz unverändert, an die Sonne gebracht, trat sofort der Effekt ein wie im Versuch A.

Der Versuch B (ohne Chlorophyll) bleichte nach mehrstündiger Belichtung kaum merklich aus, während die entsprechende Dunkelkontrolle B' ganz unverändert blieb.

Man könnte vermuten, dass das Licht nur den Anstoß zum Beginn der Reduktion des Farbstoffes gibt, und diese, wenn sie einmal in Gang gesetzt ist, auch ohne das Licht weiter gehen würde. Dem ist aber nicht so. Ich belichtete von 3 gleichen Proben an der Lampe (die ganze Photolyse dauert ca. 15 Minuten) die erste 5, die zweite 10 und die dritte 15 Minuten und brachte sie nach dieser Zeit sofort ins Dunkle. In den ersten beiden Proben war der Farbstoff nur teilweise reduziert. Im Dunkeln kam die Reduktion sofort zum Stillstand; wurden die Proben nach einer Stunde wieder an das Licht gebracht, so ging die Reaktion bis zur vollständigen Reduktion des Farbstoffes weiter.

Um ein Bild des zeitlichen Verlaufes der Photolysen zu bekommen, führte ich auch einige quantitative Bestimmungen durch. Dazu war natürlich eine konstante Lichtquelle notwendig. Ich benützte als solche eine Osram-Nitra-Lampe (3000 Kerzen). Als Beispiel gebe ich hier die Umsatzzeitkurven von Diaminrosa, einem Farbstoff von der Zusammensetzung



Alle Versuchsansätze, mit und ohne Depolarisatoren, waren genau gleich gewählt wie beim Azofuchsin.

Die Resultate dieser Messungen sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Der Farbstoff, ohne Chlorophyll belichtet, ist sehr lichtbeständig. Im binären System und bei Gegenwart von Terpentingöl bleichten bei der Belichtung von 15 bzw. 11 Stunden 3% desselben aus. Die Ausbleichung ist etwas grösser mit Piperidin, nämlich nach 6 Stunden 10%. Mit Phenylhydrazin konnte nach 15 Minuten Belichtung noch keine messbare Ausbleichung konstatiert werden, nach 3 Stunden

betrug sie 26%, während die entsprechende Dunkelkontrolle keine Ausbleichung aufwies. Der chlorophyllhaltige Dunkelversuch mit Phenylhydrazin war nach 3 Stunden noch unverändert, belichtet bleichte der Farbstoff in 15 Minuten ebenfalls völlig aus, indem die Lösung sich rein grün färbte.

Tabelle 3.

Depolarisator	Belichtungs- dauer in Stunden	Farbstoff noch in Lösung in %	Ausgebleichte Farbstoffmenge in %
ohne Depolarisator Kurve I	2	93	7
	6	81	19
	10	74	26
	15	70	30
Terpentinöl Kurve II	2	82	18
	4	70	30
	7	61	39
Piperidin Kurve III	11	53	47
	1½	61	39
	3	45	55
Phenylhydrazin Kurve IV	4½	36	64
	6	24	76
	10	—	100
Phenylhydrazin Kurve IV	5 Minuten	40	60
	15 Minuten	—	100

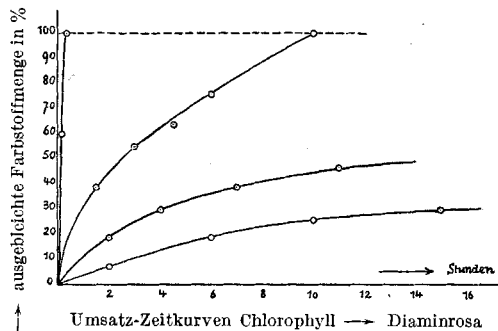


Fig. 4.

Die Umsatzzeitkurven sind in Fig. 4 aufgetragen. Auffallend stark ist die Hemmung der Photolyse im binären System und auch bei Gegenwart von Terpentinöl (Kurve I und II). Das erklärt sich dadurch, dass der Sensibilisator (das Chlorophyll) mit fortschreitender Photolyse durch Oxydation zerstört wurde.

Ganz analoge Umsatzzeitkurven ergaben auch andere Farbstoffe, und ich verzichte deshalb auf deren Wiedergabe.

In den beschriebenen, durch Chlorophyll sensibilisierten Photolysen von Azofuchsin, Diaminrosa und Diazinfarben liessen sich letztere Farbstoffe durch eine grosse Anzahl anderer ersetzen. Da auch diese Photolysen analog der beschriebenen verliefen, und sich nur durch den quantitativen Umsatz voneinander unterschieden, verzichte ich darauf, jeden Farbstoff einzeln zu behandeln. Eine Übersicht der durchgeführten Photolysen gibt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Bezeichnung des Farbstoffes	Ausbleichung des Farbstoffes in den Systemen (in %)					
	Chlorophyll + Farbstoff	Zeit Std.	Chlorophyll + Farbstoff + Terpen- tinöl	Zeit Std.	Farbstoff + Terpen- tinöl	Zeit Std.
Azofuchsin	80	2	100	2	10	2
Amidonaphtholrot 6 B.	20	5	30	5	3	5
Ponceau 2 R	65	5	75	5	15	5
Viktoriaviolett 4BS	60	5	100	2	20	5
Azosaureblau 3 B .	schwach rötl.	4	entfärbt	4	15	4
Echtröt A V.	60	5	94	4 ^{1/2}	10	5
Cochenillerot A . .	45	15	60	15	30	15
Chromotrop 8 B . .	70	3	90	3	—	3
Krystallponceau . .	40	12	45	12	20	12
Lanacylviolett . . .	70	20 Min.	80	20 Min.	5	20 Min.
Lanacylblau R N . .	100	2	100	2	15	2
Orange R.	75	5	85	5	7	5
Azorubin S	45	7	100	2	20	7
Biebricher Scharlach	45	8	65	8	15	8
Tuchrot B	50	4	90	4	0	4
Diamingrün B . . .	55	6	85	6	25	6
Kongorot	70	5	92	5	20	5
Diaminechtröt F. . .	90	4	100	4	20	4
Benzoechtscharlach	70	5	92	5	10	5
Benzolichtrot	44	16	60	16	20	16
Janusgrün	schwach rötl.	3	rötlich	2	unverändert	2
Janusdunkelblau . .	violett-rot	2	stark rot	2	unverändert	2
Kitonechtröt G L . .	50	2	100	2	15	
Diaminrosa	30	4	65	4	15	5
Brillantgeramin . . .	45	10	70	10	25	10

Die in der Tabelle angeführten Photolysen der verschiedensten Azofarbstoffe wurden alle an der Sonne ausgeführt. Die angeführten Zahlen lassen sich daher nicht streng miteinander vergleichen, da die

Intensität der Lichtquelle etwas schwankte. Immerhin gibt die Zusammenstellung einen sehr guten Vergleich über den Verlauf der Photolysen bei den einzelnen Farbstoffen.

Die Photolysen aller in der Tabelle angeführten Farbstoffe wurden auch im ternären System mit Phenylhydrazin untersucht und zeigten ohne Ausnahme eine vollständige Ausbleichung bei einer Belichtung von 5—10 Minuten, während die entsprechenden Kontrollen diesen Effekt nicht zeigten.

Einzelne wurden auch in Gegenwart von Piperidin belichtet und zeigten ebenfalls das schon beschriebene Verhalten. In der Tabelle führe ich das binäre System, Chlorophyll + Farbstoff, das System Chlorophyll + Farbstoff + Terpentinöl und deren Kontrolle Farbstoff + Terpentinöl an.

Für alle Versuche wurden auch Dunkelkontrollen gehalten, die sämtlich die völlige Beständigkeit im Dunkel erwiesen.

Wenn man die Reihe dieser Farbstoffe durchsieht, so findet man darunter Vertreter aller Farben mit Ausnahme der gelben. Die gelben Farbstoffe nehmen nun in der Tat eine Sonderstellung ein, indem bei ihnen durch Chlorophyll keine Photolyse bewirkt wird. Ich belichtete in Chlorophyllgegenwart z. B. Metanilgelb, Azoflavin, Chryosidin, Beizengelb, Polargelb, alles leicht reduzierbare gelbe Farbstoffe, ohne im binären oder im ternären System irgendwelche Reduktion derselben zu beobachten.

E. Baur und *C. Neuweiler*¹⁾ stellten als Bedingung der Farbstoffsensibilisierung eine optische Regel auf, indem sie sagten:

„Die wirksame Kombination ist dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsgebiet des Sensibilisators dasjenige des Akzeptors an der kurzwelligen Grenze berührt.“

Auch *Neuweiler* findet dieselbe Sonderstellung der gelben Farbstoffe bei Anwendung von photodynamischen Farbstoffen als Sensibilisatoren und erklärt sie, indem er sagt:

„Fast alle gelben Farbstoffe absorbieren nicht selektiv, sondern löschen das gesamte rechte Ende des sichtbaren Spektrums aus und überdecken ein selektives Absorptionsband eines Erregers, der im Violett absorbiert, so dass keine photodynamische Sensibilisierung zustande kommt.“

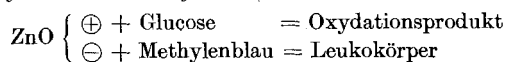
Wahrscheinlich kann diese Erklärung auch auf die Sensibilisierungen mit Chlorophyll übertragen werden. Das Chlorophyll besitzt eine Reihe stärkerer und schwächerer Absorptionsbanden, die durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch verteilt sind. Es findet sich für jeden Farbstoff (diese weisen zum grössten Teil unscharf auslaufende Absorptionsbanden auf) ein selektives Absorptionsband des Chlorophylls, das gerade an das Absorptionsband des Farbstoffes anschliesst und so als Akteur zu wirken vermag, so dass mit Ausnahme der gelben Farbstoffe alle anderen im allgemeinen von der Einwirkung des Chlorophylls ergriffen werden können.

¹⁾ a. a. O.

3. Sensibilisierungsversuche mit Chlorophyll und Farbstoffen, deren Reduktionsprodukte oxydierbar sind.

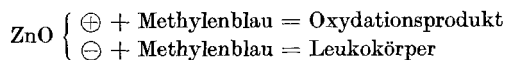
Zu diesen Farbstoffen zähle ich die Küpen-, Azin- und Triphenylmethanfarben, alles Stoffe, die bei der Reduktion Leukokörper bilden, die sich mit Sauerstoff wieder zum ursprünglichen Farbstoff rückoxydieren. Bei Photolysen mit diesen Farbstoffen muss luftfrei gearbeitet werden.

Das bekannteste Beispiel dieser Art ist die durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolyse von Methylenblau nach der Gleichung¹⁾:



Analoge Beispiele mit anderen Farbstoffen gibt *Neuweiler*.

Die obige Photolyse mit Methylenblau konnte auch im binären System beobachtet werden. Es tritt dabei nicht bloss Entfärbung infolge Bildung des Leukokörpers ein, sondern daneben lassen sich auch Oxydationsprodukte der Farbstoffe nachweisen. Nach Wiederbläuung des Farbstoffes an der Luft fehlen 20% desselben. Diese sind der Oxydation anheimgefallen, nach dem Schema:



Weitere Beispiele von Photolyse im binären System mit Zinkoxyd als Sensibilisator, in denen gleiche Mengen Farbstoff durch Oxydation zerstört werden, wie zum Leukokörper reduziert, beschreibt *Neuweiler* mit den Farbstoffen Thioindigo, Safranin und Indulin.

Ich untersuchte nun, ob solche Photolysen auch zu beobachten sind, wenn das Zinkoxyd durch das sensibilisierend wirkende Chlorophyll ersetzt wird.

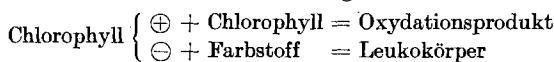
Binäres System: Ich belichtete eine Reihe von Farbstoffen wie Methylenblau, Thioindigo usw. in alkoholischer Lösung luftfrei mit Chlorophyll, konnte aber in keinem Fall eine Reduktion des Farbstoffes wahrnehmen.

Das Farbstoffgemisch (Chlorophyll + Farbstoff) zeigte wohl eine Änderung der Farbe bei Belichtung, die aber auf das Ausbleichen des Chlorophylls zurückzuführen ist. Beim Öffnen der Flasche (Luftzutritt) wurde eine Farbänderung, infolge Oxydation vorhandener Leukoverbindung, nicht beobachtet. Bei der Analyse fand ich im wässrigen Anteil stets die ursprüngliche Farbstoffmenge, während das Chlorophyll teilweise bis ganz ausgebleicht war.

Es ist wahrscheinlich, dass die unvermeidlichen Sauerstoffspuren die Beobachtung der Küpe verhindert haben. Wir sahen z. B. beim Berlinerblau, dass die Umsatzzeitkurve nicht im Nullpunkt beginnt, sondern erst später und machten dafür Sauerstoff, der beim Entlüften

¹⁾ *E. Baur und Perret, J. chim. phys.* **23**, 97 (1926); *E. Baur, Z. physikal. Ch.* **120**, 277 (1926).

der Flaschen nicht entfernt wurde, verantwortlich. Das Analoge muss sich auch bei den Küpenfarbstoffen zutragen, mit dem Unterschied, dass mittlerweile das Chlorophyll anodisch verbraucht worden ist. Auch bei absolut sauerstoffreier Lösung käme nach der Gleichung:



die Photolyse bald zum Stillstand, weil der Sensibilisator anodisch zerstört wird.

Bedenkt man, wie gering die vorhandene Chlorophyllmenge ist, und dass dazu noch Spuren von Sauerstoff kommen, so ist ohne weiteres verständlich, dass eine solche Photolyse erst verwirklicht werden kann, wenn der Sensibilisator geschützt wird.

Ternäres System. Als Depolarisator benützte ich auch hier das bereits erwähnte Phenylhydrazin in derselben Konzentration wie früher und konstatierte Photolysen bei folgenden Farbstoffen:

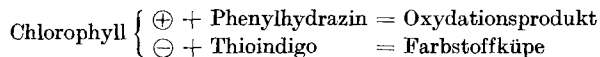
a) Thioindigo (Ciba).

Ich benützte das wasserlösliche sulfurierte Produkt dieses Farbstoffes und führte gleichzeitig folgende 4 Versuche aus:

Versuch A	Farbstoff + Chlorophyll + Phenylhydrazin	belichtet	
" A'	" " "	" "	dunkel
Versuch B	Farbstoff + Phenylhydrazin	belichtet	
" B'	" " "	" "	dunkel

Das grünblaue Farbstoffgemisch im Versuch A wird an der Sonne innerhalb 15 Minuten zusehends mehr grün (d. h. die Farbe des Chlorophylls tritt zu Tage), während die belichtete Kontrolle B ohne Chlorophyll ganz unverändert bleibt und auch bei weiterer Belichtung kaum merklich ausbleicht. Beim Öffnen der Flasche A (Luftzutritt) nimmt die Lösung sofort wieder die ursprüngliche blaugrüne Farbe an. Bei erneuter Belichtung färbt sie sich wieder grün, mit Luft wieder blaugrün.

Die Dunkelkontrollen A' und B' sind nach 3 Stunden noch unverändert, an die Sonne gebracht, verhalten sie sich genau wie A und B. Diese Beobachtungen zeigen, dass im Licht Chlorophyll sensibilisierend wirkt nach der Gleichung:



Das Phenylhydrazin wird anodisch oxydiert, der Thioindigo kathodisch reduziert zur farblosen Küpe, während der Sensibilisator unverändert bleibt. Bei Luftzutritt wird die Küpe wieder zum ursprünglichen Farbstoff zurückoxydiert. Das Reduktionspotential dieses Farbstoffes beträgt nach Messungen von *H. Schuster*¹⁾ + 0,30 Volt. Ein analoges Verhalten zeigten auch die Safraninfarbstoffe.

¹⁾ *H. Schuster*, Diss. Zürich 1928, Lab. f. analyt. Chem., Prof. Dr. *W. D. Treadwell*.

b) Safranin T.

Das Reduktionspotential dieses Farbstoffes (ein Gemisch von $C_{20}H_{19}N_4Cl$ und $C_{21}H_{21}N_4Cl$) beträgt nach *Blumenthal*¹⁾ + 0,15 Volt, er ist also schwerer reduzierbar als Thioindigo.

Neuweiler findet bei diesem Farbstoff im binären und ternären System eine durch Zinkoxyd bewirkte Photolyse. Mit Chlorophyll als Sensibilisator konnte ich sie im ternären System auch beobachten.

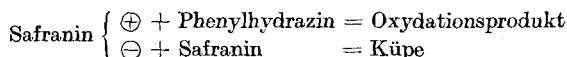
Die Lösung von Chlorophyll + Farbstoff + Phenylhydrazin (Versuch A) färbt sich an der Sonne fast augenblicklich grün (30 Sekunden), unter Reduktion des Farbstoffes zur Küpe, die sich mit Luft wieder oxydiert. Diese wieder oxydierte Probe hielt ich nun 1 Stunde im Dunkeln, wobei sie völlig unverändert blieb, an die Sonne gebracht, sich aber sofort wieder grün färbte. Ich oxydierte die Küpe zum zweiten Mal durch Schütteln mit Luft und hielt die Probe darauf 4 Stunden im Dunkeln. Im Dunkeln änderte sie sich wieder nicht, sofort aber bei nochmaliger Belichtung.

Anders war aber das Verhalten der Probe B (Farbstoff + Phenylhydrazin). Im Dunkeln blieb sie stundenlang unverändert, belichtet dagegen, bleichte sie in 10—15 Minuten vollständig aus, so dass die Lösung wasserklar wurde. Bei Luftzutritt bildete sich auch hier der Farbstoff in der ursprünglichen Stärke wieder zurück.

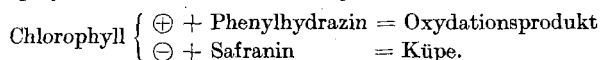
Beim Safranin tritt also, sowohl bei Chlorophyllgegenwart, als auch bei dessen Abwesenheit, im Licht Reduktion des Farbstoffes zur Küpe ein. Ein Unterschied ist nur in der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes zu sehen, indem bei Chlorophyllanwesenheit die vollständige Reduktion des Farbstoffes mindestens 20 mal schneller vor sich geht, als bei dessen Abwesenheit.

In allen Teilen ein ganz gleiches Verhalten zeigten ferner die Farbstoffe: Toluosafranin, und das für photographische Zwecke verwendete Phenosafranin.

Die Erklärung, dass diese Farbstoffe auch bei Chlorophyllabwesenheit im Licht eine Reduktion erleiden, nicht aber im Dunkeln, ist dadurch gegeben, dass diese Farbstoffe selbst sensibilisatorisch auf sich wirken können nach der Gleichung:



Bei Chlorophyllanwesenheit kann gleichzeitig noch eine zweite, durch Chlorophyll sensibilisierte Photolyse verlaufen nach der Gleichung:



welche die beschleunigte Ausbleichung des Safranins verursacht.

¹⁾ *M. Blumenthal*, Diss. Zürich 1924, Lab. f. analyt. Chem., Prof. Dr. W. D. Treadwell.

Methylenblau zeigte im System mit Phenylhydrazin auch dasselbe Verhalten wie die Safranine. Doch konnte ich hier keine beschleunigende Wirkung des Chlorophylls feststellen.

Chlorophyllhaltig, wie ohne Chlorophyll zeigte sich an der Sonne momentane Ausbleichung, während die Dunkelproben unverändert blieben.

Methylenblau zeigte im Rot ein scharfes kräftiges Absorptionsband, das sich völlig mit dem starken Absorptionsband des Chlorophylls im Rot deckt. Die *Neuweiler'sche* Regel könnte also hier die Passivität des Chlorophylls erklären.

Bei diesen Versuchen verwendete ich auch Terpentinöl als Depolarisator, doch meistens ohne Erfolg. Bei Safranin und Methylenblau tritt wohl nach längerer Belichtung Ausbleichung des Farbstoffes ein, doch regeneriert sich dieser bei Luftzutritt nicht mehr. Der Farbstoff wird daher zerstört.

Eine weitere Gruppe von Farbstoffen, die Leukokörper bilden, sind die Triphenylmethanfarben. Durch Chlorophyll werden Photolysen vom gleichen Charakter wie beim Safranin bewirkt, doch sind sie meistens nicht so schön zu sehen.

Säurefuchsin, Lichtgrün SF, Eriochromazurol und Malachitgrün mit Phenylhydrazin als Depolarisator belichtet, werden in wenigen Minuten vollständig reduziert und mit Luft wieder oxydiert.

Mit Terpentinöl als Depolarisator tritt nach 2-stündiger Besonnung ebenfalls Entfärbung ein, während die Kontrollversuche ohne Chlorophyll noch gefärbt sind. Beim Schütteln mit Luft regenerieren sich die Farbstoffe nicht wieder, die Reduktion im Licht ist unter Zerstörung derselben vor sich gegangen.

B. *Sensibilisierungsversuche mit Chlorophyll und reduzierbaren organischen Farbstoffen in zweiphasigen Systemen.*

Bei den meisten durch Zinkoxyd sensibilisierten Photolysen ist das belichtete System ein zweiphasiges, da der Sensibilisator in fester Phase, der durch ihn lichtempfindlich gewordene Stoff meist in molekularer Lösung vorliegt.

Wir machten nun entsprechende Versuche, indem wir das Chlorophyll in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Terpentin lösten — es zeigt in diesen Lösungsmitteln dasselbe optische Verhalten wie in Alkohol — und den Farbstoff in Wasser. Durch Drehen der Flasche wurden die beiden Lösungsmittel durchgemischt.

Ein grosser Teil von Farbstoffen erwies sich aber für diese Versuche als ungeeignet. Beim Schütteln der wässrigen Lösungen dieser Farbstoffe mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff wurde der Farbstoff ausgefällt. Chlorophyll begünstigte diese Ausfällung noch. In anderen Fällen bildeten sich Emulsionen, so dass die Bestimmung des Farb-

stoffes wieder unmöglich war. Immerhin fand ich eine Reihe von Farbstoffen, die sich eigneten.

Im binären System und auch mit Terpentinöl als Depolarisator konnte ich in keinem Falle eine Photolyse beobachten.

Lanacylblau, ein Farbstoff, der in methylalkoholischer Lösung schon in 2 Stunden bei Chlorophyllgegenwart ausbleichte, blieb hier bei Belichtung ganz unverändert.

Erst bei Anwendung von Phenylhydrazin als Depolarisator konnte ich eine durch Licht und Chlorophyll bewirkte Reduktion einiger Farbstoffe beobachten.

Bei Anwendung der Lösungsmittel Benzol und Wasser bleichten im Licht bei Gegenwart von Chlorophyll und Phenylhydrazin die Farbstoffe: Echtrot A V, Lanacylblau und Diaminrosa aus. Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, Echtrot A V, Lanacylblau und Orange R, und bei Verwendung von Terpentinöl und Wasser: Echtrot A V.

Die Sensibilisierung der Photolysen geht also in diesen zwei-phasigen Systemen bedeutend schwerer vor sich, als in monomolekularer Lösung.

Der Hauptgrund dürfte wohl darin zu suchen sein, dass die wirksame Oberfläche der Chlorophylls in der gewählten Anordnung (makroskopische Emulsion) viel zu klein ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird der quantitative Verlauf der durch Zinkoxyd sensibilisierten Photolyse von Berlinerblau im binären und ternären System verfolgt.
2. Eine wässrige Kupfersalzlösung wird durch Anwesenheit von Zinkoxyd lichtempfindlich.
Bei Anwesenheit von anodischen Depolarisatoren wird das Cupri-ion über die Cuprostufe zu metallischem Kupfer reduziert. Im binären System bildet sich Kupferoxyd.
3. Zinkoxyd bewirkt in Licht die Vereinigung von Knallgas zu Wasser und Hydroperoxyd.
4. Chlorophyll in methylalkoholischer Lösung bringt die photolytische Reduktion zahlreicher Farbstoffe, die den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, hervor.

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung und die stets wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Laboratorium f. physikalische Chemie und Elektrochemie,
Eidg. techn. Hochschule.

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés I. Ozonation de l'éthylène

par E. Briner et P. Schnorf.

(18. XII. 28.)

INTRODUCTION.

Comme agent d'oxydation, l'ozone possède certains avantages qui le désignent tout spécialement à l'attention des chimistes¹⁾. Ainsi qu'on l'a relevé, ce corps est un oxydant gazeux qui, au contraire d'autres oxydants usuels (permanganate, bichromate, etc.) ne laisse pas de résidu dans le système à oxyder. Il possède cependant l'inconvénient d'être instable et de se détruire spontanément avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée, d'où nécessité de l'utiliser aussi rapidement que possible après sa production.

Quant à l'économie de son emploi comparée à celle des autres oxydants, elle a été examinée dans le mémoire précité, en se basant sur un rendement énergétique de production de 50 gr. d'ozone au kwh., et sur une utilisation d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone. Or, en réalité, les conditions de production et d'emploi de l'ozone peuvent être encore bien meilleures.

Il a été reconnu en effet que les rendements énergétiques réels de sa production par l'effluve sont notablement supérieurs aux valeurs prises en considération et qu'ils sont susceptibles d'être encore augmentés lorsqu'on opère l'effluvation à des températures suffisamment basses²⁾. En outre, autre circonstance avantageuse, dans plusieurs applications — l'ozonation des hydrocarbures non saturés notamment — l'ozone est utilisé à raison de plus d'un atome par molécule.

Depuis les premières constatations, faites par *Schönbein*³⁾, qui reconnut la formation de l'acide et de l'aldéhyde formiques par l'action de l'ozone sur l'éthylène, plusieurs séries de recherches ont été consacrées à ce sujet⁴⁾. Celles que l'on doit à *Harries* et ses collaborateurs⁵⁾ sont

¹⁾ Dans un mémoire précédent (*E. Briner, E. Patry et E. de Luzerna, Helv. 7, 62 (1924)*) on trouvera quelques indications sur ces avantages et, d'une façon générale, sur les caractéristiques de l'oxydation au moyen de l'ozone.

²⁾ Cette question fait l'objet d'une étude actuellement en cours au Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève.

³⁾ *J. pr.* **66**, 282 (1855).

⁴⁾ *Maquenne, Bl. [2] 37*, 298 (1882); *Otto, Ann. chim. et physique [7] 13*, 116 (1898); *Drugman, Soc.* **89**, 939 (1906).

⁵⁾ Ses mémoires qui ont paru principalement dans les „Berichte“ et dans les „Liebig's Annalen“ ont été réunis en un ouvrage: *Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen*. Verlag Springer, Berlin 1916.

tout particulièrement importantes, en ce qu'elles ont été effectuées systématiquement sur un grand nombre de composés organiques, et qu'elles ont apporté une foule d'indications précieuses. En ozonisant à basse température l'éthylène, le propylène et le butylène en solution dans du chlorure de méthyle, ces auteurs ont préparé les ozonides de ces hydrocarbures, ozonides caractérisés par une grande explosivité¹⁾. Enfin tout dernièrement, *Blair et Wheeler*²⁾ ont repris l'étude quantitative de l'ozonation de l'éthylène en phase gazeuse³⁾.

Dans nos recherches, nous sommes partis de la constatation que les hydrocarbures non saturés les plus simples, spécialement l'éthylène, le propylène et le butylène, se trouvent en notables proportions dans plusieurs gaz préparés industriellement en très grandes quantités: gaz de cracking du pétrole, gaz des fours à coke et gaz d'éclairage. Il nous a paru dès lors intéressant d'étudier méthodiquement leur réactivité avec l'ozone, la formation et la décomposition de leurs ozonides. Les corps, produits dans cette décomposition, aldéhydes, acides, etc., étant des produits industriels, nous nous sommes donné comme deuxième tâche d'établir l'économie de leur préparation par ce moyen en déterminant les rendements d'utilisation, tant de l'ozone que des hydrocarbures eux-mêmes. Dans ce premier mémoire, nous exposerons sous forme résumée⁴⁾ les méthodes de travail mises en œuvre et indiquerons les principaux résultats obtenus dans les séries de recherches qui ont porté sur l'ozonation de l'éthylène en présence ou en l'absence d'eau. Dans un deuxième mémoire nous étudierons l'ozonation du propylène et l'ozonation d'un gaz de cracking.

OSONATION DE L'ÉTHYLÈNE.

Appareil et méthodes analytiques.

L'appareil (fig. 1) comprend tout d'abord les dispositifs producteurs d'ozone et d'éthylène, avec instruments de réglage et de mesure (anémomètre) des débits gazeux. Puis, sur le circuit des gaz, se trouvent successivement un tube-laboratoire où sont mis en présence l'ozone et l'hydrocarbure, et les tubes ou flacons destinés à la condensation ou à l'absorption des produits d'émanation. En raison de l'attaque du caoutchouc par l'ozone, les jonctions des différentes parties de l'appareil ont été faites par soudure verre contre verre ou par des joints à la cire, ou encore par des joints au mercure.

¹⁾ *Harries*, A. **343**, 311 (1905); *Harries et Koetschau*, B. **42**, 3305 (1909); A. **374**, 330 (1910); B. **45**, 936 (1912); A. **390**, 237 (1912).

²⁾ *J. Soc. Chem. Ind.* **42**, T. 343 (1923).

³⁾ Comme publications de caractère technique sur le sujet (publications qui ne donnent cependant pas d'indication sur le rendement d'utilisation de l'ozone), nous citerons un brevet de *Harries, Koetschau et Albrecht* (brevet allemand n° 324 663 (1920)), sur l'ozonation d'hydrocarbures liquides en vue de l'obtention d'aldéhydes et d'acides gras, un brevet de *Plauson* (brevet allemand n° 344 615 (1920), portant sur la transformation de l'éthylène en glycol et en aldéhyde formique au moyen de l'ozone), un brevet américain (U. S. P., n° 1 423 753 (1922)) sur l'ozonation de l'éthylène en vue de l'obtention d'aldéhyde formique), et un brevet de *A. Wohl et K. Bräunig* (brevet allemand n° 324 202 (1916), sur l'obtention du glyoxal par ozonation de l'acétylène.

⁴⁾ Pour plus de détails, voir *P. Schmorf*, thèse Genève, 1928.

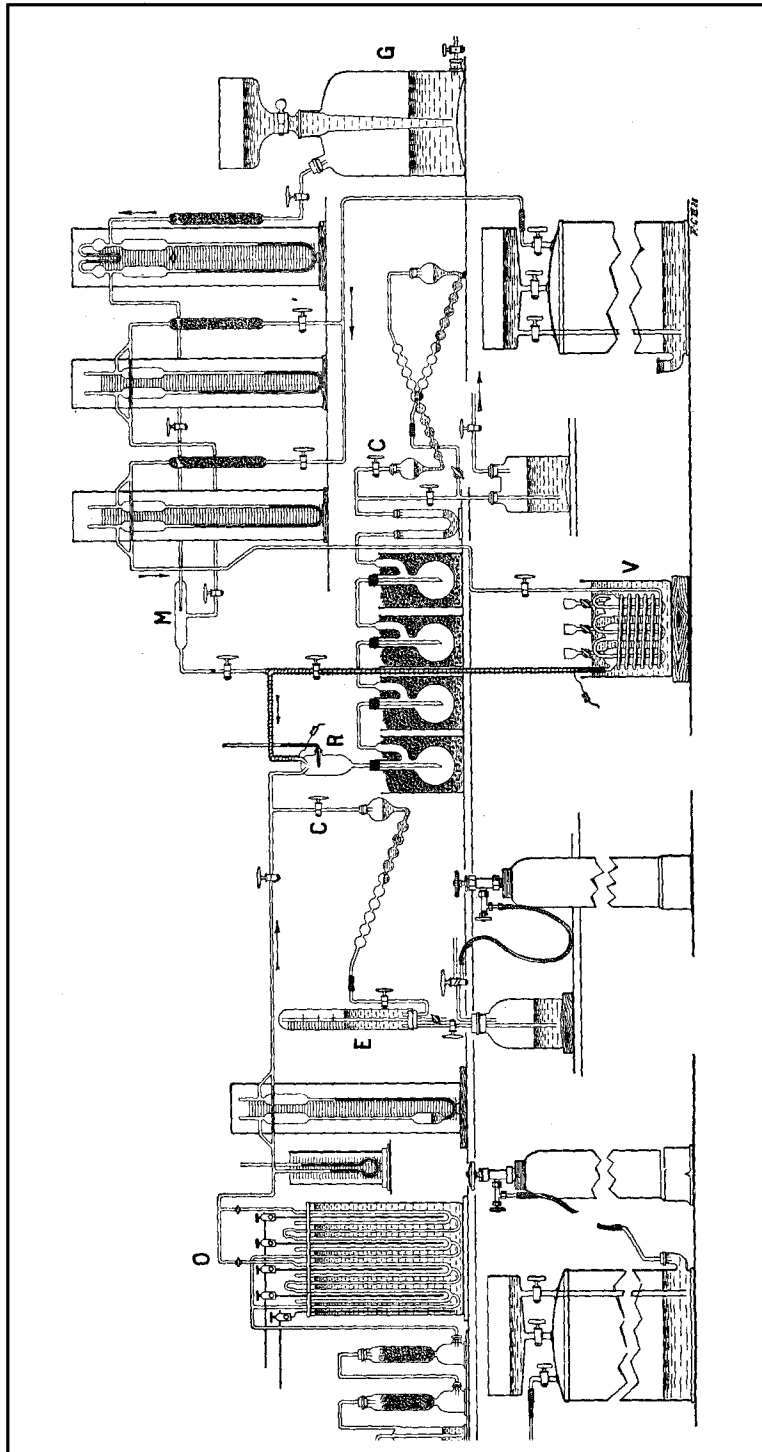


Fig. 1.

Production de l'ozone. — L'ozone est préparé au moyen d'une batterie (O dans fig. 1) de 8 effluveurs à 2 diélectriques du type courant de laboratoire. Pour sa production, nous avons employé de l'oxygène plutôt que de l'air, afin de ne pas être gênés par la présence des oxydes d'azote. L'oxygène provient d'un tube à oxygène comprimé; il passe dans un gazomètre, qui régularise la pression, puis au travers d'acide sulfurique concentré et de chlorure de calcium pour le dessécher, ce qui est essentiel pour un bon rendement, et il pénètre ensuite dans les effluveurs. De là il circule dans un anémomètre qui mesure son débit et il arrive, par un ajustage, dans le tube-laboratoire où il se mélange au gaz à ozoner.

Production de l'éthylène. — L'éthylène est produit par déshydratation de l'alcool éthylique avec de l'acide phosphorique sirupeux¹). Après lavage et condensation de l'alcool non transformé et des éthers, par refroidissement sur un mélange de glace et de sel marin, l'éthylène passe dans une spirale refroidie à -80° ; il est ensuite recueilli dans un gazomètre. Nous estimons que pour ces expériences ce gaz est suffisamment pur. Dans la pipette à oléum, on a pu en absorber plus de 90%. Ce n'est que dans quelques expériences faites avec des gaz secs dont les produits étaient destinés à l'analyse par combustion, que nous avons condensé au préalable l'éthylène avec de l'air liquide, après l'avoir lavé avec une solution de chlorure de cuivre ammoniacal, pour le séparer de l'oxyde de carbone.

L'éthylène était conservé dans un gazomètre G sur une solution saturée de sel marin. Dans les expériences où l'on n'utilisait que de petites quantités de gaz qui n'auraient pas pu être exactement mesurées avec l'anémomètre, nous avons utilisé des mélanges avec l'air; nous les dosions exactement et nous conservions ce mélange dans un gazomètre sur de l'eau glycinée²).

Addition d'eau. Dans les expériences où de l'eau devait être additionnée au système, nous opérions ainsi: une quantité mesurée d'air était introduite dans un appareil V pourvu d'un thermostat réglé, par exemple, à 65° . L'air s'échauffait dans la longue spirale et, dans les laveurs à la suite, il se saturait de vapeur d'eau. Par la tension de la vapeur d'eau à la température considérée, on pouvait calculer la quantité employée.

Le mélange éthylène-vapeur d'eau-air pénètre dans le tube-laboratoire par une seconde canalisation, qui, pour prévenir toute condensation de la vapeur d'eau, est entourée sur toute sa longueur d'une spirale chauffante isolée.

Tubes-laboratoires. — Pour les ozonations en phase gazeuse, nous avons utilisé des tubes-laboratoires du type représenté en R dans la figure 1. C'est une ampoule, qui comprend 2 tubulures supérieures pour l'amenée de l'ozone et de l'éthylène chargé ou non de vapeur d'eau, d'une tubulure inférieure par où s'écoulent les produits de l'ozonation, et d'une ouverture latérale par laquelle pénètre un thermomètre. Ce thermomètre permet un contrôle de la température, qui s'est montré très efficace pour le réglage et le maintien des conditions de marche des opérations. Par mesure de précaution, durant les expériences, le tube-laboratoire est entouré d'un solide treillis métallique.

Analyse des produits.

Nous donnons ci-après sous forme résumée la description des méthodes analytiques mises en œuvre³).

Dosage de l'ozone.

Des canalisations (C) branchées avant et après le tube-laboratoire (fig. 1) permettent d'effectuer des prélèvements de gaz aux fins d'analyse. Pour celle-ci nous faisons passer les gaz dans un tube de *Lunge* à 10 boules contenant une solution neutre d'iodure de potassium et nous mesurons dans une éprouvette cylindrique en verre (E) le volume

¹) *Moser*, Die Reindarstellung der Gase, p. 137.

²) Le liquide recommandé par *Blair* et *Wheeler* consistait en un mélange de 50% de glycérine et de 50% d'eau; par suite de son faible pouvoir dissolvant, il convenait très bien.

³) Pour plus amples renseignements, voir *P. Schnorf*, thèse Genève, 1928.

du gaz aspiré; nous calculons la quantité d'ozone d'après le dégagement d'iode. Le dosage de l'ozone qui n'a pas pris part à la réaction s'effectue d'après le même principe; on doit cependant tenir compte du fait que l'iode dégagé peut éventuellement réagir avec les produits de la réaction qui ont été entraînés. Cela peut arriver d'autant plus facilement que, dans la solution neutre, il se produit par la libération de l'iode une quantité équivalente d'alcali qui favorise beaucoup son action oxydante.

Dosage des produits de l'ozonation.

L'ozonation donne, comme on le sait et comme on le précisera dans la suite, des ozonides et des peroxydes qui se décomposent. Les produits fournis par cette décomposition sont des aldéhydés, des acides et de l'eau oxygénée; leur analyse, de même que celle de l'oxygène actif, permettra, ainsi qu'on le verra, de se rendre compte du mécanisme de l'action de l'ozone sur les hydrocarbures non saturés.

Acide formique libre.

Sous la désignation d'acide formique libre nous comprenons l'acide formique qui peut être neutralisé par un alcali en opposition à l'acide résultant ultérieurement de l'hydrolyse et de la décomposition. On le dose en titrant une quantité déterminée de solution par la soude caustique 0,1-n. en se servant de rouge-méthyle comme indicateur. Les produits d'ozonation contenant de l'oxygène actif, on constate, surtout en solution neutre, une destruction rapide de la matière colorante. Une fois le point de neutralisation atteint, il apparaît au bout de peu de temps une nouvelle quantité d'acide par hydrolyse des peroxydes. Par suite, le titrage doit être effectué rapidement. On obtient un meilleur virage en refroidissant le liquide avec de la glace, l'hydrolyse s'effectuant alors plus lentement. Des déterminations parallèles donnent ainsi des résultats tout à fait concordants entre eux.

Acide formique total.

Sous ce titre, nous désignons l'acide qui se forme quand tous les corps à constitution de peroxydes ou d'ozonides ont été décomposés par oxydation simultanée. Tout l'aldéhyde formique est donc compris sous cette rubrique.

Détermination. — Avec de la soude caustique en excès a lieu une rapide décomposition des produits d'ozonation. On ajoute du peroxyde d'hydrogène pour oxyder tout l'aldéhyde formique.

Méthode au peroxyde alcalin de Blank et Finkenbeiner¹⁾. — Une partie du liquide à analyser est ajouté dans un ballon à un excès de solution titrée de soude caustique. On ajoute du peroxyde d'hydrogène dont un faible excédent suffit complètement, car, même sans cette addition, les trois quarts du produit de réaction se transforment déjà en acide formique. On chauffe environ trois quarts d'heure au bain-marie bouillant ce qui suffit à décomposer tout le peroxyde d'hydrogène, en excès dans le cas où la solution n'est pas trop faiblement alcaline. Par titrage en retour avec l'acide sulfurique 0,1-n., après refroidissement, on obtient l'alcali non employé. Comme indicateur, on utilise ici de préférence le tournesol qui, en présence d'un sel dans la solution, donne un meilleur virage que le rouge-méthyle. Partant de l'alcali employé on calcule l'acide formique.

Méthode au permanganate. — Nous avons généralement déterminé l'acide formique directement dans la solution par oxydation avec le permanganate de potassium, en présence d'alcali, d'après la méthode de Jones²⁾.

Méthode au calomel. — A côté de la méthode précédente, nous avons employé fréquemment la méthode au calomel qui donne des résultats plus sûrs, car elle est spécifique pour l'acide formique. L'oxydation et la décomposition s'effectuent comme dans les méthodes précédentes avec le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline, et on précipite en calomel le sublimé d'une solution d'après Greefe³⁾. La

¹⁾ B. 31, 2979 (1898).

²⁾ Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, t. 2, 10e éd., p. 535.

³⁾ C. 1909, II, 1945; C. 1911, I, 1529.

détermination gravimétrique de ce calomel a le désavantage d'exiger une dessiccation longue et délicate. Pour gagner du temps, nous avons employé la méthode par volumétrie « bromométrique » d'Oberhauser et Hensinger¹⁾. Nous avons filtré le calomel, nous l'avons mis en suspension dans l'eau, puis mélangé avec une solution de bromate et de bromure dans un flacon fermant bien; la liqueur est ensuite acidifiée par de l'acide chlorhydrique qui dissout le calomel presque instantanément. Puis on ajoute à la solution un excès d'acide arsénieux titré pour éliminer le brome non employé et on titre en retour par le bromure l'excès d'acide arsénieux. Comme indicateur nous avons employé un mélange de carmin d'indigo et de trinitrorésorcine.

Avec la méthode au permanganate de potassium, les résultats étaient généralement plus élevés qu'avec celle au calomel, car de petites quantités d'autres substances pouvaient réduire le permanganate; mais la précipitation du calomel n'est totale qu'après plusieurs heures et des traces peuvent disparaître lors de la filtration. Cependant l'écart n'était jamais considérable, ordinairement seulement de quelques %.

Aldéhyde formique libre.

Comme pour l'acide formique, il faut également pour l'aldéhyde formique, faire une distinction entre l'aldéhyde libre et l'aldéhyde résultant des hydrolyse et décomposition ultérieures. Pour la détermination de l'aldéhyde libre, la méthode de Ripper²⁾ s'est montrée d'un emploi commode du fait que l'aldéhyde combiné à l'état de peroxyde ainsi que l'oxygène actif n'entrent pas en réaction.

Dans un flacon fermant bien, on ajoute une solution de bisulfite à une partie déterminée de la solution des produits de réaction et on laisse reposer quelque temps. L'aldéhyde forme avec le bisulfite un produit d'addition et on titre en retour avec l'iode le bisulfite non employé; l'opération est réalisable par le fait que le produit d'addition ne réagit que lentement avec l'iode. On effectue parallèlement un essai à blanc pour obtenir le titre du bisulfite employé. Nous avons utilisé une solution bisulfitique d'environ 0,2-n. On doit toujours ajouter une quantité double de bisulfite, sinon la réaction s'effectue incomplètement. Nous avons abandonné le mélange pendant 30 minutes à la température ordinaire; ce temps était suffisant pour que l'aldéhyde formique réagisse presque dans sa totalité, tandis que le peroxyde n'entraînait pour ainsi dire pas en réaction. Il est essentiel que les flacons ferment parfaitement bien, et qu'ils ne soient pas trop grands, afin qu'au-dessus du bisulfite il n'y ait pas un trop grand volume d'air qui entraînerait du gaz sulfureux. Des titrages parallèles se sont montrés concordants et les écarts ne dépassaient généralement pas 0,2 à 0,3 cm².

Pour des solutions complètement décomposées, qui ne contiennent plus d'oxygène actif, la méthode indiquée par Ripper est également utilisée.

D'autres techniques encore peuvent être employées; ainsi Blair et Wheeler se servaient de la méthode de Romijn³⁾. Nous l'avons également utilisée pour quelques déterminations; mais elle ne convient pas en présence d'aldéhyde acétique, tandis que le procédé de Ripper est utilisable dans le cas d'un mélange et donne le total des aldéhydes.

Pour la détermination de l'aldéhyde formique seul, en présence d'aldéhyde acétique, on pouvait envisager la méthode au sel d'ammonium basée sur la formation de l'hexaméthylène-tétramine⁴⁾. Nous l'avons essayée dans des expériences à blanc et nous avons trouvé que les valeurs obtenues étaient facilement trop basses, tandis qu'en présence d'aldéhyde acétique, les résultats étaient trop élevés⁵⁾.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **160**, 370 (1927); **139**, 40 (1924).

²⁾ Z. anal. Ch. **41**, 61 (1902); voir aussi Z. anal. Ch. **71**, 202 (1927).

³⁾ Z. anal. Ch. **36**, 19 (1897).

⁴⁾ Legler, Z. anal. Ch. **23**, 80 (1884); voir aussi Z. anal. Ch. **31**, 348 (1892); **39**, 61 (1900); **54**, 477 (1915); Mach et Herrmann ont donné un exposé des divers modes de détermination de l'aldéhyde formique. Z. anal. Ch. **62**, 104 (1923).

⁵⁾ On trouvera dans les publications ultérieures sur l'ozonation du butylène (notamment thèse de M. Meier actuellement en cours d'exécution) la description d'une méthode permettant l'analyse des aldéhydes et des acides acétiques et formiques dans une solution contenant ces 4 corps.

Oxygène actif.

Pour la détermination de l'oxygène actif nous nous sommes servi de la méthode ordinaire de *Kingzett*¹⁾ destinée au dosage du peroxyde d'hydrogène. La solution des produits d'ozonation a été acidifiée avec de l'acide sulfurique et on y ajoute de l'iodure de potassium solide. Comme il n'y avait presque pas de peroxyde d'hydrogène à l'état libre, mais seulement des peroxydes ou des ozonides non décomposés, la précipitation de l'iode s'effectuait beaucoup plus lentement. Le mélange est abandonné à lui-même au moins une à deux heures avant le titrage de l'iode. Il faut augmenter la quantité d'acide ajoutée et nous l'avons calculée de telle façon que le mélange en réaction contienne 15% d'acide sulfurique. Ultérieurement nous avons toujours chauffé les solutions à titrer afin d'accélérer la réaction.

Dans ces déterminations on doit tenir compte du fait que l'iodure de potassium doit être toujours en excès notable pour que la réaction s'effectue suffisamment vite et que l'iode mis en liberté reste en solution. Il n'a cependant pas paru opportun d'ajouter à la solution plus de 1 gr. d'iodure de potassium, car autrement la quantité d'iode libérée par l'acide devient trop grande.

Peroxyde d'hydrogène libre.

Lors de la détermination de l'aldéhyde formique libre par le bisulfite nous avons vu que les solutions fraîches des produits d'ozonation n'en employaient que des quantités tout à fait minimes. Nous avons donc préparé des mélanges artificiels d'aldéhyde formique et de peroxyde d'hydrogène et étudié leur action à l'égard du bisulfite; nous avons trouvé qu'une molécule de peroxyde d'hydrogène oxyde immédiatement 1 molécule de bisulfite, indépendamment de celle qui forme le produit d'addition avec l'aldéhyde.

Comme pour le dosage de l'aldéhyde formique libre dans les produits d'ozonation fraîchement préparés on n'emploie que très peu de bisulfite, on voit de suite que, dans les produits d'ozonation, il ne peut exister que de petites quantités de peroxyde d'hydrogène.

Pour doser le peroxyde d'hydrogène, nous avons utilisé la méthode colorimétrique au sulfate de titane. Cette réaction, extrêmement sensible, permet de déceler encore 1 milligramme de peroxyde d'hydrogène par litre, en donnant une coloration jaune nettement visible pour une épaisseur de liquide de 2 à 3 cm. Comme terme de comparaison, nous avons établi une échelle colorimétrique correspondant à une série de solutions de peroxyde d'hydrogène de titres connus. Afin de pouvoir opérer quantitativement, nous avons comparé des solutions des produits de l'ozonation, auxquelles nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution de sulfate de titane. Au préalable nous nous sommes rendu compte que les produits de réaction en solution n'influençaient pas la coloration.

OZONATION EN MILIEU GAZEUX SEC.

Les deux courants gazeux d'éthylène et d'ozone passent, après leur jaugeage dans les anémomètres, dans des tubes remplis de chlorure de calcium, puis le mélange air-éthylène est encore desséché par passage sur du pentoxyde de phosphore. Ensuite les gaz traversent une spirale refroidie à -80° par un mélange neige carbonique-éther. Malgré ces précautions il subsiste néanmoins des traces d'humidité dont l'influence sera indiquée plus loin. Les gaz sont alors mélangés dans le tube-laboratoire qui est du type décrit plus haut. Après la réaction, ils passent immédiatement dans un condenseur refroidi à -80° qui en recueille les produits.

¹⁾ *Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, 10ème édition, t. 2, p. 580.

Les auteurs des travaux précédents indiquent que fréquemment une explosion a lieu lors de l'ozonation de l'éthylène avec des gaz secs, par suite d'un enrichissement en ozonide non décomposé¹⁾. En contradiction avec ce résultat, nous avons ozoné 25 fois de l'éthylène par ce procédé, sans què jamais il se soit produit une explosion ou même une inflammation des gaz. La marche régulière de nos expériences peut, il est vrai, avoir été favorisée par le fait que nous avons travaillé généralement avec des gaz à faible teneur en ozone, ne dépassant pas d'ordinaire 2,5% d'O₃ en volume.

La masse condensée à -80° dans un condenseur *Dewar* était vitreuse, limpide, incolore et, à la température ordinaire, se transformait en un liquide visqueux.

Caractéristiques et composition des produits.

La propriété qui nous intéressait surtout était la stabilité, de laquelle dépendait la possibilité d'étudier le corps sans danger. *Harries* attribue à l'ozonide d'éthylène, isolé par lui, une très grande explosivité. Le corps qu'il a obtenu, chauffé dans un tube à réaction, détonait, même à la suite d'un faible choc ou par attouchement avec une baguette de verre.

Les produits de nos expériences montrèrent par contre une grande insensibilité à toute manipulation.

Sensibilité au choc. — Pour l'essai, nous avons employé un mouton de 1 kg.²⁾; le marteau ainsi que la plaque étaient en acier. Une petite portion du liquide d'ozonation fut mélangée avec de la terre d'infusoires, modelée en une petite pilule et essayée au mouton, soit directement, soit enveloppée dans du papier d'étain.

Avec une hauteur de chute de 100 cm. la substance n'explosa pas; il ne se produisit qu'une décomposition partielle, avec dégagement de vapeurs piquantes d'acide formique. On n'a pas noté de changement après mélange avec du quartz pulvérisé. Une tentative pour provoquer une explosion avec un détonateur au fulminate de plomb et à la trinitro-résorcine fut vaine. Nous avons obtenu un résultat différent en imprégnant de l'ouate avec les produits de la réaction; sous le marteau de choc l'inflammation se produisit, suivie d'une combustion lente.

Essai par la chaleur. — En chauffant une petite quantité dans une éprouvette à réaction, il y eut une décomposition énergique avec dégagement d'écume, mais il ne se produisit pas d'explosion sauf dans un petit nombre de cas. Nous eûmes une fois une violente détonation en voulant distiller dans le vide quelques grammes du produit de réaction. Par contre, presque régulièrement, nous avons pu obtenir une explosion en chauffant sur un brûleur de petites quantités du produit dans une ampoule scellée à parois minces. De cette façon la substance ne pouvait plus distiller; il se créait une surpression en vase clos ce qui déterminait l'explosion.

Nous avons obtenu une action analogue, plus faible, en faisant tomber des gouttes du liquide sur une plaque de fer chauffée; chaque goutte se dilatait énergiquement, puis explosait faiblement. Souvent les gouttes rebondissaient plusieurs fois et n'éclataient qu'après un contact répété avec la plaque.

¹⁾ *Drugman*, loc. cit.; *Otto*, loc. cit.

²⁾ Ce mouton, ainsi qu'une série de détonateurs, a été aimablement mis à notre disposition par M. P. De Wilde, Directeur de la fabrique d'explosifs de Gamsen. Nous lui exprimons ici nos plus vifs remerciements.

Il résulte de ces constatations que les produits de réaction sont très peu explosifs.

Le liquide sirupeux résultant de la condensation se changea, par refroidissement, en une masse visqueuse qui, à -60° , était encore faiblement plastique et à -80° devenait vitreuse. Graduellement chauffée, elle se ramollissait sans présenter un point de fusion déterminé. De même on ne put établir de point d'ébullition, car la substance se décomposait avec violence. L'odeur en était piquante et rappelait celle des hypochlorites. Comme nous l'avons reconnu plus tard, dans des essais par lesquels nous avons obtenu des ozonides d'éthylène directement d'après la méthode utilisée par *Harries*, cette odeur était celle de l'ozonide non décomposé. A 0° la substance était stable; à la température du laboratoire il se produisait un dégagement gazeux. *Le gaz qui s'échappait était de l'hydrogène presque pur*, provenant d'une réaction secondaire que nous étudierons dans la suite.

Après quelques jours, l'odeur d'ozonide disparaît complètement, faisant place à l'odeur caractéristique de l'acide formique.

Quant à la solubilité, on remarqua que les produits d'ozonation étaient complètement solubles dans l'eau, ainsi que dans l'acide acétique glacial. Par contre, ils ne l'étaient que difficilement dans les dissolvants organiques ordinaires.

Analyses élémentaires. — Nous avons exécuté une série d'analyses élémentaires des produits de réaction pour savoir si l'on obtenait des produits de teneurs différentes en oxygène lorsque dans l'ozonation on variait l'excès d'ozone ou l'excès d'éthylène. Dans ses recherches, *Harries* avait constaté qu'il peut se produire une hyperozonation, c'est-à-dire qu'il se formait alors des ozonides avec plus de 3 atomes d'oxygène¹⁾.

L'analyse élémentaire était d'une exécution difficile par suite de la grande instabilité de la substance et, selon les indications de *Harries*²⁾ nous avons employé des tubes à combustion remplis de chromate de plomb. Il a paru préférable de n'opérer que sur de petites quantités de substance, environ 0,10 à 0,15 gr. On l'introduisait dans une petite ampoule de verre munie d'un long tube capillaire que l'on mettait dans la première partie du tube à combustion rempli de terre d'infusoires.

Le chauffage doit être conduit très progressivement afin que la substance distille très lentement dans ce milieu. Par une élévation brusque de la température, il se dégage, par décomposition subite, de telles quantités de gaz qu'elles traversent trop rapidement les tubes à absorption et peuvent même faire sortir une partie de la potasse caustique en dehors de l'absorbant. Moyennant quelques précautions, nous avons pu éviter cet accident et nous avons obtenu des résultats concordants les uns avec les autres.

¹⁾ Dans l'ozonation du butylène, cet auteur (*Harries*, A. **390**, 237 (1912)) enregistre d'une façon assez générale l'addition de 4 atomes d'oxygène. On reviendra sur ce point dans un des mémoires suivants.

²⁾ *Harries* et *Koetschau*, B. **42**, 3309 (1909).

A titre d'exemple, voici les résultats de deux analyses dans des produits (O₂₄) de cette série, ces produits étant désignés par la lettre O :

0,1027 gr. subst. ont donné 0,1060 gr. CO₂ et 0,0520 gr. H₂O

C 28,15% H 5,67%

0,1425 gr. subst. ont donné 0,1468 gr. CO₂ et 0,0729 gr. H₂O

C 28,10% H 5,72%

Le tableau ci-après contient les résultats des combustions effectuées sur les produits obtenus (produits O) par l'ozonation en système sec de l'éthylène :

N ^o de l'essai	Ethylène	C		H	
		I	II	I	II
	Ozone				
O ₂₄	0,73	28,15	28,10	5,67	5,72
O ₂₃	1,30	28,37	28,38	4,90	5,75
O ₇	1,47	28,67	27,49	5,25	5,45
O ₆	1,65	28,21	28,10	5,86	5,48
O ₈	2,1	29,27	29,34	5,71	6,04
O ₂₅	3,6	29,25	29,34	5,85	6,06
O ₂₁	3,9	30,05	30,16	6,13	6,25

A titre comparatif, nous donnons ci-après la composition des produits d'ozonation dont la formation peut être prise en considération :

Le calcul donne pour l'ozonide d'éthylène normal avec 3 atomes O (C ₂ H ₄ O ₃)	C :	H :
	31,57%	5,30%
Ozonide d'éthylène avec 4 atomes O (C ₂ H ₄ O ₄)	26,08%	4,38%
Di-oxyméthylperoxyde (isomère C ₂ H ₄ O ₃ + H ₂ O)	25,5%	6,43%

Ainsi qu'on le constate, la teneur en carbone des produits O est intermédiaire entre celle de l'ozonide à 3 atomes d'oxygène et celle de l'ozonide à 4 atomes d'oxygène; de plus, cette teneur augmente au fur et à mesure que le mélange soumis à l'ozonation est plus riche en éthylène.

Une teneur des produits de réaction plus élevée en oxygène aurait dû être décelée à l'analyse (par exemple par une formation plus considérable d'acide), mais ce n'était pas le cas. Le phénomène s'explique plutôt, au moins en partie, par une certaine humidité du produit de réaction. Dans toutes les réactions une partie de l'éthylène était entièrement brûlée formant déjà de l'acide carbonique et de l'eau; cette dernière se retrouve avec les produits dus à la condensation par refroidissement. Une autre origine de l'humidité peut se trouver dans la dessiccation imparfaite des gaz malgré les précautions prises. Si nous calculons que nos gaz ne contiennent que 0,004 gr. d'eau par litre, cette quantité suffirait pour justifier la diminution de la teneur en carbone constatée. *Harries* signale également cette difficulté d'obtenir des gaz complètement secs pour cette ozonation.

En fait, différentes constatations prouvent que le système renferme de l'eau et que cette eau est incorporée sous forme combinée. Nous nous bornons à citer la constatation suivante, qui est la plus caracté-

ristique: par décomposition à l'abri de l'humidité, les produits d'ozonation dégagent de l'hydrogène sans qu'il y ait formation simultanée d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique. Ce dégagement d'hydrogène est en relation avec la formation d'un produit isomère du système ($C_2H_4O_3 + H_2O$), le di-oxyméthylperoxyde, dont nous avons reconnu la formation et dont il sera question avec plus de détails dans la suite.

Propriétés physiques. A titre de comparaison avec les résultats obtenus par *Harries*, nous avons aussi déterminé les densités et les indices de réfraction des produits O.

Pour la détermination du poids spécifique d nous avons dû employer un pycnomètre permettant le dégagement de gaz, puisque déjà à la température ordinaire il se produit une légère décomposition accompagnée de formation de petites bulles gazeuses. Ce pycnomètre était constitué par un petit tube recourbé dans lequel les deux branches étaient pourvues d'un rétrécissement et de repères.

La mesure de l'indice de réfraction a été faite au moyen d'un réfractomètre de *Pulfrich*. Dans le tableau ci-après, on trouvera quelques résultats de ces déterminations:

N ^o de l'essai	Ethylène	n_D		d	
	Ozone				
O ₃	1,16	1,4245	17 ^o ,5	1,301	17 ^o ,5
O ₇	1,47	1,4239	17 ^o ,5	1,297	17 ^o ,5
O ₈	2,1	1,4231	15 ^o	1,295	17 ^o ,5

Harries avait trouvé les valeurs suivantes pour l'indice de réfraction et la densité de l'ozonide d'éthylène:

$$n_D \text{ } 17^{\circ},5 = 1,4099$$

$$d \text{ } 17^{\circ},5 = 1,2650$$

Pour les produits hyperozonés, il a obtenu des valeurs plus élevées.

Comme on le voit, les densités et indices de réfraction des produits O que nous avons obtenus sont plus élevés que ceux de l'ozonide d'éthylène préparé par *Harries*.

Détermination du poids moléculaire. Cette détermination présente un certain intérêt, car on peut en déduire des conclusions relatives à la marche de la décomposition des produits de l'ozonation.

Pour opérer avec plus de commodité, la mesure du poids moléculaire a été effectuée dans un cryoscope spécial, comportant des fermetures rodées, ce qui permet des observations prolongées sans risque d'évaporation du dissolvant. A titre d'exemple, nous donnons ci-après les valeurs obtenues par cryoscopie du produit O₇ dans l'acide acétique glacial et dans l'eau:

Acide acétique glacial:

$$0,5567 \text{ gr. subst., } 21,65 \text{ gr. acide acétique, } \Delta T = 0,99^{\circ}$$

$$\text{Poids moléculaire} = 101,3$$

Eau:

$$1,2202 \text{ gr. subst., } 40,13 \text{ gr. eau, } \Delta T = 0,535^{\circ}$$

$$\text{Poids moléculaire} = 105,7.$$

La valeur théorique pour l'ozonide d'éthylène est 76. *Harries*, qui a opéré dans l'acide acétique glacé, a trouvé 84,86, donc aussi une valeur plus élevée que la valeur théorique.

Pour un autre échantillon (O_3), nous avons reporté sur un graphique reproduit dans la figure ci-contre (fig. 2) la valeur des poids moléculaires à différentes époques.

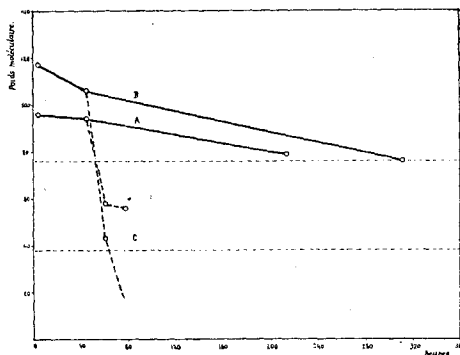


Fig. 2.

La courbe A donne le poids moléculaire dans l'acide acétique glacé; la courbe B le poids moléculaire dans l'eau, et la courbe C le poids moléculaire après chauffage à 70° du système dans un tube fermé jusqu'à disparition de l'oxygène actif. On constate la diminution régulière des poids moléculaires avec la durée. Cette diminution est fortement accélérée par le chauffage. L'origine de cette diminution du poids moléculaire réside naturellement dans la décomposition du produit.

Toutefois ces diverses déterminations ne donnent pas de valeur absolue. Lors de la décomposition des produits, il se forme toujours de l'aldéhyde formique qui, par suite de sa tendance à la polymérisation, donne forcément des poids moléculaires trop élevés.

Etude des solutions aqueuses des produits d'ozonation.

Les analyses ont été faites par les méthodes décrites plus haut.

Les mesures cryoscopiques faites sur les solutions ont déjà mis en évidence les transformations que subissent les produits d'ozonation dissous. Soulignons ici que, en opposition avec l'ozonide d'éthylène préparé par la méthode utilisée par *Harries*, et sur laquelle nous reviendrons, les produits obtenus par ozonation de l'éthylène en phase gazeuse sont complètement solubles dans l'eau avec laquelle ils sont miscibles en toutes proportions. Après un certain temps, la solution aqueuse perd rapidement son odeur typique d'ozonide qui se transforme en une odeur prononcée d'aldéhyde formique. De petites quantités d'acide libre existent déjà dans les produits primitifs et augmentent par addition d'eau. En titrant la solution immédiatement après dissolution de l'échantillon dans l'eau, nous avons trouvé comme acide libre une petite proportion de l'acide total qui pouvait se former lors de l'oxydation. Or la solution neutralisée redevenait de nouveau acide au bout de quelques instants. Nous reviendrons plus loin sur les particularités de l'hydrolyse telle que nous l'avons étudiée sur les solutions acides ou alcalines des produits d'ozonation. Mais il y a lieu de relever ici que le produit lui-même, sans être

mis en présence d'eau, se transforme peu à peu. C'est ainsi que, suivant les échantillons, l'acide libre du produit dissous représente 6 à 10% de l'acide total lorsqu'il a été conservé dans le dessiccateur (naturellement en l'absence d'eau) pendant quelques jours; mais après une durée de conservation plus prolongée (76 jours), cette acidité libre atteint 40% de l'acidité totale.

On trouvera dans le tableau ci-après les résultats d'une série d'analyses effectuées sur les produits O.

(1) No. de l'essai	(2) Ethylène Ozone	(3) Gr. Sub- stance em- ployée	(4) (5) (6) (7) (8) Corps trouvés en millimol. gr.					(9) % Acide libre rapporté à l'acide total	(10) % Aldé- hyde libre rapporté à l'acide total	(11) % Aldé- hyde lié rapporté à l'acide total	(12) Aldé- hyde lié O actif	(13) % Acide trouvé qui correspon- drait à l'ozo- nide C ₂ H ₄ O ₃
			Acide libre	Aldé- hyde libre	O actif	Acide total	Aldé- hyde lié					
O ₃	1,16	2,7016	3,9	—	19,2	64,6	—	6,1	—	—	—	90,5
O ₄	1,3	1,6590	4,3	7,2	10,9	42,4	30,9	10,2	17,0	73	2,8	97
O ₁₇	2,14	3,811	8,0	8,5	25,1	89	72,5	9,0	9,6	81	2,9	89
O ₁₃	2,2	1,8049	4,4	5,8	12,2	35,2	25,0	12,5	16,5	71	2,05	74,5
O ₁₄	2,45	1,5007	3,3	5,0	10,0	30,5	22,2	10,8	16,4	73	2,2	77
O ₁₆	2,6	5,1221	9,3	9,4	36,5	119	100,3	7,8	7,9	84	2,8	88,5
O ₂₅	3,6	2,4855	4,6	5,4	17,7	47,2	37,2	9,7	11,4	79	2,1	72

La signification des chiffres des colonnes 4, 5, 6, 7 et 8 résulte de la description qui a été donnée plus haut des méthodes analytiques mises en œuvre. Nous avons jugé utile de rapporter les différents corps dosés à l'acide total qui, tel qu'il a été déterminé, mesure bien la quantité d'éthylène fixé puis transformé par l'ozone; ces rapports figurent dans les colonnes 9, 10 et 11. Pour caractériser les produits obtenus par l'ozonation, nous avons calculé les valeurs en acide formique total que nous aurions dû enregistrer si les produits avaient été des ozonides purs, et nous les avons comparés avec les valeurs de l'acide formique total que nous avons trouvées; les résultats (colonne 13) oscillent entre 70% et 90%.

On voit, ce que nous avons déjà relevé lors de la justification des méthodes analytiques employées ici, que l'acide et l'aldéhyde libres ne correspondent qu'à une proportion relativement faible de l'éthylène fixé (moins de 20%). Les produits résultant de l'ozonation renferment, à côté de l'aldéhyde et de l'acide libre, des corps peroxydés, comme le prouve l'oxygène actif trouvé par l'analyse. Ainsi que nous le montrera l'étude de l'hydrolyse et de la décomposition des produits de l'ozonation, ces corps peroxydés sont l'ozonide de l'éthylène et un peroxyde d'aldéhyde formique.

On peut se faire une idée de la relation existant entre l'oxygène actif et l'aldéhyde lié par les chiffres de la colonne 12. En effet, si l'on attribue l'oxygène actif à l'aldéhyde lié, on voit qu'à une molécule d'oxygène actif correspondent 2 ou 3 molécules d'aldéhyde; pour le

peroxyde d'aldéhyde formique, dont la formation sera prise en considération ultérieurement, la molécule d'oxygène actif correspond à 2 molécules d'aldéhyde.

Hydrolyse des produits d'ozonation.

Ces produits subissent, par la participation de l'eau, une transformation continue caractérisée par une augmentation du titre en aldéhyde et en acide libre, et par une diminution de l'oxygène actif. L'étude de cette décomposition va nous permettre de tirer quelques indications sur son mécanisme; de plus, l'hydrolyse des ozonides présente en elle-même un intérêt particulier si l'on veut examiner d'un point de vue technique l'utilisation de l'ozone comme agent d'oxydation des hydrocarbures non saturés.

Nous avons procédé à toute une série d'essais d'hydrolyse, dont nous résumons ci-après les résultats¹⁾.

Hydrolyse en solution aqueuse et à température ordinaire.

Déjà peu de temps après la dissolution dans l'eau des produits d'ozonation, il commence à se dégager des bulles d'un gaz formé surtout d'hydrogène. Nous avons suivi pendant 2 semaines l'évolution d'une solution d'un échantillon de produit d'ozonation (O₁₁). Dans une solution de 3,794 gr. de ce produit dans 500 cm³ d'eau, l'acide libre a passé de 7,5 millimol. gr. à 45, l'aldéhyde, de 4,3 millimol. gr. à 25,5, tandis que l'oxygène actif est tombé de 28,0 millimol. gr. à 9,2. La teneur en peroxyde d'hydrogène est toujours restée très faible.

Ainsi l'hydrolyse des produits d'ozonation en solution aqueuse s'effectue lentement à la température ordinaire et donne naissance à plus d'acide que d'aldéhyde.

Hydrolyse en solution aqueuse et à chaud.

Nous avons employé pour ces essais un ballon rond muni d'un raccord rodé, avec un réfrigérant ascendant afin de condenser les vapeurs d'aldéhyde et d'acide qui pourraient se dégager. Le ballon était pourvu d'une tubulure latérale bouchée à l'émeri et permettant le prélèvement des échantillons. L'essai a été effectué à 60°.

L'hydrolyse à chaud a présenté les caractères suivants: elle s'effectue beaucoup plus rapidement qu'à la température ordinaire; la teneur en peroxyde d'hydrogène est un peu plus élevée, mais reste toujours encore très faible en comparaison avec l'oxygène actif; pendant l'hydrolyse, à 2 molécules d'aldéhyde combinées correspond presque exactement une molécule d'oxygène actif.

Hydrolyse en solution alcaline. On doit d'abord remarquer que dans ce milieu, l'analyse des produits de réaction est rendue plus difficile par divers facteurs. D'abord la décomposition s'effectue avec un dégagement si violent d'hydrogène, que la prise exacte d'échantillons du liquide au moyen d'une pipette présente des difficultés. Puis, la réaction s'effectue avec une telle rapidité qu'elle est presque terminée au bout de quelques minutes. De plus, en solution alcaline, les causes d'incertitude par altération (polymérisation, décom-

¹⁾ Des détails très circonstanciés sur ces opérations sont donnés dans la thèse de P. Schnorf.

position), de l'aldéhyde formique si actif de nature, sont encore plus grandes que dans la solution neutre, de sorte que les résultats obtenus ne donnent qu'une idée approximative des réactions qui se produisent en fait.

Néanmoins, en prenant quelques précautions, nous avons pu établir l'allure de la transformation; elle est extrêmement rapide puisque, au bout de 10 minutes, $\frac{4}{5}$ du produit d'ozonation ont été décomposés; la plus grande partie du produit se transforme en acide formique, car l'aldéhyde formique n'a été décelé qu'en petite quantité.

Hydrolyse en solution acide. Lors du dosage de l'oxygène actif avec l'iodure de potassium, il a été observé qu'une acidité de la solution peut ralentir l'hydrolyse. Des essais comparatifs ont conduit, pour l'hydrolyse en solution acide, aux caractéristiques suivantes: l'acide sulfurique exerce directement une action stabilisante sur les produits d'ozonation; l'acide formique qui résulte de l'hydrolyse même ralentit la décomposition; en revanche, elle est accélérée par l'addition d'acide chlorhydrique.

Examen des gaz dégagés lors de l'hydrolyse. Dans toutes les décompositions hydrolytiques examinées précédemment, il se forme toujours plus d'acide que d'aldéhyde formique. D'autre part, dans tous ces essais, nous avons constaté également un dégagement de gaz. Il était donc important d'examiner la relation qui peut exister entre ces deux phénomènes.

A cet effet, nous avons effectué une série d'essais dans lesquels nous avons capté les gaz dégagés, nous les avons mesurés et nous les avons analysés. Pour ces essais, l'appareil conçu par Köstler pour la détermination de la catalase du lait, s'est montré tout à fait pratique. Nous l'avons un peu modifié (fig. 3), en particulier pour les essais à chaud, en entourant la burette à gaz d'une jaquette de refroidissement afin de pouvoir effectuer la lecture exacte des volumes gazeux (voir le dessin ci-contre). Le principe est le suivant: l'ajutage très fin laisse bien échapper le gaz, mais il empêche l'introduction de l'eau dans le ballon.

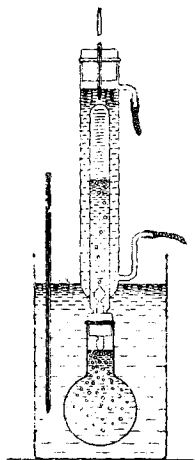


Fig. 3.

Les résultats de 4 essais sont récapitulés dans le tableau suivant:

Essai A. En solution aqueuse, sans addition. $t = 65^{\circ}$.

Essai B. En solution alcaline, addition de 30 cm³ 1-n. NaOH, $t = 18^{\circ}$.

Essai C. En solution alcaline, addition de 30 cm³ 1-n. NaOH, $t = 65^{\circ}$.

Essai D. En solution acide, addition de 30 cm³ 1-n. H₂SO₄, $t = 65^{\circ}$.

Essai		A Solution neutre T = 65°	B Solution alcaline T = 18°	C Solution alcaline T = 65°	D Solution acide T = 65°
Analyse des gaz dégagés	CO ₂	3,2 %	0 %	0 %	2,4 %
	O ₂	2,8 % ¹⁾	2,5 % ¹⁾	1,3 % ¹⁾	1,2 % ¹⁾
	CO	1,6 %	0 %	1,3 %	0 %
	H ₂	75 %	91,2 %	91,1 %	91,0 %
Millimol. gr. H ₂ dégagé		2,23	4,32	3,92	3,44
Millimol. gr. surplus d'acide formé ³⁾ .		2,1 ²⁾	5,2	5,45	—
Mol. H ₂					
Mol. surplus d'acide		1,06 ²⁾	0,83	0,72	—
% de l'ozonide ayant donné 2 molécules d'acide.		ca. 25% ²⁾	49,5 %	52 %	ca. 50%

On remarque que les gaz dégagés se composent principalement d'hydrogène. L'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone sont en quantités minimales, et même pour ce dernier corps les valeurs indiquées sont dans les limites des erreurs d'analyse. L'oxygène est en petite quantité dans tous les échantillons, mais il peut provenir vraisemblablement du petit volume d'air emprisonné dans le ballon. L'eau dans laquelle plonge le tube a également pu laisser échapper de petites quantités d'air, en particulier dans les essais effectués à chaud. Conformément à cette hypothèse il est toujours resté une petite quantité de gaz non absorbable, qui se composait en majeure partie d'azote.

Si l'on compare dans le tableau précédent les valeurs qui indiquent l'excès d'acide formé sur l'aldéhyde, on voit qu'elles correspondent à peu près aux quantités d'hydrogène dégagé. Les valeurs pour l'hydrogène développé sont un peu inférieures.

Les produits d'ozonation peuvent par conséquent se décomposer de deux façons, soit à la suite d'une réaction formant de l'aldéhyde et de l'acide, soit consécutivement à une autre formant seulement de l'acide et de l'hydrogène.

1. ozonide \longrightarrow aldéhyde + acide.
2. ozonide \longrightarrow 2 acides + H₂.

¹⁾ Provenant de l'air enfermé dans le ballon.

²⁾ Perte d'acide possible par évaporation.

³⁾ Surplus, excédant les 50% d'acide qui devraient se former normalement.

Si l'on examine la ligne inférieure des valeurs de la table, on voit que dans les expériences B, C et D, à peu près les 50% des produits d'ozonation n'ont mis en liberté que de l'acide, c'est-à-dire qu'ils ont suivi la réaction 2. Dans l'expérience A il y en avait 25% environ.

Nous avons en même temps mesuré la vitesse du dégagement gazeux; elle nous a permis de caractériser l'allure du phénomène telle qu'elle a été notée plus haut.

Décomposition des produits d'ozonation sans adjonction d'eau.

Après ces résultats, il était indiqué d'étudier la transformation du produit lui-même sans addition d'eau.

Pour cela, nous nous sommes servi d'un appareil comprenant une petite ampoule de 3 à 4 cm³, contenant le produit d'ozonation, et reliée par un tube pourvu d'un robinet à une burette, dans laquelle les gaz dégagés se rassemblaient et pouvaient être mesurés. Durant l'essai, l'ampoule était maintenue à température constante par un bain d'eau.

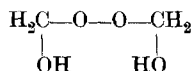
Nous avons opéré sur deux échantillons (du produit O₂₂); au premier, nous avons ajouté une molécule d'eau par molécule d'ozonide, et avons examiné le second sans addition d'eau. Dans les deux cas, le dégagement gazeux a commencé à 18°, mais, pour accélérer la transformation, nous avons maintenue, ensuite l'ampoule à 30–35°.

Echantillon additionné d'eau: Les gaz dégagés consistaient principalement en hydrogène (81%). En se basant sur la quantité mise en liberté, 34% des produits se sont décomposés d'après la réaction qui donne de l'hydrogène.

Echantillons non mélangés d'eau. Les gaz dégagés renferment 85% d'hydrogène. Cette quantité d'hydrogène montre que 45% du produit s'est décomposé d'après la réaction qui donne de l'hydrogène et 55% d'après la réaction normale en acide et aldéhyde; ce dernier corps échappait en grande partie (probablement à la suite d'une résinification) à la détermination par le bisulfite.

Présence et mécanisme de formation et de décomposition d'un peroxyde d'aldéhyde formique.

Cette présence se signale par le dégagement d'hydrogène qui est caractéristique du peroxyde d'aldéhyde formique étudié par *Wieland* et *Wingler*¹⁾. Ces auteurs ont préparé ce corps sous forme cristalline par réaction de l'eau oxygénée sur l'aldéhyde formique. Ils lui attribuent la formule développée:



et le désignent du nom de di-oxyméthylperoxyde. Cette substance contient pour 2 molécules d'aldéhyde formique une molécule d'oxygène actif. Elle ne présente pas avec le permanganate de potassium et le sulfate de titane les réactions caractéristiques du peroxyde d'hydrogène. En solution aqueuse elle ne donne lieu qu'à une séparation lente en acide

¹⁾ A. 431, 301 (1923).

formique et en hydrogène; tandis qu'il y a également formation d'aldéhyde formique. En solution alcaline la substance se décomposait entièrement en acide formique et hydrogène. Ce sont là précisément les résultats que nous avons obtenus avec nos produits d'ozonation, lesquels fournissent une abondante décomposition en acide formique et en hydrogène, le dégagement de ce dernier gaz ne pouvant provenir de l'ozonide seul.

En vue de comparaison, nous avons préparé une certaine quantité de peroxyde d'aldéhyde formique par la méthode élaborée par *Wieland* et *Wingler*, et nous avons reconnu les propriétés caractéristiques de ce corps.

D'autre part, nous avons réussi à retirer de nos produits d'ozonation un produit entièrement identique en opérant comme suit:

Nous avons mélangé 4,85 gr. du produit d'ozonation O_{22} , qui correspondait à 57 millimol. gr. d'ozonide d'éthylène, avec 1,05 cm³ d'eau, équivalant à 57 millimol. gr. d'eau. Nous avons conservé la solution à une température inférieure à 10° dans un dessiccateur sur de l'anhydride phosphorique et de la potasse caustique solide. L'odeur typique de l'ozonide disparut au bout de 1 à 2 jours et on ne remarquait alors que l'odeur piquante de l'acide formique. Après 4 semaines le produit était toujours liquide et ne présentait aucun changement apparent. Nous l'avons alorsensemencé avec un petit cristal de di-oxyméthylperoxyde. Au bout de quelques heures des aiguilles longues de 1 à 2 cm. commencèrent à cristalliser. Après 2 jours le tiers environ de l'échantillon s'était solidifié. Les cristaux furent enlevés et lavés à l'éther. Ils présentèrent exactement les propriétés du di-oxyméthylperoxyde: avec l'iodure de potassium il y eut une forte mise en liberté d'iode, avec le sulfate de titane aucune réaction. Au mouton de choc, pour une chute de 20 cm. de hauteur, une violente explosion s'est produite. Le peroxyde d'aldéhyde préparé par la méthode de *Wieland* et *Wingler* explose sous une même hauteur de chute.

Point de fusion des cristaux lavés à l'éther	58°-60°
Point de fusion du di-oxyméthylperoxyde préparé à titre de comparaison . .	60°-63°
Le mélange de ces deux substances a fondu à	58°-60°

Ces résultats qui prouvent bien que les cristaux qui naissent d'un mélange d'une mol. de produit d'ozonation avec une mol. d'eau sont du di-oxyméthylperoxyde.

Dans un autre essai, nous avons pu, sans addition d'eau, obtenir directement le di-oxyméthylperoxyde à partir du produit d'ozonation primitif.

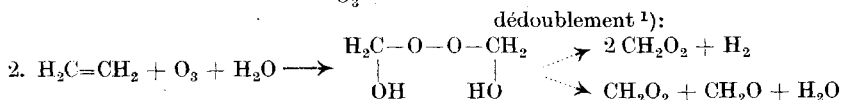
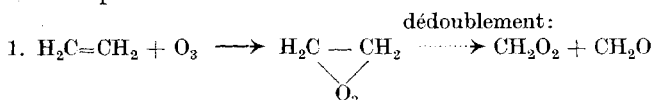
Un échantillon de O_{25} fut prélevé dans le condenseur immédiatement après l'ozonation et, comme dans l'essai précédent, introduit dans le dessiccateur refroidi. Pendant deux semaines également il n'y eut aucune cristallisation, et ce ne fut qu'après l'addition d'un petit cristal qu'apparut le di-oxyméthylperoxyde. Ce corps fut examiné comme précédemment et les résultats furent identiques.

Dans ce cas, l'eau nécessaire provient soit d'une légère humidité subsistant dans les gaz malgré la dessiccation, soit surtout de la combustion complète d'une partie de l'hydrogène dans la molécule de l'éthylène.

Nous remarquons encore qu'ici, comme précédemment, la substance pendant la conservation dans le dessiccateur ne contenait pas de peroxyde d'hydrogène. Nous devons donc admettre que le di-oxyméthyl-

peroxyde ne s'est pas formé dans le dessiccateur, par une réaction secondaire à partir de l'aldéhyde formique et de peroxyde d'hydrogène, mais par transposition directe de l'ozonide immédiatement après sa formation, et avec la participation de l'eau de provenance ci-dessus indiquée.

Les processus seraient alors les suivants:



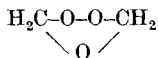
Comme réaction primaire il se forme de l'ozonide d'éthylène normal, mais celui-ci, sous l'influence de l'humidité et par l'élévation de température, est transformé partiellement en di-oxyméthylperoxyde. La réaction intervient pour une part importante: pour la moitié sinon plus, d'après le dégagement d'hydrogène constaté dans les essais de décomposition²⁾.

Harries avait bien auparavant envisagé la formation intermédiaire de peroxyde; il attribuait au peroxyde la formule:



et il admettait une transposition immédiate en acide isomère HCO_2H ³⁾. Mais jusqu'ici il n'avait pas été enregistré dans l'ozonation et dans les processus qui en dérivent une formation abondante d'hydrogène qui, comme on l'a vu, peut avoir une liaison avec l'intervention de corps peroxydés⁴⁾.

¹⁾ Ainsi que nous l'a fait remarquer dans une conversation *E. Eichenberger*, l'intervention du di-oxyméthylperoxyde et son mécanisme de formation et de décomposition militeraient en faveur de la formule de constitution d'un iso-ozonide



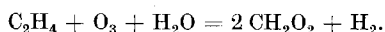
proposée par *Staudinger* pour un corps se formant intermédiairement par la transformation de l'ozonide (*Staudinger*, B. **58**, 1088 (1925)).

²⁾ Si l'on calcule d'après les analyses élémentaires l'humidité qui correspondrait aux valeurs obtenues, on trouve également que l'eau absorbée équivaut à la moitié de l'ozonide transformé en di-oxyméthylperoxyde.

³⁾ Dans le cas des ozonides supérieurs, *Harries* admit aussi la formation de peroxydes instables. (A. **343**, 311 (1905); *Fonrobert*, Das Ozon, p. 159—166).

⁴⁾ M. le Professeur *Fichter* a attiré notre attention sur le dégagement d'hydrogène qui se produit à l'anode lors de l'électrolyse entre électrodes de cuivre ou d'argent des solutions d'aldéhyde formique. *E. Müller* et ses collaborateurs, Z. El. Ch. **20**, 367 (1901); **27**, 54 et 489 (1921); **28**, 101 (1922); A. **420**, 241 (1920) ont étudié ce phénomène et l'attribuent à un processus électrolytique, tandis que *F. Fichter* (Bl. Soc. vaudoise des Sciences Naturelles **51**, 536 (1917); Z. El. Ch. **27**, 489 (1921) et **28**, 192 (1922) fait intervenir intermédiairement l'existence de peroxyde, ce qui est à rapprocher de notre interprétation des phénomènes que nous avons observés et décrits plus haut.

Par ce processus, une partie de l'éthylène donne finalement par ozonation 2 molécules d'acide formique et une d'hydrogène, selon la réaction globale ci-dessous :



On peut s'étonner à première vue de ce que la réaction avec l'ozone fixe non pas seulement 3 atomes d'oxygène par molécule d'ozone consommée, mais 4, par emprunt d'un atome d'oxygène à l'eau. Mais l'énergie nécessaire à la décomposition de l'eau est fournie par la réaction qui met en jeu 2 corps endothermiques, l'éthylène et l'ozone. En fait, la réaction ci-dessus est très exothermique, sa tonalité thermique calculée d'après les chaleurs de formation est de 180 Cal.

Présence de l'ozonide d'éthylène.

Les produits d'ozonation renferment en outre de l'ozonide d'éthylène non transformé, caractérisé par l'odeur forte typique de l'ozonide d'éthylène, tel qu'il a été préparé par la méthode mise en œuvre par *Harries*¹⁾. Nous avons pu nous en rendre compte en distillant un échantillon d'un de nos produits d'ozonation.

Harries avait déjà signalé que l'ozonide d'éthylène, quoique extrêmement explosif, peut être soumis à une distillation moyennant certaines précautions.

Environ 2 gr. du produit d'ozonation O_3 furent introduits dans un petit ballon à distiller, muni d'un condenseur refroidi par un mélange éther-neige acide carbonique. Une partie du produit distilla sous la pression de 16–17 mm. et à la température de 20°. Elle s'éleva au quart de la substance pendant que la température montait à 28°. Cette fraction présentait l'odeur typique piquante de l'ozonide; elle se volatilisait facilement et détonait au moindre choc. Une goutte chauffée dans un tube à réaction explosait violemment. Il s'agit donc bien ici de l'ozonide d'éthylène pour lequel *Harries* indique le point d'ébullition de 18° sous pression de 16 mm.

Mécanisme général de l'ozonation de l'éthylène gazeux.

Des résultats consignés plus haut, on peut conclure que, dans les conditions de nos expériences, l'ozone se fixe sur l'éthylène en formant un ozonide; celui-ci se transforme en partie en peroxyde d'aldéhyde par la participation de l'eau provenant de la combustion complète d'une fraction de l'éthylène. Le système ainsi obtenu donne par décomposition ultérieure, en présence ou en l'absence d'eau, de l'aldéhyde et de l'acide formique avec dégagement d'hydrogène.

Rendement des ozonations.

En calculant le rendement des opérations isolées nous partons du point de vue que la réaction primaire de l'ozonation met en jeu une molécule d'ozone avec une molécule d'éthylène. Les produits finaux de la décomposition pourraient être 1 mol. aldéhyde formique + 1 mol.

¹⁾ A titre de comparaison, il a été préparé une certaine quantité de ces ozonides par ozonation à basse température de l'éthylène en solution de chlorure de méthyle. En raison de la grande explosivité de l'ozonide, des précautions minutieuses doivent être prises dans cette préparation.

acide formique, c'est-à-dire que dans une mol. d'ozone les 3 atomes d'oxygène participent à la réaction.

Mais nous avons montré que, par suite de la formation de peroxyde, il peut se produire une quantité plus considérable d'acide par le fait du dégagement d'hydrogène qui enlève à l'eau encore 1 atome d'oxygène pour l'oxydation. Si cette réaction était seule à s'exercer, le produit final consisterait en 2 mol d'acide formique. Dans ce cas, l'ozone participerait à la réaction avec 4 atomes d'oxygène (fait qui paraît être en opposition avec la formule constitutive de l'ozone O_3 , mais qui s'explique, comme nous l'avons montré par la désagrégation de la molécule H_2O qui livre elle-même un O pour l'oxydation) et le rendement oxydant de l'ozone serait de $133\frac{1}{3}\%$. Mais on sait que, la réaction fournissant de l'hydrogène, n'est que partielle.

Pour simplifier nous avons calculé les rendements comme si la moitié de l'acide formique total provenait de l'aldéhyde, c'est-à-dire comme si l'éthylène était entré en réaction avec 3 atomes d'oxygène¹⁾.

Nous donnons dans le tableau suivant une récapitulation des rendements des essais d'ozonation O effectués avec des gaz séchés.

Contenance du tube-réaction: 100 cm³; Temps de contact: 12 sec.

N° de l'essai	<u>Ethylène</u> Ozone	Rendement
O ₂₁	3,9	53%
O ₂₅	3,6	66%
O ₁₆	2,6	85%
O ₁₉	2,25	70%
O ₉	2,2	72%
O ₁₇	2,14	71%
O ₁₈	2,0	63%
O ₂₀	1,85	55%
O ₂₂	1,7	57%
O ₂₃	1,3	53%
O ₂₄	0,73	40%

OZONATION EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU.

Les produits stables résultant de l'ozonation de l'éthylène sont l'aldéhyde et l'acide formiques; il y avait donc intérêt à les obtenir le plus directement possible. En vue d'arriver à ce résultat, nous avons procédé à une série d'essais en présence de vapeur d'eau. Ce mode opératoire comporte entre autres avantages celui d'éliminer à peu près complètement tout danger d'explosion. L'appareil utilisé est celui qui a été employé pour l'ozonation des gaz séchés, complété par le dispositif d'introduction des vapeurs d'eau, décrit plus haut. Les pro-

¹⁾ De ce fait le rendement de l'oxydation, tel qu'il est calculé ci-dessus, serait donc un peu inférieur à la réalité.

duits d'ozonation sont recueillis dans les 4 condenseurs représentés sur la figure 1.

Dans quelques cas, le contenu de chaque condenseur fut analysé à part pour obtenir des indications sur le mode de la réaction; le résultat indique que la plus grande partie des produits de transformation se trouve déjà dans le premier condenseur, c'est-à-dire que la réaction s'effectue pour la plus grande partie dans le tube-laboratoire; le fort dégagement de chaleur qui s'y produit en est une preuve.

Nous avons consigné dans le tableau de la page 176 les résultats de ces ozonations. La concentration en ozone était de 2,2% à 2,6%. Dans la première série, expériences D₅ à D₁₀ et E₁, E₂, nous avons varié le rapport $\frac{\text{éthylène}}{\text{ozone}}$ et dans la deuxième série D₅, D₁₁ à D₁₃, l'addition de vapeur d'eau.

Dans cette série nous nous sommes borné aux déterminations suivantes:

Acide formique libre.

Totalité de l'acide formique et de l'aldéhyde formique comme acide formique total et

Oxygène actif.

Avec ces données (colonnes 11, 12, 13) nous avons calculé le rendement d'ozonation en admettant, comme nous l'avons déjà fait, pour l'ozonation avec les gaz secs, qu'une molécule d'ozone réagit avec une molécule d'éthylène. Nous rappelons ici que l'eau peut participer aux réactions de transformation des ozonides par la production du peroxyde d'aldéhyde formique, lequel peut se décomposer en acide formique, en dégageant de l'hydrogène. Les rendements ainsi calculés (colonnes 16 et 17) constituent donc une mesure de l'utilisation de l'ozone et de l'éthylène. Ils sont diminués, à un degré plus ou moins marqué, par la décomposition de l'ozone et la combustion complète de l'éthylène; celle-ci produit de l'eau, de l'anhydride carbonique (ce gaz a été analysé dans quelques cas, colonne 19) et aussi un peu d'oxyde de carbone, dont nous avons établi l'existence en recueillant dans un gazomètre une grande quantité de gaz sortant des appareils de condensation.

Influence du rapport $\frac{\text{éthylène}}{\text{ozone}}$. D'après les chiffres consignés dans le tableau, on voit que le rendement calculé d'après l'ozone augmente avec l'élévation du taux de l'éthylène. Ce rendement, avec un excès de 100% d'éthylène, atteint 80% à 90%, alors que quelques dixièmes % d'ozone s'échappent de l'appareil, non transformés. Lorsque les quantités d'ozone et d'éthylène sont égales, le rendement n'est plus que 60% environ.

Au contraire, le rendement par rapport à l'éthylène augmente avec l'augmentation de la proportion d'ozone. Cependant, avec un grand excès d'ozone, il se produit une notable diminution de rendement (expériences D₉ et D₁₀). Cette diminution s'explique en partie par l'accroissement de la quantité d'éthylène brûlée, l'anhydride carbonique formé pouvant atteindre jusqu'à 10% de l'éthylène mis en œuvre.

Débit: 30 l. gaz par heure; Temps de contact des gaz dans le tube-réaction: 13 sec.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
No. de l'essai	Durée en min.	O ₂		Éthylène		Vapeur d'eau milli-mol.gr.	Mol. éthylène Mol. O ₂	Mol. H ₂ O Mol. ozonide	T	Corps recueillis en millimol.gr.		Rendement % O ₂ ayant réagi	Rendement % éthylène	Rendement % rapporté à l'éthylène	Acide libre rapporté à l'acide total	Béthylène transformé % en CO ₂		
		Vol. %	Milli. mol.gr.	Vol. %	Milli. mol.gr.					O acide	O ₂ n'ayant pas réagi							
D ₆	360	2,5	102	8,1	326	830	3,20	8,1	70	16,8	166	47,3	0,2	99,8	81	25,5	10,2	—
D ₅	360	2,6	105	5,1	205	830	1,95	7,9	65	25,3	188	55,8	0,3	99,7	90	46	13,5	—
D ₇	255	2,5	71	3,3	94	590	1,32	8,3	56	15,2	107	33,2	5	93	75	57	14,2	—
E ₁	195	2,2	49	2,2	47	360	0,96	7,7	41	7,9	60	18,8	15,6	68	61	64	13,2	9,5
D ₈	360	2,4	99	2,0	805	830	0,81	8,4	46	14,9	121	24,3	33	67	61	75	12,3	—
D ₈	360	2,5	102	1,6	65	830	0,64	12,8	38	8,8	67	20,0	51	50	33	51	13,1	—
D ₁₀	360	2,5	102	1,6	65	830	0,64	12,8	37	8,4	64	17,6	60,5	41	31,5	49	13,2	—
E ₂	195	2,4	53	1,5	32	360	0,60	11,2	32	6,6	29,6	11,4	29,4	45	28	46	22	6,5
<i>Variation du rapport éthylène / ozone</i>																		
D ₅	360	2,6	105	5,1	205	830	1,95	7,9	65	25,3	188	55,8	0,3	99,7	90	46	13,5	—
D ₁₁	300	2,5	83	4,8	160	223	1,93	2,7	69	14,5	139	36,5	0,1	99,8	84	43	10,4	—
D ₁₂	360	2,3	91	3,8	154	675	1,70	0,74	58	17,8	133	41,2	0,3	99,7	73	43	13,4	—
D ₁₃	240	2,3	63	2,7	72	45	1,15	0,71	50	9,7	77	22,1	10	84	61	53	12,6	—
<i>Variation de l'addition de vapeur d'eau.</i>																		

Influence de la vapeur d'eau. Dans le tableau de la page 176, on trouvera aussi les résultats de quelques expériences relatives à l'influence de la quantité de vapeur d'eau en excès (col. 9). La variation de son débit a montré que son influence est très faible. Les rendements sont restés à peu près les mêmes. Il n'y avait pas lieu non plus d'attribuer de changement à l'hydrolyse, l'acide trouvé (col. 18), indiquait le même pourcentage de 10% à 15%. Un excès de vapeur d'eau ne modifie donc pas beaucoup le rendement; par contre les produits de réaction en deviennent peut-être plus facilement condensables et le danger d'explosion peut être également atténué.

Aldéhyde formique libre et combiné. Dans le tableau la colonne (18) indique une valeur de 10 à 15% pour l'acide libre. De la différence entre l'acide total après l'oxydation (col. 12) et l'acide libre (col. 11) on déduit une teneur en aldéhyde formique de 85%—90%; d'après celle-ci la réaction aboutirait presque complètement à la formation d'aldéhyde formique. *Blair et Wheeler* sont arrivés à peu près au même résultat dans leur travail, mais, comme nos études sur l'hydrolyse nous l'ont prouvé, cette interprétation n'est que partiellement exacte.

En effet, une grande partie de l'aldéhyde formique est liée avec l'oxygène actif sous forme d'un peroxyde et cet aldéhyde ne se manifeste à l'état libre qu'en employant certaines méthodes de décomposition, sur lesquelles nous reviendrons. Mais par la décomposition dans l'eau la plus grande partie de ce peroxyde se transforme en acide formique.

Ozonation de l'éthylène avec absorption des produits par l'eau.

Dans leurs essais, *Blair et Wheeler* ont envisagé une décomposition complète des produits d'ozonation en acide formique, aldéhyde formique et peroxyde d'hydrogène. A titre de comparaison, nous avons effectué une série d'essais (essais P) en opérant, comme ces auteurs, c'est-à-dire en plaçant immédiatement après le tube-laboratoire des absorbeurs à eau (2 tubes à boules de *Lunge*) à travers lesquels circulaient les gaz. Le mélange éthylène-ozone circule tel quel dans le tube-laboratoire, sans être desséché ni mélangé de vapeur d'eau.

On trouva dans ces essais que la plus grande partie du produit de réaction était retenue dans le premier barboteur, c'est-à-dire qu'il ne se produisait presque plus de réaction lors du passage dans le second. Plus de 90% des produits de réaction se trouvent donc dans le premier laveur.

Dans le tableau suivant nous avons récapitulé les résultats d'une série d'expériences dans lesquelles nous avons fait varier l'addition d'éthylène. Le rendement est moins favorable que dans les essais D, qu'il soit rapporté à l'ozone (col. 18) ou à l'éthylène (19). La quantité d'acide libre (9), rapportée à l'acide total est de 20% à 30% (17). Elle est environ le double de celle des essais D. L'action séparatrice de l'eau dans les barboteurs de *Lunge* se fait donc nettement sentir en même temps qu'elle favorise probablement la décomposition de l'ozone. La

quantité d'aldéhyde libre (10) atteint à peu près celle de l'acide libre (9). Le peroxyde d'hydrogène ici également ne peut être décelé qu'en très minimes quantités (12).

Les produits de réaction correspondent parfaitement à ceux des essais D (conditions des essais D: Addition de vapeur d'eau, condensation par refroidissement), avec cette différence qu'ici, il s'est produit une plus forte décomposition, sous l'action de l'eau des barboteurs de *Lunge*.

Blair et *Wheeler* avaient considéré dans leurs essais tout l'oxygène actif comme peroxyde d'hydrogène, tandis que nous n'admettons dans nos essais (voir les tableaux suivants) qu'il n'y a que 1% à 2% de l'oxygène actif total qui puissent être considérés comme peroxyde d'hydrogène, la plus grande partie de cet oxygène actif étant liée à l'aldéhyde formique.

Les auteurs anglais, dans leurs calculs de rendement, avaient indiqué que 70% et même 90% de l'ozone avaient été employés pour la formation de l'aldéhyde formique, et que par conséquent la production d'acide était tout à fait réduite. La raison pour laquelle ils ont trouvé des valeurs si favorables pour l'aldéhyde formique est la suivante; par suite de la méthode d'analyse¹⁾, qu'ils ont employée, ils avaient également calculé comme aldéhyde formique libre, l'aldéhyde formique combiné comme peroxyde. Les produits de réaction obtenus par eux contenaient aussi des quantités notables d'oxygène actif. Comme nous l'avons montré, les peroxydes d'aldéhyde formique se transforment par hydrolyse pour la plus grande partie en acide formique.

Dans quelques cas, nous avons pratiqué la même méthode d'analyse et nous avons trouvé qu'en réalité l'aldéhyde formique libre, aussi bien que combiné à l'état peroxydique, se trouve dosé et que l'on obtient des valeurs bien concordantes avec celles que nous constatons personnellement.

Débit: 15 l. par heure oxygène ozoné à 2,3%—2,5%; 15 l. éthylène-air par heure; Condensation: 2 laveurs *Lunge* à 10 boules, 140 cm³ H₂O; Temps de contact des gaz dans le tube-réaction: 13 sec.

(1) No. de l'essai	(2) Durée en min.	(3) Millimol. gr. O ₃ employé	(4) Millimol. gr. éthylène employé	(5) $\frac{\text{Mol. éthylène}}{\text{Mol. O}_3}$	(6) T	(7) Millimol. gr. O ₃ transformé	(8) % O ₃ transformé
P ₁	315	80	156	1,95	58°	0,24	99,7
P ₅	180	49,5	89,5	1,81	62°	0,1	99,8
P ₄	330	90	122	1,36	54°	0,6	99
P ₂	180	49	52	1,06	49°	5,75	88
P ₃	210	57	42,5	0,75	32°	32,8	42

¹⁾ Ils ont employé la méthode d'oxydation de *Romijn*. Le peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire l'oxygène actif, a été d'abord détruit en solution fortement acide, par de l'iodure de potassium avec mise en liberté de l'iode; l'aldéhyde formique produit dans cette réaction est oxydé par l'iode en solution alcaline.

No. de l'essai	Produits recueillis en millimol. gr.						(15) % Al- déhyde lié rap- porté à l'acide total	(16) Mol. aldéhyde lié Mol. O actif	(17) % Acide libre rapporté à l'acide total	(18) Rendement rap- porté à l'ozone employé	(19) Rendement rapporté à l'éthy- lène employé
	Acide for- mique libre	Aldé- hyde for- mique libre	O actif	H ₂ O ₂	Aldé- hyde formi- que (lié)	Acide total après oxydat. compl.					
P ₁	31	28,5	35,7	0,3	41,5	101	41	1,16	31	63	32,5
P ₅	16,6	15,0	22,4	0,3	36,7	68,3	54	1,64	24	69	38
P ₄	34,0	31,4	39,2	0,6	67,6	133	51	1,72	26	74	54,5
P ₂	9,1	8,8	14,4	0,2	23,3	41,2	57	1,62	22	42	39,5
P ₃	3,7	4,65	7,25	0,2	11,0	19,4	57	1,52	19	17	23

Ainsi l'aldéhyde donné par la différence entre l'acide total et l'acide libre représente le total de l'aldéhyde libre et de l'aldéhyde combiné et mesure en fait les quantités maxima d'aldéhyde formique que l'on pourrait obtenir, en évitant la transformation en acide formique et hydrogène qui se produit toujours lorsque la solution est abandonnée à elle même.

Augmentation de la proportion d'aldéhyde.

Dans l'utilisation technique de l'ozonation, on pourrait désirer obtenir la plus grande quantité possible d'aldéhyde. Les produits d'ozonation récemment préparés contiennent suivant le degré d'hydrolyse seulement 10% à 20% d'acide libre. La plus grande partie consiste en combinaisons d'aldéhyde sous forme de peroxydes et en ozonides non transformés.

Le problème s'est donc posé de diriger la décomposition de ces produits de façon à empêcher la formation de l'acide et à faciliter celle de l'aldéhyde. Nous avons vu que lorsque la décomposition s'effectue simplement en solution aqueuse, on ne peut recueillir comme aldéhyde que le tiers de la substance ou même moins suivant les cas, la plus grande partie se transformant en acide formique. Si l'on veut activer la décomposition par addition d'alcali, la formation d'acide en est encore augmentée.

Comme moyen susceptible d'augmenter les proportions d'aldéhyde en diminuant celles d'acide, nous avons envisagé: 1^o l'emploi d'un réducteur qui fixe l'oxygène actif. Dans ce but, nous avons eu recours au bisulfite, qui, à côté de son action réductrice, additionne une molécule d'aldéhyde.

En faisant réagir à 90—95° un produit d'ozonation O sur le bisulfite, il a été trouvé que la plus grande partie du produit d'ozonation a été transformée en combinaison aldéhyde-bisulfite. De plus, l'action réductrice du bisulfite se manifeste de telle façon que sur 2 parties de bisulfite qui se combinent, une partie est oxydée en bisulfate par l'oxygène actif.

¹) L'aldéhyde lié (13) se calcule par différence: acide total — (acide libre + aldéhyde libre).

2^o l'emploi d'un catalyseur qui produit une décomposition avec dégagement d'oxygène.

A cet effet, nous avons examiné l'action du bioxyde de manganèse.

En traitant, à la température de 60^o, un produit d'ozonation en solution, par le bioxyde de manganèse finement pulvérisé, nous avons observé un fort dégagement gazeux et, fait remarquable, le gaz renfermait à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène. Or *Wieland et Wingler*¹⁾ ont indiqué que lors de la décomposition du peroxyde d'aldéhyde formique, l'hydrogène se dégage à l'état moléculaire, de sorte qu'il peut n'être pas influencé par des oxydants. Ainsi l'hydrogène dégagé par l'hydrolyse a très bien pu subsister à côté de l'oxygène qui a été produit par la transformation (en présence de bioxyde de manganèse) en aldéhyde de la plus grande partie du produit d'ozonation.

3^o emploi d'une substance qui se combine avec l'aldéhyde et qui libère l'oxygène actif à l'état moléculaire ou sous une autre forme.

A ce type appartient le bisulfite déjà étudié en 1^o.

Nous avons eu recours aussi à l'ammoniac en mettant à profit la réaction de ce corps avec l'aldéhyde formique, qui donne l'hexaméthylène-tétramine. Effectivement, en ajoutant à une solution alcaline du produit d'ozonation une solution de chlorure d'ammonium, le dégagement d'hydrogène a fait place à un dégagement d'oxygène²⁾ et l'on a obtenu des cristaux d'hexaméthylène-tétramine mélangé à un peu de formiate d'ammonium.

Comme on le voit d'après ces quelques essais³⁾, il est possible de conduire la décomposition des produits d'ozonation de telle manière que la formation d'acide soit considérablement diminuée au profit de la formation d'aldéhyde.

RÉSUMÉ

En vue de déterminer les rendements d'utilisation de l'éthylène et de l'ozone, un mode opératoire et un appareil appropriés ont été établis pour une étude méthodique de l'ozonation de l'éthylène gazeux à l'état sec et en présence de vapeur d'eau ou d'eau. Les produits d'ozonation ont été examinés à l'aide de procédés analytiques élaborés à cet effet. Les résultats principaux de ce travail sont :

Les produits stables de l'ozonation sont l'acide et l'aldéhyde formiques; ils résultent de la décomposition de l'ozonide qui se forme par fixation d'une molécule d'ozone sur une molécule d'éthylène.

Mais par la participation de l'eau, l'ozonide se transforme en partie en peroxyde d'aldéhyde formique identique au di-oxyméthylperoxyde de *Wieland et Wingler*; ce di-oxyméthylperoxyde a pu d'ailleurs être isolé dans des produits d'ozonation.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Il y a une cinquantaine d'années, *Legler B.* **14**, 602 (1881); **18**, 3343 (1885); voir aussi *Baeyer et Villiger, B.* **33**, 2479 (1900), en effectuant des travaux sur l'oxydation des vapeurs d'éther par le platine incandescent et étudiant l'action de l'ammoniac sur le peroxyde d'aldéhyde formique ainsi produit avait déjà observé ce dégagement d'oxygène.

³⁾ D'autres ont été entrepris dans lesquels les catalyseurs ont été placés dans le tube-laboratoire.

La présence de ce corps explique le dégagement d'hydrogène et la formation d'acide formique en excès, phénomène qui caractérise l'hydrolyse des produits d'ozonation.

Par la fixation d'une molécule d'ozone sur l'éthylène, les 3 atomes d'oxygène se retrouvent déjà dans l'aldéhyde et l'acide; mais, par la participation de l'eau à la formation du peroxyde d'aldéhyde, un 4ème atome emprunté à l'eau, se retrouve dans l'acide formique produit.

On a mesuré dans diverses conditions opératoires les rendements d'utilisation de l'éthylène et ceux de l'ozone (oxygène retrouvé en aldéhyde et en acide). En présence de vapeur d'eau et dans les conditions les plus favorables, ces rendements ont atteint 90% pour l'ozone et 75% pour l'éthylène.

La décomposition des produits d'ozonation peut être conduite de façon que la formation des acides peut être diminuée au bénéfice de celle de l'aldéhyde.

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

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, Décembre 1928.

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés II. Ozonation du propylène et d'un gaz de cracking

par E. Briner et P. Schnorf.

(18. XII. 28.)

OZONATION DU PROPYLENE.

Dans cette note, nous donnons les résultats des recherches que nous avons effectuées sur le propylène, dans les mêmes conditions qu'elles l'ont été sur l'éthylène.

Le propylène a été préparé à partir de l'alcool propylique (iso-propylique ou n-propylique) par déshydratation avec l'acide phosphorique¹⁾. Nous l'avons ensuite liquéfié par refroidissement avec un mélange éther-neige carbonique, puis distillé dans un gazomètre contenant comme liquide une solution saturée de chlorure de sodium. L'ozonation a été effectuée dans le même appareil que celui qui a servi pour l'ozonation de l'éthylène (fig. 1 du mémoire précédent).

Ozonation du propylène en milieu gazeux sec.

De même que nous avons opéré dans les essais O avec l'éthylène, nous avons effectué pour le propylène une ozonation avec des gaz desséchés. Les essais ont été conduits d'une manière analogue. Le produit, recueilli dans un condenseur de *Dewar*, avait à

¹⁾ Moser, Die Reindarstellung der Gase, p. 140.

— 80° l'aspect d'un verre transparent qui, ramené à la température ordinaire, se transformait en un liquide épais, à odeur aromatique et piquante, laissant aussi reconnaître nettement la présence de l'acide acétique.

Sous le mouton de choc, la substance n'explosa pas, et chauffée dans une éprouvette, elle donna lieu à une violente décomposition. Étant donné ces propriétés, il faut conclure que nous n'étions pas non plus en présence d'un ozonide non transformé, car *Harries et Haeffner*¹⁾ décrivent l'ozonide de propylène comme étant un corps même plus fortement explosible que l'ozonide d'éthylène.

Mélangé avec de l'iodeure de potassium solide, le produit, par une vive décomposition, a mis de l'iode en liberté. Avec le permanganate de potassium solide il se produisit une déflagration, mais pas d'inflammation; il en a été de même avec la potasse caustique solide.

Le produit de l'ozonation était facilement et complètement soluble dans l'éther; plus difficilement dans le benzène. Il était complètement soluble dans l'eau. La solution aqueuse avait une réaction acide et il s'en dégageait lentement des bulles de gaz. Mélangé à une solution de sulfate de titane, ce liquide resta au premier abord incolore, puis il se teinta rapidement en jaune.

D'après les indications fournies par ces essais qualitatifs, nous devons admettre que dans l'ozonation du propylène, effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'éthylène, l'ozonide primaire subit une transformation semblable en corps du genre peroxyde, même en présence seulement de très minimes quantités d'humidité.

Comme nous désirions plus spécialement ici obtenir des indications pouvant présenter un intérêt technique, nous avons accordé plus d'attention à l'ozonation en présence de vapeur d'eau.

Ozonation en présence de vapeur d'eau.

La marche de l'opération était la même que celle décrite pour l'éthylène et l'allure du phénomène n'a pas présenté d'autre différence que celle-ci: dans le tube-laboratoire, et dans les mêmes conditions, la température de réaction était un peu plus élevée.

Les produits de réaction furent condensés par refroidissement à l'aide d'un mélange réfrigérant glace-sel de cuisine. Ils se montrèrent complètement solubles dans l'eau; on préleva de cette solution une quantité déterminée en vue de procéder à l'analyse.

Analyse des produits d'ozonation.

Les conditions de l'analyse pour les produits d'ozonation du propylène sont plus compliquées que pour l'éthylène, car dans la décomposition, à côté de l'acide formique et de l'aldéhyde formique, il se produit encore de l'acide acétique et de l'aldéhyde acétique.

Pour le dosage de l'acide libre nous avons titré la solution avec de la soude caustique 0.1-normale, en employant comme indicateur une solution de tournesol²⁾. Nous observons ici le même phénomène que lors du titrage de la solution provenant de l'éthylène; après neutralisation de la solution, il se produit de nouveau, au bout d'un certain temps, une nouvelle séparation d'acide. Ici aussi, il a paru avantageux d'effectuer le titrage en refroidissant le liquide.

¹⁾ A. 374, 330 (1910).

²⁾ Le tournesol convient bien pour le titrage des mélanges d'acide formique et d'acide acétique.

Pour effectuer la détermination de l'acide total, nous avons ajouté un excès de soude caustique titrée aux produits de réaction, ainsi que du peroxyde d'hydrogène, afin de décomposer les produits d'ozonation et de transformer l'aldéhyde en acide. On dut pratiquer lentement le chauffage et ajouter à plusieurs reprises de nouvelles quantités de peroxyde d'hydrogène. Pour les essais, dans lesquels il n'y avait pas un trop grand excès d'alcali et pour lesquels nous avons élevé lentement, dans l'espace de 8 heures, la température jusqu'au point d'ébullition, nous avons obtenu des résultats assez concordants entre eux.

Dans les dosages de l'acide total, nous avons chaque fois déterminé la participation de l'acide formique au moyen de la réaction au calomel.

Pour le dosage de l'aldéhyde libre, nous avons également employé la méthode de *Ripper*; nous avons obtenu ainsi la totalité des deux aldéhydes, formique et acétique.

Comme nous avons surtout en vue d'étudier le pouvoir oxydant de l'ozone, nous avons renoncé à la séparation des aldéhydes.

La détermination de l'oxygène actif au moyen de l'iodure de potassium en solution d'acide sulfurique n'a présenté aucune différence avec cette opération pratiquée pour l'éthylène; ici également une très petite partie seulement a donné la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le sulfate de titane.

Résultats.

Débit: 30 l. gaz par heure; Temps de contact des gaz dans le tube-réaction: 13 sec.

(1) No. de l'essai	(2) Durée en min.	(3) O ₃		(4) Propylène		(5) %	(6) Milli-mol. gr.	(7) H ₂ O Milli-mol. gr.	(8) Mol. prop. / Mol. O ₃	(9) Mol. H ₂ O / Mol. ozonide possible	(10) T
		%	Milli-mol. gr.	%	Milli-mol. gr.						
G ₁	180	2,5	49	7,5	150	300	3,1	6	78°		
G ₂	180	2,5	49	3,6	73	300	1,5	6	66°		
G ₃	180	2,5	49	1,2	24	300	0,49	12	48°		

No. de l'essai	(11) à (17) Corps recueillis en millimol. gr.							(18) O ₃ n'ayant pas réagi	(19) O ₃ transformé %	(20) Rendement rapporté à l'ozone %	(21) Rendement rapporté au propylène %	(22) Acide libre rapporté à l'acide total %
	Acide libre	Aldéhyde libre	Acide total	Acide formique total	Acide acétique total	O actif	H ₂ O ₂					
G ₁	13,8	19,7	82,6	49,6	33,0	25,7	0,3	0,36	99	84	27,5	16,7
G ₂	10,7	13,7	62,9	43,2	19,7	19,4	0,2	1,0	98	64	43	17,0
G ₃	6,4	6,5	38,6	26,9	11,7	11,7	0,2	23,4	52	39,5	80	16,6

Le tableau précédent donne les résultats des essais (essais G) effectués avec du propylène en grand excès, avec du propylène en faible excès et avec de l'ozone en excès. On en tire la conclusion qu'il n'y a qu'une fraction de l'acide total qui soit libre (col. 22). Il en est de même pour l'aldéhyde libre, dont la quantité correspond à peu près à celle de l'acide libre (11, 12). On fait ici la même constatation que pour l'éthylène: une grande partie des produits d'ozonation se trouve sous la forme

de corps peroxydés ou d'ozonide non transformé. Abandonnés à eux-mêmes, en solution, ces corps donnent lieu à une forte augmentation d'acide libre et d'aldéhyde libre.

Comme l'indique la colonne (14) du tableau précédent, l'acide formique constitue plus de la moitié de l'acide totale. Lors de la décomposition normale de l'ozonide de propylène, l'acidité totale devrait se composer pour une moitié d'acide formique et pour l'autre moitié d'acide acétique. Nous supposons que l'excès d'acide formique que nous avons trouvé a une origine secondaire¹⁾.

Dans les essais de décomposition des produits d'ozonation du propylène, nous avons toujours trouvé des quantités d'aldéhyde plus grandes que celles de l'acide. Ce fait doit être mis en regard des résultats obtenus lors de l'hydrolyse des produits d'ozonation de l'éthylène. Dans ce cas, par suite de la décomposition du peroxyde en aldéhyde avec dégagement d'hydrogène, environ les $\frac{2}{3}$ des produits d'ozonation se sont transformés en acide formique et seulement $\frac{1}{3}$ en aldéhyde formique.

Si l'on admet aussi, comme cela paraît naturel, pour les produits d'ozonation du propylène une formation de peroxyde d'aldéhyde, on doit prendre en considération l'intervention d'un di-oxyéthylperoxyde ou d'un peroxyde mixte. Or, *Wieland et Wingler*²⁾ ont montré que le di-oxyéthylperoxyde ne se décompose pas avec dégagement d'hydrogène comme le di-oxyméthylperoxyde, mais qu'il donne lieu directement à un dégagement d'oxygène et, par suite, à une formation prépondérante d'aldéhyde³⁾. Dès lors on s'explique les fortes proportions d'aldéhyde constatées dans l'hydrolyse des produits d'ozonation du propylène.

En ce qui concerne les rendements d'utilisation de l'ozone et du propylène (colonnes 20 et 21), on notera qu'ils sont de l'ordre de ceux enregistrés dans l'ozonation de l'éthylène; en présence d'un excès de propylène, rendement d'utilisation de l'ozone 84%; en présence d'un excès d'ozone, rendement d'utilisation du propylène 80%.

1) Cette augmentation d'acide formique peut avoir son origine soit dans une désagrégation anormale des ozonides, soit dans une décomposition secondaire de l'aldéhyde acétique lors de son oxydation en solution alcaline. En effet, il a été reconnu que l'aldéhyde acétique, en présence de peroxyde d'hydrogène alcalin, donne de l'acide formique et, en présence d'ozone, de l'acide et de l'aldéhyde formique. Les particularités de ces réactions seront exposées dans les publications ultérieures (notamment dans la thèse de M. *Meier*, actuellement en cours d'achèvement dans les Laboratoires de Chimie technique et théorique de Genève).

2) A. 431, 311 (1923).

3) Nous avons également décomposé un échantillon de nos produits d'ozonation avec un alcali et nous avons trouvé que dans ce cas il se produit encore un dégagement d'hydrogène. Ce dégagement était cependant beaucoup plus faible qu'avec les produits d'ozonation de l'éthylène.

OZONATION DES GAZ DU CRACKING.

A titre d'exemple d'application pratique, nous avons effectué des ozonations des gaz obtenus dans le cracking d'un mazout mexicain¹⁾.

Le mélange gazeux résultant du cracking renfermait 30% d'hydrocarbures non saturés, principalement de l'éthylène et du propylène, à peu près en quantité égale, à côté d'une petite quantité de corps non saturés supérieurs.

L'ozonation fut effectuée dans l'appareil employé pour l'ozonation de l'éthylène et du propylène en présence de vapeurs d'eau (fig. 1 du mémoire précédent)²⁾.

1. *Expérience avec excès d'hydrocarbures non saturés.* — 15 litres par heure d'oxygène ozoné à 2,5 vol. % O₃ furent ajoutés à 15 l./h. d'un mélange gaz de cracking-air, renfermant, 3,3% d'hydrocarbures non saturés. L'essai dura 3 heures et on employa 49 millimol. gr. ozone et 66 millimol. gr. hydrocarbures non saturés, c'est-à-dire un excès de 30% de ces derniers. La quantité de vapeur d'eau mélangée aux gaz était au total 300 millimol. gr. La température dans le tube de réaction s'éleva à 66°.

De la quantité d'ozone employée, 95,5% prirent part à la réaction et 4,5% passèrent sans altération dans l'appareil. Les produits de réaction furent analysés en réalisant une hydrolyse complète des échantillons dans des flacons à fermeture étanche.

Cette méthode a donné:

Analyse	I Millimol. gr.	II Millimol. gr.	Moyenne Millimol. gr.
Acide	7,5	38,3	
Aldéhyde	39,9	39,7	
Total	77,4	78,0	77,7

Les produits d'ozonation frais, avant leur décomposition, contenaient 13,4 millimol. gr. d'acide libre et 16,6 millimol. gr. d'aldéhyde libre. Par le calcul on obtient pour l'aldéhyde combiné 47,7 millimol. gr. La détermination de l'oxygène actif a donné 23,4 millimol. gr. dont seulement 0,1 à 0,2 millimol. gr. donnait la réaction du peroxyde d'hydrogène.

D'après les quantités d'aldéhyde et d'acide indiquées plus haut, on calcule un rendement d'utilisation de 79% pour l'ozone et de 59% pour les hydrocarbures non saturés.

2. *Expérience avec excès d'ozone.* — 15 litres par heure oxygène ozoné à 2,5 vol. % O₃ furent ajoutés à 15 l./h. d'un mélange de gaz de cracking-air, renfermant 2,0% d'hydrocarbures non saturés. L'essai dura 3 heures. On avait employé 49 millimol. gr. O₃ et 40 millimol. gr. d'hydrocarbures non saturés, c'est-à-dire un excès de 20% d'ozone. La quantité de vapeur d'eau mélangée aux gaz s'élevait au total à 300 millimol. gr. La température dans le tube de réaction atteignit 52°.

¹⁾ Le cracking de ce mélange a été étudié en vue de la chloruration de ses produits au Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève. Voir *Pruppacher*, thèse Genève, 1925.

²⁾ Nos recherches d'ozonation de gaz non saturés nous ont d'ailleurs conduits à une demande de brevet.

L'analyse des produits d'ozonation, après décomposition complète, a donné:

Analyse	I Millimol. gr.	II Millimol. gr.	Moyenne Millimol. gr.
Acide	24,0	25,0	
Aldéhyde	30,2	30,0	
Total	54,2	55,0	54,6

Les produits frais, obtenus par la condensation contenaient 9,3 millimol. gr. d'acide libre, 10,5 millimol. gr. d'aldéhyde libre et 15,4 millimol. gr. d'oxygène actif, dont 0,1 millimol. gr. a donné la réaction de peroxyde d'hydrogène. D'après ces chiffres on calcule pour la quantité d'aldéhyde combiné le chiffre 34,8 millimol. gr.

Les quantités d'aldéhyde et d'acide trouvées conduisent à un rendement d'utilisation de l'ozone de 55% et de 68% pour les hydrocarbures non saturés.

Ces deux exemples, de même que nos études précédentes sur l'ozonation de l'éthylène et du propylène, montrent que l'utilisation de l'ozone, comme agent d'oxydation pour la mise en valeur des hydrocarbures non saturés, présente un certain intérêt technique.

RÉSUMÉ.

1. L'ozonation du propylène est comparable à celle de l'éthylène. Les produits stables de l'ozonation sont des acides et aldéhydes formiques et acétiques, qui résultent de la décomposition de l'ozonide de propylène.

Comme dans le cas de l'éthylène, il y a participation de l'eau aux réactions de décomposition de l'ozonide de propylène. Cette participation donne lieu à un dégagement d'hydrogène, qui est cependant moins marqué, car la décomposition du peroxyde d'aldéhyde acétique formé intermédiairement ne fournit pas d'hydrogène. Pour cette raison, les proportions d'aldéhyde trouvées sont plus grandes que dans le cas de l'éthylène.

2. L'ozonation des gaz du cracking d'un mazout renfermant 15% d'éthylène, 12% de propylène et 8% de butylène et hydrocarbures supérieurs s'est accomplie de la même façon que celles que nous avons étudiées séparément pour l'éthylène et le propylène. Une première opération, conduite avec un léger excès de gaz hydrocarbonés non saturés sur l'ozonation nécessaire a donné comme rendement d'utilisation de l'ozone 79% et comme rendement d'utilisation des hydrocarbures non saturés 59%. La deuxième, conduite avec un léger excès d'ozone, a donné respectivement les valeurs 55% et 68%.

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

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, Décembre 1928.

Eine spezifische Farbenreaktion auf Ergosterin und seine Umwandlungsprodukte

von E. P. Häussler und E. Brauchli.

(19. XII. 28.)

Auf der Suche nach einem Verfahren, das gestattet, Ergosterin neben Cholesterin und Phytosterinen mit Sicherheit nachzuweisen, erinnerten wir uns der Reaktion von *M. Tortelli* und *E. Jaffe*¹⁾, mit Hilfe derer man die Anwesenheit von Lebertran neben anderen Ölen und Fetten pflanzlicher und tierischer Herkunft feststellen kann.

Mischt man nach *Tortelli* und *Jaffe* 5 cm³ Öl oder Fett mit 10 cm³ Chloroform und 1 cm³ Eisessig, fügt noch 2,5 cm³ einer Lösung von 10% Brom in Chloroform zu, und schüttelt durch, so tritt nur bei Tranen und aus solchen durch Hydrierung gewonnenen Fetten eine starke Grünfärbung auf²⁾.

Zum Unterschiede von so mancher anderen Farbenreaktion hat sich diese als zuverlässig und brauchbar erwiesen, und ist u. a. in die bekanntesten Werke von *Holde*³⁾ und *Grün*⁴⁾, wie auch in das Schweizerische Lebensmittelbuch aufgenommen worden.

Da nun der Träger der antirachitischen Wirkung des Lebertranes das aus dem Ergosterin gebildete Vitamin D ist, nahmen wir an, dass auch der positive Ausfall der *Tortelli-Jaffe*-Reaktion beim Lebertran auf der Anwesenheit von noch unverändertem oder bereits umgewandeltem Ergosterin in demselben beruhe, und dass andererseits sowohl das in den tierischen Fetten befindliche Cholesterin und seine Ester, als auch die den vegetabilischen Fetten und Ölen beigeesellten Phytosterine sich bei der genannten Reaktion negativ verhalten würden.

Versuche mit Olivenöl-lösungen von reinem Cholesterin, Phytosterin und Ergosterin erwiesen die Richtigkeit unserer Überlegung und veranlassten uns, die Untersuchungen über die Verwendbarkeit dieser Reaktion etwas weiter auszudehnen.

Hierbei haben wir darauf verzichtet, die Reaktion selbst irgendwie abzuändern (zu verschärfen), sondern führten sie so aus, wie sie seinerzeit von ihren Entdeckern beschrieben, und wie sie auch in die 3. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommen worden ist⁵⁾.

1) Ch. Z. 39, 14 (1915). „Eine spezifische Farbenreaktion für Trane von Seetieren und ihre Hydrierungsprodukte.“

2) Nach *Tortelli* und *Jaffe* geben hydrierte Trane eine stärkere Grünfärbung, bei vollständiger Hydrierung hingegen soll nach *Holde* und *Grün* die Reaktion negativ ausfallen.

3) „Kohlenwasserstofföle und Fette.“ 6. Aufl., Berlin, 1924, bei J. Springer.

4) „Analyse der Fette und Wachse.“ Berlin, 1925, bei J. Springer.

5) Bern 1917.

Die Beurteilung der Farbe des fertigen Gemisches erfolgte ungefähr 10 Minuten nach dem Schütteln; wir haben beobachtet, dass einestells schwache Grünfärbungen nach längerem Stehen verschwinden, bzw. durch eine allmählich sich entwickelnde Braunfärbung verdeckt werden können, und zum andern auch meist bald eine Trübung des Gemisches auftritt, wodurch alsdann ein Vergleich der einzelnen Proben erschwert wird.

1. Verhalten der Sterine.

(Mit 5 cm³ reinem Olivenöl und 10 cm³ einer frisch bereiteten Lösung oder Aufschwemmung des betreffenden Sterines in Chloroform.)

a) Cholesterin.

Wiederholt umkrystallisiertes Cholesterin aus

Rinderleber,

Rindermilz,

Rindergalle,

Gallensteinen von Frauen und

Schweineovarien, je 1,0 g: Reaktion negativ.

b) Phytosterine.

Phytosterin aus Sojabohnenöl¹⁾:

1,0 g = Reaktion negativ.

c) Ergosterin.

Mit je 1,0 mg Ergosterin aus Hefe

„ Mutterkorn

„ Baumschwamm²⁾

noch deutliche, mit 0,5 mg undeutliche Grünfärbung und nur erkennbar gegenüber einem Blindversuche.

d) Ergosterin neben Cholesterin und Phytosterin.

Neben 1,3 g Cholesterin liessen sich noch 1,5 mg Ergosterin und neben 1,3 g Phytosterin (aus Sojabohnenöl) noch 1,0 mg Ergosterin mit Sicherheit nachweisen.

e) Ester und Digitonide von Cholesterin und Ergosterin.

Mit 1,0 g Cholesteryl-oleat und mit 0,25 g Cholesterin-digitonid: Reaktion negativ.

Mit Ergosterin-acetat: noch 1 mg deutlich positive Reaktion.

Mit Bernsteinsäure-mono-ergosterylester: noch 1 mg deutlich positive Reaktion.

¹⁾ Smp. = 136–137°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = -34,2°.

²⁾ In ungefähr gleicher Ausbeute (ca. 0,5 g aus 1 kg) wie aus Rotbuchenschwamm (*Fomes fomentarius* oder *F. igniarius*) wurde das Ergosterin auch erhalten aus getrocknetem Steinpilz (*Boletus edulis*).

Mit Ergosterin-digitonid: 3,0 mg: Reaktion fraglich.
4,0 mg: Reaktion deutlich positiv.
(mit 0,5 g Digitonin war die Reaktion negativ).

f) Zymosterin.

Dieses Sterin ist vor kurzem von *Ida Smedley-Maclean*¹⁾ aus Brauereihefe isoliert worden, wo es neben Ergosterin und wahrscheinlich noch anderen Sterinen²⁾ in wechselndem Betrage vorkommt. Mit einem Zymosterin, das — wasserfrei — einen Schmelzpunkt von 108—109° und eine optische Aktivität $[\alpha]_D^{20} = +17,0^\circ$ (in Chloroform) aufwies und somit in seinem Reinheitsgrade ungefähr *Smedley-Maclean's* Zymosterin vor wiederholterem Umkrystallisieren entsprach, erhielten wir ebenfalls eine Grünfärbung, dieselbe war jedoch ungefähr 5 mal schwächer, als diejenige mit der gleichen Menge Ergosterin.

Nun hatte bereits *J. Smedley-Maclean* angegeben, dass auch ihr reinstes Zymosterin ($[\alpha]_D = +34,1^\circ$) noch Ergosterin enthalte, allerdings in einem Betrage von weniger als 5%³⁾.

Um festzustellen, ob der positive Ausfall der T. J.-Reaktion beim Zymosterin nur von einer Verunreinigung desselben mit Ergosterin herrühre, haben wir nach 4 verschiedenen Methoden versucht, zu reinem Zymosterin zu gelangen.

a) Durch wiederholtes Krystallisieren aus Äther.

Endprodukt: Smp. 105—107°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = +44,0°.

β) Ein ebenso reines Produkt erhält man durch Bestrahlung einer 1-proz. Lösung in reinem Alkohol. Das Zymosterin wird durch die kurzwelligen Strahlen nicht beeinflusst, während beigemengtes Ergosterin bekanntlich eine weitgehende Veränderung erfährt. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum schied sich ein Zymosterin von $[\alpha]_D$ (in Chloroform) = +44° aus; dieser Wert änderte sich auch bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther nicht mehr wesentlich.

γ) Zu einem ergosterin-freien Zymosterin gelangte man auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton, entsprechend der Herstellung von ergosterin-freiem Cholesterin nach *S. K. Kon, Farrington* und *Steenbock*⁴⁾. Das Zymosterin ist gegenüber diesem oxydativen Eingriffe widerstandsfähiger, als das Ergosterin. Nach 4-maliger Oxydation erhielt man ein Zymosterin von $[\alpha]_D$ (in Chloroform) = +43,5°, welches bei weiterer Oxydation seine spezifische Drehung nicht mehr änderte.

δ) Eine Zersetzung des dem Zymosterin beigemengten Ergosterins erfolgt auch beim Stehen in Chloroformlösung. Die Lösung färbt sich

¹⁾ *Biochem. J.* **22**, 22 (1928).

²⁾ *Ch. E. Bills* und *E. M. Honeywell*. *J. Biol. Chem.* **80**, 15 (1928).

³⁾ *loc. cit.* und *E. M. Hume, H. H. Smith* und *J. Smedley-Maclean*. *Biochem. J.* **22**, 980 (1928).

⁴⁾ *Am. Soc.* **50**, 2573 (1928).

dabei gelb bis gelbbraun, gleichzeitig erfolgt eine Zunahme der Rechtsdrehung. Nach 2 Wochen ist dieselbe maximal. Durch Abdunsten des Chloroforms im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol erhielt man ein farbloses Zymosterin ($[\alpha]_D^{20} = +44^{\circ}$). Die Chloroformlösungen derart gereinigter Zymosterine bleiben beim Stehen farblos und erleiden keine weitere Änderung der optischen Aktivität.

Der Ausfall der Reaktion von *Tortelli* und *Jaffe* mit den so gereinigten Zymosterinpräparaten war stets derselbe, unabhängig von der Methode der Reinigung. Die Farbstärke war ungefähr $1/10$ — $1/20$ derjenigen von Ergosterin.

Trotzdem dies darauf hindeutet, dass die beobachtete *Tortelli*-Reaktion dem Zymosterin selbst zukommt, ist nicht ausgeschlossen, dass die schwache Grünfärbung auch einem Isomeren oder Umwandlungsprodukte des Ergosterins oder des Zymosterins zuzuschreiben ist.

Wir hielten es deshalb für angezeigt, das Iso-ergosterin, sowie das Dehydro-ergosterin auf ihr Verhalten gegenüber der *Tortelli-Jaffe*-Reaktion zu prüfen.

g) Iso-ergosteryl-acetat, gewonnen durch Isomerisierung des Ergosteryl-acetats mit Chlorwasserstoff nach *Reindel*, *Walter* und *Rauch*¹⁾. Smp. = 133—135°, $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = $-62,2^{\circ}$.

Reaktion: Positiv, aber ungefähr nur halb so stark wie mit Ergosterin; 1,0 mg Iso-ergosteryl-acetat liess sich noch nachweisen. Bei einer wiederholten Darstellung dieses Acetats erhielt man einen Körper, der — ebenfalls nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigester-Methylalkohol — bei 132—134° schmolz, aber auffallenderweise eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -170,9^{\circ}$ (in Chloroform) aufwies. Mischschmelzpunkt der Substanz mit dem zuerst dargestellten Ester = 120—122°. Reaktion: ebenfalls positiv, aber etwa dreimal schwächer, wie Ergosterin. Grenze der Nachweisbarkeit = ca. 1,5 mg. Wir haben die Substanz nicht weiter untersucht.

h) Dehydro-ergosterin.

Dasselbe wurde hergestellt nach den Angaben von *Windaus* und *Lintert*²⁾. Smp. = 144—145°; $[\alpha]_D$ der wasserhaltigen Substanz (in Chloroform) = $+137,5^{\circ 3)}$.

Reagiert auch positiv, aber 2- bis 4-mal stärker, als Ergosterin. Noch 0,1 mg Dehydro-ergosterin sind deutlich nachweisbar.

¹⁾ A. 452, 43 (1927).

²⁾ A. 465, 148 (1928).

³⁾ *Windaus* gibt für sein Präparat eine optische Aktivität von $[\alpha]_D^{20} = +149^{\circ}$ an; die etwas geringere Drehung unseres, über das Acetat vom Smp. 146° dargestellten Präparates erklärt sich vielleicht durch den Umstand, dass dasselbe zur Vermeidung von Zersetzungen nur bei Zimmertemperatur getrocknet wurde.

i) Dehydro-ergosteryl-acetat.

Smp. = 146°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = + 192,0°. Reaktion ungefähr gleich stark, wie bei Dehydro-ergosterin.

2. Einfluss der Bestrahlung auf die T. J.-Reaktion des Ergosterins.

a) 0,3% Ergosterin in Olivenöl gelöst.

a) Bestrahlungszeit 6 Minuten.

Keine Abnahme der Intensität der Grünfärbung.

β) Bestrahlungszeit 3½ Stunden.

ca. 50% Abnahme der Intensität der Grünfärbung.

b) 0,3% Ergosterin in Benzol gelöst.

a)

	Anfängliche Drehung -0,37°	Abnahme der Farbtiefe
Bestrahlungszeit 4 Std.	+0,08°	ca. $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$
„ 9 „	+0,04°	$\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$
„ 12½ „	+0,06°	$\frac{4}{5}$
„ 16 „	+0,07°	$\frac{9}{10}$

β) Bestrahlt man eine gleich starke Benzollösung unter denselben Bedingungen gerade bis zum Verschwinden der Linksdrehung ($\alpha_D^{20} = -0,01^\circ$) — wozu man ½ Stunde benötigt — so beträgt die Abnahme der Farbtiefe nur ungefähr $\frac{1}{4}$.

Da nach dem Verschwinden der optischen Aktivität das Ergosterin schon vollständig verändert sein musste — es trat auch keine Digitonid-fällung mehr auf — deutet die geringe Abschwächung der Grünfärbung darauf hin, dass die Reaktion nach *Tortelli* auch noch mit den ersten Umwandlungsprodukten positiv ausfällt.

3. Verhalten von pflanzlichen und tierischen Lipoiden.

Wiewohl schon *Tortelli* und *Jaffe* eine grosse Anzahl pflanzlicher und tierischer Fette mit ihrer Methode geprüft und mit keinem eine positive Reaktion erhalten haben, hielten wir es für interessant, verschiedene Öle und auch noch einige von den Entdeckern der Reaktion nicht verwendete Fette und sterinhaltige Stoffe in dieser Richtung zu untersuchen.

a) Vegetabilische Öle.

Wir konnten den negativen Ausfall bei folgenden Ölen¹⁾ bestätigen: Oliven-, Baumwollsamens-, Sesam-, Erdnuss-, Walnuss-, Pfirsichkern-, süsses Mandel-, Sojabohnen-, Ricinus-, Croton-, Hydnocarpus- und Rüböl. Mit Croton-, Hydnocarpus- und Rüböl wurden stark dunkelgelbe bis braunrote Färbungen erhalten.

Hingegen reagierten positiv: Ein Mohnöl (grünbraune Färbung²⁾), zwei Leinöle von verschiedener Bezugsquelle und ein Chaulmoograöl.

¹⁾ Mit je 5 cm³ Öl.

²⁾ Ein zweites Mohnöl reagierte negativ.

Der positive Ausfall der Reaktion bei den Leinölen veranlasste uns, auch reine Linolensäure und das bei der Verseifung des Leinöles erhaltene „Unverseifbare“ zu prüfen. Von ersterer gaben 1 cm³ und von letzterem 0,1 g (entsprechend 10 cm³ Leinöl) noch keine Grünfärbung, ebensowenig erhielt man eine solche mit vier verschiedenen durch Acetonbehandlung des Unverseifbaren gewonnenen Fraktionen. Als wir jedoch — bei beiden Leinölen — die Verseifung unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff wiederholten und hierbei auch die Kochdauer von 5 Stunden auf 1½ Stunden abkürzten, fiel die Reaktion mit den in einer Ausbeute von 1,4% isolierten unverseifbaren Bestandteilen positiv aus. Mit je 0,07 g Unverseifbarem, in 10 cm³ Chloroform gelöst und mit 5 cm³ Olivenöl gemischt, traten ungefähr gleich starke Grünfärbungen auf, wie mit 5 cm³ ursprünglichem Öl.

b) Tierische Fette und sterinhaltige Substanzen.

Negativ reagierten 5 cm³ Rinderklauenöl¹⁾; ferner 0,5 g der in einer Ausbeute von ca. 50% aus Adeps lanae anhydric. isolierten Rohsterine.

Aus letzterem Befunde darf man schliessen, dass — wie mit dem Cholesterin — auch mit dem Iso-cholesterin die *Tortelli-Jaffe*-Reaktion negativ ausfällt.

Eine deutliche Grünfärbung erhielten wir jedoch mit den Ätherextrakten von *Mekonium*²⁾.

α) aus ca. 50 g Mekonium gewann man durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol, Abdunsten desselben und Ausschütteln des Rückstandes mit Äther und verdünnter Sodalösung 0,7 g und

β) Aus 36 g Mekonium nach demselben Verfahren 0,8 g Lipoid. Mit beiden fiel die Reaktion positiv aus.

Ebenfalls eine eindeutige Grünfärbung gab ein unreines Steringemenge aus *Gallensteinen* von Frauen, das gewonnen wurde durch Abkühlen einer heissen Acetonlösung der Steine. Durch oft wiederholtes Umkrystallisieren dieser Rohsterine aus Methylalkohol gelangte man zu einem reinen Cholesterin (Smp. = 148—149°, $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = —37,7°) mit vollkommen negativer *Tortelli-Jaffe*-Reaktion; die aus den gesammelten Mutterlaugen erhaltenen festen Rohsterine gaben hingegen eine starke Grünfärbung. Infolge dieser letzteren Beobachtungen haben wir auch noch einige weitere Gallenbestandteile mit der genannten Reaktion geprüft.

Je 0,1 g reine Cholsäure, Glykocholsäure und Taurocholsäure reagierten negativ, ebenso je 0,3 g der gallensauren Salze aus Rindergalle, Schweine- und Menschengalle (nur das Präparat aus Schweinegalle

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Die aus 25 g Lipoid aus Kälberknochenmark durch Verseifung unter Wasserstoff gewonnenen Rohsterine gaben deutlich positive Reaktion. (Ueber antirachitische Wirkung des Knochenmarks vergleiche *G. Fuchs* und *R. Priesel*, *Z. ges. exptl. Med.*, **61**, 533 (1928)).

²⁾ Wir verdanken dasselbe Herrn Dr. *Schultheiss*, Oberarzt am Frauenspital Basel.

färbte etwas grünlich). Unreine, noch stark gallensäurehaltige Farbstoffe aus Rinder-, Schweine- und Menschengalle färbten z. T. schon die Mischung bzw. Suspension mit Olivenöl, Chloroform und Eisessig; bei Zusatz der Bromlösung verschwand aber diese Farbe wieder vollständig. Schliesslich haben wir die Reaktion auch noch mit Digitaligenin¹⁾ (ca. 12 mg) ausgeführt. Resultat: vollkommen negativ.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass von den bis jetzt bekannten, in der Natur vorkommenden Sterinen nur Ergosterin und vielleicht Zymosterin, sowie die Umwandlungsprodukte des Ergosterins die Reaktion von *Tortelli* und *Jaffe* zeigen.

Nimmt man an, dass die schwache Reaktion des Zymosterins auf einen geringen Gehalt an Ergosterin zurückzuführen ist, so kann der positive Ausfall der Reaktion bei pflanzlichen und tierischen Lipoiden auf die Anwesenheit von Ergosterin oder seinen Umwandlungsprodukten zurückgeführt werden.

Basel, Chemisches Laboratorium der F. Hoffmann-La Roche & Co.,
Aktiengesellschaft.

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.

IV. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexyliden-3-acetaldehyd

von H. Rupe und Alois Gassmann.

(27. XII. 28.)

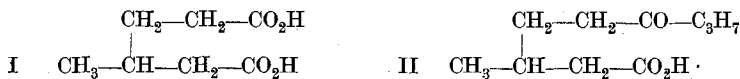
In einer früheren Abhandlung²⁾ über Cyclohexyliden-acetaldehyd wurde in Gemeinschaft mit *W. Messner* und *E. Kambli* die Bildung eines Aldehydes aus einem cyclischen Acetylen-carbinol beschrieben. Wir bringen jetzt ein zweites Beispiel, da es gelang, ausgehend vom Menthon, einen analogen ungesättigten Aldehyd darzustellen.

Zur Verwendung kam d-Menthon, Formel VIII, aus Pulegon durch katalytische Reduktion erhalten. Die Darstellung des Acetylen-carbinols ergab erst dann gute Ausbeuten, als mit Natriumamid in Benzollösung bei höherer Temperatur gearbeitet wurde, indessen enthält der Körper häufig noch kleine Mengen Menthon, so dass verschiedene Methoden zur Reindarstellung geprüft wurden. Da auch das reine Carbinol, Formel III, innerhalb eines grossen Intervalles destilliert, so nehmen wir an, dass es aus zwei diastereoisomeren Formen

¹⁾ Nach *Windaus* und *Holtz* (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1927, 217, Z. angew. Ch. 40, 697 (1927) sollte das Digitaligenin durch Bestrahlung ebenfalls antirachitisch wirksam werden, von *Rosenheim* und *Webster* ist dies widerlegt worden (Biochem. J. 22, 762 (1928)).

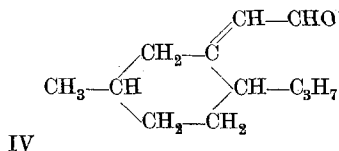
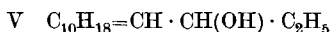
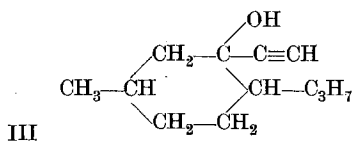
²⁾ Helv. 11, 449 (1928.).

besteht, da bei der Synthese des tertiären Acetylen-alkohols ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird. Ähnliches ist schon beim Acetylen-carbinol des 3-Methyl-cyclohexanons gefunden worden. Dafür spricht auch, dass das Acetylderivat unseres Carbinols in einer festen und flüssigen Phase auftritt. Die Umlagerung des Carbinols zum Aldehyd erfolgt am besten unter Verwendung von 70-proz. Ameisensäure. Es scheint nur ein einziger Aldehyd zu entstehen, der über das Semicarbazon rein erhalten wurde. Was die Konstitution des Aldehydes betrifft, so lieferte die Oxydation mit Kaliumpermanganat β -Methyl-adipinsäure I und β -Methyl- δ -isobutyryl-n-valeriansäure II (Ketomenthylsäure).

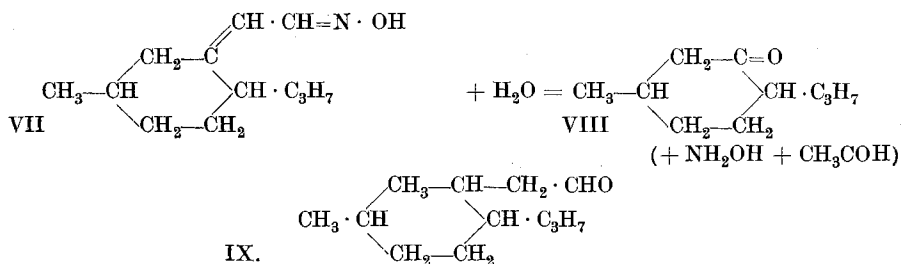


Diese Oxydationsprodukte geben jedoch keinen genügenden Aufschluss über die Konstitution des Aldehydes, denn diese Säuren entstehen regelmässig bei der Oxydation von Menthon und Menthol mit Kaliumpermanganat¹⁾. Die Konstitution des Cyclohexyldenacetaldehydes aus Cyclohexanon wurde s. Zt. hauptsächlich dadurch bewiesen, dass bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf Grund einer 1,4-Addition ein neuer Aldehyd entsteht. Dadurch wurde mit Sicherheit festgestellt, dass die Doppelbindung in der α, β -Stellung zur Aldehydgruppe sich befindet.

Der Aldehyd aus Menthon reagierte energisch mit Methylmagnesiumbromid, aber es entstand keine Spur eines neuen Aldehydes. Es hat sich also keine 1,4-Addition vollzogen, sondern es war ein neuer sekundärer Alkohol, Formel V, entstanden, der zum Teil unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff, Formel VI, übergegangen war; beide Verbindungen konnten rein erhalten werden. Die Konstitution des sekundären Alkohols kann als sicher betrachtet werden, die des ungesättigten Kohlenwasserstoffs als sehr wahrscheinlich:



¹⁾ Manasse und Rupe, B. 27, 1819 (1894); Beckmann und Mehrländer, A. 250, 371 (1889); Ciamician und Silber, B. 42, 1513 (1909); Arth, Ann. chim. [6] 7, 440, 447 (1886); Semmler, B. 25, 3513, 3520 (1892); Mehrländer, Diss. Breslau 1887; Wagner, B. 27, 1639 (1894).



Wird das schön krystallisierende, einheitliche Oxim des Aldehydes mit Oxalsäurelösung gekocht, so wird es in d-Menthon gespalten (daneben in Hydroxylamin und Acetaldehyd, VII und VIII). d-Menthon entsteht in grosser Reinheit mit der maximalen richtigen optischen Drehung, es liefert das bekannte Semicarbazon und Oxim, so dass das Vorliegen von reinem d-Menthon ausser allem Zweifel steht. In dieser Reaktion haben wir jetzt einen vorzüglichen eindeutigen Beweis für die Konstitution des Aldehydes, Formel IV = 1-Methyl-4-isopropyl-cyclo-hexylden-3-acetaldehyd, denn nur ein Körper von der von uns angenommenen Formel kann bei der Oximsplaltung Menthon liefern. Wäre die Doppelbindung im Ring, in der β, γ -Stellung, so wäre das natürlich nicht möglich gewesen¹⁾.

Reduktion des Aldehydes.

Die katalytische Hydrierung des ungesättigten Aldehydes mit Wasserstoff und Nickel verläuft rasch, bleibt aber nicht stehen, wenn die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Auch destilliert das Hydrierungsprodukt unscharf in einem Intervall von ca. 15°, es enthält etwas nichtreduzierten Aldehyd und daneben einen höher siedenden Körper, vermutlich den Alkohol, der durch Reduktion der Aldehydgruppe entstanden ist. Die Untersuchung der spezifischen Gewichte der einzelnen Fraktionen zeigt das deutlich. Der Aldehyd selbst, Formel IX, 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan-3-acetaldehyd, ist einheitlich, da nur ein Semicarbazon erhalten werden konnte. Im Gegensatz zum ungesättigten Aldehyd, der eine aussergewöhnlich starke Rechts-Drehung besitzt, dreht das Hydrierungsprodukt stark nach links²⁾. Das Oxim des gesättigten Aldehydes gibt bei der hydrolytischen Spaltung in normaler Weise den Aldehyd zurück.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das für unsere Zwecke benötigte d-Menthon stellten wir uns durch katalytische Hydrierung von Pulegon dar. Zu den einzelnen

¹⁾ Eine analoge Spaltung ist neuerdings von Herrn *Kuenzy* bei dem Oxim gefunden worden, das aus dem Aldehyd dargestellt worden war, der aus dem Acetylen-carbinol des Tetrahydro-carbons erhalten worden ist.

²⁾ Das optische Verhalten (Rot. disp.) wird später im Zusammenhang mit den Messungen des anderen Aldehydes beschrieben werden.

Hydrierungen kamen Mengen von 300 g Pulegon, gelöst in $1\frac{1}{2}$ Liter 70-proz. Alkohol, und 100 g Nickelkatalysator zur Anwendung; im Laufe von $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden war die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Nun destillierte man mit Wasserdampf den Alkohol über; dieser selbst wurde unter Anwendung einer hohen Kolonne (Birektifikator) abdestilliert, und zurückbleibendes Menthon mit dem inzwischen mit Wasserdampf übergetriebenen Produkt vereinigt. Das rohe Menthon wurde zunächst mit eiskalter Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, bis die Violettfärbung stehen blieb und dann noch mit *Beckmann'scher* Lösung behandelt, wobei eine Temperatursteigerung bis 45° beobachtet wurde, die aber nicht überstiegen werden darf, nötigenfalls ist zu kühlen. Dann wurde die dunkelbraune Mischung noch 5 Minuten auf 50° erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch in 2 Schichten teilte. Die obere, orangegelbe besteht aus reinem Menthon. Nach Zusatz von Sodalösung wurde sodann mit Wasserdampf destilliert; diese beiden oxydativen Eingriffe haben den Zweck, das rohe Hydrierungsmenthon sowohl von noch unverändertem Pulegon als von Menthol zu befreien. Die Verluste sind sehr klein, die Ausbeute betrug gewöhnlich 90%. Das auf solche Weise gewonnene Menthon siedet unter 12 mm Druck bei 89° und zeigt die spezifische Drehung $[\alpha]_{D}^{20} + 25,7^{\circ}$. Das Semicarbazon, auf die übliche Weise dargestellt, besitzt schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den für d-Menthon-semicarbazon angegebenen Schmelzpunkt von 181° .

Das Oxim, welches wir durch Destillation unter vermindertem Druck reinigten (Sdp. unter 12 mm 132 — 133°), erstarrt nach längerem Stehen im Eiskasten und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 59° .

Acetylen-carbinol aus d-Menthon (Formel III).

(1-Methyl-4-isopropyl-3-äthynyl-cyclohexanol.)

Wir führten die Synthese des Acetylen-carbinols aus Menthon und Acetylen bei Gegenwart von Natriumamid zuerst unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel und unter guter Kühlung durch. Da aber die Ausbeuten nach diesem Verfahren sehr unbefriedigende waren, arbeiteten wir in Benzollösung und bei erhöhter Temperatur. Damit wurden die Ausbeuten recht gute und diese Methode erlaubte uns auch, grössere Mengen Menthons (bis zu 400 g) zur Synthese zu verwenden.

Ein Dreihalskolben von $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, der mit Stopfbüchse und gutwirkendem Rührer, Tropftrichter und einem mit Natronkalkrohr abgeschlossenen Kühler versehen ist, wird mit 106 g (= 120% der berechneten Menge) von fein gemahlenem Natriumamid und 400 cm³ reinem Benzol beschickt, worauf man von 5 zu 5 Minuten 350 g Menthon in Mengen von 15—20 g hinzufliessen lässt (Vorsicht wegen der rapid

einsetzenden Ammoniakentwicklung). Der Kolbeninhalt erwärmt sich, färbt sich gelb und das Benzol fängt an zu sieden. Nach beendigtem Eintragen erwärmt man noch $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade. Man filtriert dann nach dem Erkalten rasch über Glaswolle in eine Flasche von $2\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, spült reichlich mit absolutem Äther nach, kühlt stark ab, evakuiert bis zum beginnenden Sieden des Äthers und leitet nun gereinigtes Acetylen unter Druck ein, während die eisgekühlte Flasche auf der Maschine geschüttelt wird. Sobald der Überdruck, an einem kleinen, angeschlossenen Manometer gemessen, 0,7 Atmosphären beträgt, unterbricht man das Einleiten, verschliesst und lässt über Nacht im Eisschrank stehen, wenn nötig, wird tags darauf noch einmal Acetylen unter Druck eingeleitet. Dann wird mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt, die Äther-Benzollösung abgehoben und das rohe Carbinol in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das so gewonnene Rohprodukt enthält gewöhnlich noch kleine Mengen Menthon, zu dessen Entfernung wir verschiedene Wege eingeschlagen haben. Am besten eignet sich dazu jedenfalls die Verwendung von Semicarbazid. Wir nahmen für die oben angegebenen Mengen ca. 15 g des Chlorhydrates mit der nötigen Menge Kaliumacetat und liessen 24 Stunden stehen. Beim Versetzen mit Wasser scheiden sich, wenn die Synthese gut gelungen ist, nur Spuren von Semicarbazon ab, von welchen das Carbinol durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt wird. Der so gereinigte Acetylen-alkohol destilliert unter vermindertem Druck bei 11 mm von $101,5-105^{\circ}$. Farbloses, leicht bewegliches Öl, welches ohne Zersetzung lange Zeit aufbewahrt werden kann. Schwacher, pfefferminzartiger Geruch.

0,1624 g Subst. gaben 0,4794 g CO_2 und 0,1624 g H_2O

0,1702 g Subst. gaben 0,4981 g CO_2 und 0,1705 g H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 79,93 H 11,19%
 Gef. „ 80,02; 79,82 „ 11,12; 11,21%

Polarisation:

Rohr 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9257$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α	+1,77	+2,09	+2,35	+2,89	+3,48	+4,01
$[\alpha]$	3,82	4,52	5,08	6,24	7,52	8,66

Silberverbindung: 18 g reinen Acetylen-alkohol, gelöst in der fünf-fachen Menge Äthylalkohol, giesst man in ein grosses Becherglas und gibt dazu langsam und vorsichtig eine Lösung von 20 g Silbernitrat (berechnet 18,9 g) in 60 cm^3 Wasser und der gerade nötigen Menge Ammoniak. Die Silberverbindung darf zunächst nicht ausfallen, sondern erst auf vorsichtigen, langsamen Zusatz von Wasser, denn nur auf diese Weise kann ein flockiger, gut filtrierbarer Niederschlag erhalten werden.

Sind noch erhebliche Mengen von Menthon vorhanden, so fällt der grösste Teil des Salzes schmierig aus. Die abgenutzte, gewaschene und getrocknete Verbindung ist sehr empfindlich, auf dem Spatel erhitzt, zerknistert sie unter lebhaftem Funkensprühen. Der Körper eignet sich sehr gut zur Darstellung des reinen Acetylen-carbinols.

15 g Silbersalz und 30 g Ammoniumrhodanid werden mit Wasser verrührt und das reine Carbinol durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben. Es siedet dann unter 12,5 mm Druck von 101,5—102,5°.

Ester des Acetylen-carbinols: Wir suchten die immerhin etwas kostspielige Reinigung des rohen Acetylen-carbinols mit Semicarbazid dadurch zu umgehen, dass wir Ester des Alkohols darstellten. Zunächst das Acetylderivat: 30 g des Alkohols wurden mit 100 g Essigsäure-anhydrid und 40 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wurde mit Soda neutralisiert und in Äther aufgenommen. Die Destillation des Esters nahmen wir in einem *Claisen*-Kolben mit hohem Ansatz vor, der mit *Raschig*-Ringen gefüllt war. Auf diese Weise konnte in der Tat ein unter 12 mm Druck von 115—117° übergehender Acetylesther gewonnen werden, ein schwach gelblich gefärbtes Öl von pfefferminzartigem Geruch. Sein Siedepunkt liegt jedoch nicht hoch genug, um mit seiner Hilfe eine vollständige Trennung von unverändertem Menthon bezw. Acetylen-carbinol durchführen zu können. Der Ester lässt sich mit alkoholischem Kali durch kurzes Kochen auf dem Wasserbade verseifen. Die Darstellung eines Phtalsäure-esters gelang nicht, dafür wurde versucht, ein Benzoylderivat zu erhalten, indem der rohe Acetylen-alkohol, 30 g in 23 g Pyridin gelöst, tropfenweise unter Umschütteln mit 35 g Benzoylchlorid behandelt wurde. Zuerst liess man einige Stunden stehen und erwärmte dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Der so gewonnene Ester kann durch Destillation im Vakuum nicht gereinigt werden, weil er sich dabei unter Abspaltung von Benzoesäure resp. Benzoesäure-anhydrid zersetzt. Immerhin kann man ihn zur Reinigung des Acetylen-carbinols benutzen, da er in sehr guter Ausbeute entsteht. Man behandelt den rohen Ester mit Wasserdampf, wobei evtl. vorhandenes Menthon überdestilliert. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali erhält man dann ein Carbinol von grosser Reinheit.

Umlagerung des Acetylen-carbinols in den 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexyliden-3-acetyldehyd (Formel IV).

Für diese Umlagerung kam zuerst technische, 87-proz. Ameisensäure zur Verwendung, doch waren dabei die Ausbeuten sehr unbefriedigende, da ziemlich starke Verharzung eintrat. Schliesslich zeigte es sich, dass die Konzentration der Säure und die Zeit des Kochens von entscheidendem Einfluss auf das Ergebnis der Umlagerung waren. Wir benützten endlich dauernd die nachfolgende Vorschrift:

120 g Acetylen-carbinol wurden mit 600 g einer verdünnten Ameisensäure von 71% (dargestellt durch Vermischen von 5 Gewichtsteilen technischer Ameisensäure von 86% mit 1 Teil Wasser) in einem Kolben von 1 $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt unter Rückfluss erwärmt. Da das Carbinol sich in dieser verdünnten Säure auch beim Kochen nicht löst, musste häufig kräftig durchgeschüttelt werden, noch besser ist es man setzt einen gut wirkenden Rührer mit Quecksilberschluss auf. Die bei dieser Umlagerung immer beobachtete spontane Reaktion tritt auch mit der verdünnten Säure sehr kräftig auf und dauert oft bis 10 Minuten

ohne äussere Erwärmung. Man kochte dann noch $\frac{3}{4}$ Stunden und liess erkalten, neutralisierte unter Eiskühlung mit Soda, ätherte aus, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte. Nach einem 5 g betragenden Vorlauf, der noch etwas Carbinol enthielt, kam unter 12 mm Druck eine Fraktion von 107—113° (85 g). Der Nachlauf betrug 17 g. Das ziemlich grosse Siedepunktsintervall, in welchem der rohe Aldehyd überging, liess vermuten, dass das Umlagerungsprodukt nicht einheitlich sei. Deswegen wurden 30 g des rohen Aldehyds in üblicher Weise in das Semicarbazon verwandelt. Da es aber zuerst schmierig ausfiel, wurde es mit Wasserdampf behandelt, wobei 5 g Destillat übergingen. Zurück blieb ein dickflüssiges Öl, das beim Erkalten zu einer glasharten Masse erstarrte. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Benzol erhielten wir zuerst ein einheitlich schmelzendes Semicarbazon vom Smp. 146—147° in einer Ausbeute von 21 g. Aus den Mutterlaugen konnte ein zweites Semicarbazon vom Schmelzpunkt 128—129° isoliert werden, welches aber beim weiteren Umkrystallisieren aus Alkohol in das Semicarbazon vom Smp. 146—147° überging. So wurden im ganzen 25 g eines einheitlichen Semicarbazons erhalten. Die restlichen Anteile, 2—3 g, bildeten eine schmierige Masse, die nicht fest werden wollte. Daraus geht hervor, dass offenbar der Aldehyd doch einheitlicher Natur ist. Das reine Semicarbazon bildet schöne Krystalle, welche ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Benzol und schwer löslich in Wasser sind. Die mikroskopische Untersuchung, ausgeführt im Mineralogischen Institut der Universität Basel unter freundlicher Leitung von Herrn Prof. Reinhard¹⁾ ergab folgendes:

Blätter mit ungleichseitig-dreieckförmigem Umriss, alle gleich orientiert, beinahe parallel maximaler Doppelbrechung. Die Krystalle sind zweiachsig, zeigen hohe Doppelbrechung und gehören mit grosser Wahrscheinlichkeit dem monoklinen oder aber dem triklinen Krystallsystem an. Die Auslöschungsrichtung liegt schief gegenüber den Kanten. Der Brechungsexponent n_1 ist etwas grösser als 1,549, n_2 etwas kleiner als 1,549.

0,2010 g Subst. gaben 30,82 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

C₁₃H₂₃ON₃ Ber. N 17,71%

Gef. „ 17,64%

Die Zersetzung dieses Semicarbazons ergab den Aldehyd in vollkommener Reinheit. Sdp. bei 111°, 12,5 mm.

0,2241 g Subst. gaben 0,6558 g CO₂ und 0,2265 g H₂O

C₁₂H₂₀O Ber. C 79,93 H 11,19%

Gef. „ 79,81 „ 11,31%

Polarisation:

Rohr: 0,5 dm t = 20° d₄²⁰ = 0,9115

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α	+29,38	+33,88	+37,78	+45,36	+53,56	+60,91
[α]	64,46	74,34	82,90	99,53	117,52	133,65

¹⁾ Dem wir hier unseren besten Dank aussprechen.

Der Körper ist ein farbloses Öl, das bei längerem Aufbewahren sich gelb färbt, von nur schwachem, pfefferminzähnlichem Geruch. Er färbt rasch fuchsinschweiflige Säure und zeigt die Farbenreaktion mit dem Reagenz von *Angeli-Rimini*.

Oxim: 5 g Aldehyd, in Alkohol gelöst, 2,2 g einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat und so viel Natronlauge, bis deutlich alkalische Reaktion vorhanden ist, werden vermischt, dann fügt man noch Alkohol hinzu bis zur klaren Lösung, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und lässt 24 Stunden stehen. Von dem bereits ausgeschiedenen Teil des Oximes wird abgesogen, während der im Filtrat vorhandene so gewonnen wird, dass man tropfenweise Wasser zufügt, bis eine leichte dauernde Trübung entsteht; nach einer halben Stunde scheidet sich der Körper in schönen Krystallen aus. Das Oxim zeigt zunächst den Smp. 93°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erreicht es den konstanten Smp. von 101°. Schöne, weisse Blättchen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser und Glycerin, leicht löslich.

Unter dem Mikroskop sieht man sehr deutlich die rautenförmigen Umrisse. Alle diese Blättchen sind gleich orientiert, besitzen also nur eine ausgesprochene Spaltbarkeit. Es sind optisch 2-achsige Krystalle des rhombischen oder monoklinen Systems. Die Auslöschungsrichtung verläuft diagonal. Der optische Achsenwinkel beträgt beinahe 90°.

0,1465 g Subst. gaben 0,3954 g CO₂ und 0,1430 g H₂O

0,1958 g Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (12°, 745 mm)

0,1089 g Subst. gaben 6,8 cm³ N₂ (12°, 734 mm)

C₁₂H₂₁ON Ber. C 73,78 H 10,85 N 7,18%

Gef. „ 73,61 „ 10,92 „ 7,22; 7,13%

Polarisation:

$p = 10\%$ (Benzol); Rohr = 1 dm; t = 20°; $d_4^{20} = 0,8846$ $[\alpha]_D = +103,09^\circ$

Aufspaltung des Oxims zu Menthon: 15 g Oxim wurden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 24 g Oxalsäure in 100 cm³ Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf folgte die Destillation mit Wasserdampf, welche ein Öl lieferte, das unter 12 mm bei 89° konstant überging und sich als reines Menthon erwies. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ ergab den Wert + 27,9°, die maximale bis jetzt aufgefundene Drehung für d-Menthon beträgt ungefähr 28°; das durch Hydrierung von Pulegon erhaltene Ausgangsmaterial hatte ein $[\alpha]_D^{20}$ von + 25,7°. Der Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab stets Menthon, dessen Semicarbazon schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den in der Literatur angegebenen Smp. für d-Menthon von 181° besass. Eine Mischung dieses Semicarbazons mit dem aus dem Ausgangsmaterial erhaltenen gab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das Oxim des durch Spaltung gewonnenen Menthons drehte in 10-proz. Benzollösung im 1 dm-Rohr $[\alpha]_D^{20} = -15,3^\circ$ und hatte den Smp. 59°. Genau dieselben Eigenschaften aber besass das Oxim aus dem Hydrierungsmenthon aus Pulegon.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf den Aldehyd.

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesiumbromid aus 38,5 g Äthylbromid und 8,1 g Magnesium (2 Mol) liessen wir unter häufigem Schütteln 30 g des Aldehydes, gelöst in 150 cm³ Äther, hinzutropfen. Die Mischung erwärmte sich stark, der Äther geriet bald ins Sieden. Nach 12-stündigem Stehen wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann unter Eiskühlung mit Salmiak zersetzt und aufgearbeitet. Die Destillation ergab folgendes Bild:

Druck in mm	Badtemp.	Temperatur	Ausbeute
12	126–132°	95–102°	3 g
„	134–135°	103–104°	17 g farbloses Öl
„	138–145°	107–109°	6 g verfärbt sich bald gelb
„	145–160°	112–115°	2–3 g dunkel gefärbtes Öl

Keine dieser Fraktionen reagierte mit Semicarbazid, es ist also kein neuer Aldehyd gebildet worden und keine 1,4-Addition eingetreten. Das Reaktionsprodukt besteht aber aus einem Alkohol und einem Kohlenwasserstoff. Der Alkohol konnte mit Natrium abgetrennt werden. Das ganze Rohprodukt wurde mit fein verteiltem Natrium erhitzt, so lange als dieses noch reagierte, worauf unter 12 mm Druck der Kohlenwasserstoff, Formel VI, abdestilliert werden konnte, der ganz konstant bei 99° überging. Leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch.

0,1728 g Subst. gaben 0,5547 g CO₂ und 0,1958 g H₂O

C₁₄H₂₄ Ber. C 87,41 H 12,39%
Gef. „ 87,55 „ 12,68%

Um den Alkohol, Formel V, aus seiner Natriumverbindung zu isolieren, wurde diese zunächst mit Äthylalkohol zersetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und mit Bicarbonat gewaschen. Der neue Alkohol destillierte unter 12 mm Druck konstant bei 125°. Schwach gelblich gefärbtes, dickliches Öl von schwachem, aber nicht angenehmem Geruch.

0,1876 g Subst. gaben 0,5506 g CO₂ und 0,2067 g H₂O

C₁₄H₂₆O Ber. C 79,92 H 12,47%
Gef. „ 80,05 „ 12,33%

Es wurde versucht, einen Benzoyl ester dieses Alkohols darzustellen, durch Benzoylierung in Pyridin. Zweifellos entstand hier auch ein Ester, er liess sich aber nicht krystallisieren und bei der Destillation unter vermindertem Druck spaltete er sich grösstenteils in Benzoesäure und den oben erwähnten Kohlenwasserstoff.

Oxydation des Aldehydes.

In einem grossen Stutzen von ca. 7 Liter wurden 20 g Aldehyd zusammen mit etwas Sodalösung unter energischem Turbinieren und guter Kühlung mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert, welche man langsam hinzutropfen liess. Im Verlauf von 6 Stunden mussten

5,2 Liter der Oxydationsflüssigkeit verwendet werden, bis die violette Farbe (Tüpfelprobe) bestehen blieb. Darauf wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Braunsteins auf dem Wasserbade auf 1 Liter eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Destillation unter 12 mm Druck lieferte 2 Fraktionen. Von 167—176° destillierte ein intensiv gelb gefärbtes, dickliches Öl, ca. 4—5 g.

Von 206—212° ging dann ein gelbbraun gefärbtes Produkt über, ca. 10 g, das in der Vorlage erstarrte. Als Rückstand hinterblieben 3 g eines dunkel gefärbten Harzes.

Die zweite Fraktion liess sich aus Benzol umkrystallisieren und zeigte dann den Smp. 91°. Es war die schon mehrfach bei der Oxydation von Pulegon und Menthon erhaltene β -Methyl-adipinsäure.

Das ölige Produkt vom Sdp. 167—175° war eine Ketosäure, ihr Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 152°. Es war das Derivat der β -Methyl- δ -isobutyryl-n-valeriansäure, der Ketomenthylsäure von *Baeyer* und *Oehler*¹⁾, für deren Semicarbazon derselbe Schmelzpunkt angegeben wird.

0,1817 g Subst. gaben 0,3606 g CO₂ und 0,1431 g H₂O

0,1523 g Subst. gaben 23,0 cm³ N₂ (10°, 735 mm)

C₁₁H₂₁O₃N₃ Ber. C 54,28 H 8,70 N 17,28%

Gef. „ 54,13 „ 8,81 „ 17,40%

Katalytische Reduktion des Aldehydes.

50 g Aldehyd löste man in einer Mischung von 350 cm³ Alkohol und 150 cm³ Wasser auf, gab 100 g Nickelkatalysator dazu und schüttelte mit Wasserstoff. Die theoretisch erforderliche Menge von 6,7 Liter Wasserstoff war in 3¹/₄ Stunden aufgenommen, dann wurde die Hydrierung unterbrochen, obwohl die Wasserstoffaufnahme noch langsam fort dauerte. Man verjagte zunächst mit Wasserdampf den Alkohol (der Alkohol wurde dann im Birektifikator abdestilliert), und nun wurde das Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat und dem Verdampfen des Äthers wurde unter vermindertem Druck destilliert. Den Verlauf dieser Destillation kann man aus folgender Zusammenstellung ersehen:

Druck in mm	Badtemp.	Temperatur	Ausbeute
12	130—136°	102—105°	3 g
„	136—140°	105—108°	25 g farblos
„	140—145°	108—111°	9 g
„	145—153°	111—115°	5 g schwach gelb

Das Reduktionsprodukt war, wie die Siedetabelle zeigt, nicht einheitlich. Es enthielt erstens noch etwas unveränderten Aldehyd und daneben noch Spuren eines Körpers, der wahrscheinlich ein Alkohol

¹⁾ B. 27, 1914 (1894); 29, 27 (1896).

ist, entstanden durch Reduktion der Aldehydgruppe. Von den einzelnen Fraktionen wurden die spezifischen Gewichte bestimmt:

Fraktion 106—107°:	$d_4^{20} = 0,9032$
„ 108—109°:	$d_{4,1}^{20} = 0,9054$
„ 110—111°:	$d_4^{20} = 0,9064$
„ 112—113°:	$d_4^{20} = 0,9118$
„ 114—115°:	$d_4^{20} = 0,9121$

(Der ungesättigte Aldehyd hat den Sdp. 111° und $d_4^{20} = 0,9115$, der reine hydrierte Aldehyd vom Sdp. 106—107° unter 12 mm hat das spez. Gew. $d_4^{20} = 0,9032$.)

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, dass in den beiden letzten Fraktionen noch ein Körper enthalten sein muss, der ein höheres spezifisches Gewicht besitzt als der ungesättigte Aldehyd. Der reine hydrierte Aldehyd, der 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan-3-acetaldehyd, Formel IX, konnte aus dem Semicarbazon in üblicher Weise leicht erhalten werden. Farbloses Öl vom Sdp. 106—107°. Der Geruch erinnert an Menthon.

0,1732 g Subst. gaben 0,5033 g CO₂ und 0,1864 H₂O

C₁₂H₂₂O Ber. C 79,04 H 12,17%
 Gef. „ 79,25 „ 12,04%

Polarisation: Gesättigter Aldehyd: Fraktion 106—107°.

Rohr = 0,5 dm, t = 20°, $d_4^{20} = 0,9032$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	-17,23	-20,34	-23,16	-28,88	-35,56	-41,73
$[\alpha]$	-38,15	-45,04	-51,28	-63,95	-78,74	-92,41

Polarisation: Fraktion: 114—115°.

Rohr = 0,5 dm, t = 20°, $d_4^{20} = 0,9121$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	-14,37	-17,03	-19,37	-24,31	-30,07	-35,55
$[\alpha]$	-31,51	-37,43	-42,47	-53,30	-65,94	-77,95

Refraktometrische Bestimmungen:

Gesättigter Aldehyd: C₁₂H₂₂O

$d_4^{20} = 0,9032$, t = 20°, Mol.-Gew. = 182,18

C-Linie = 44,16°, n = 1,45865

D-Linie = 44,46°, n = 1,46111

F-Linie = 46,01°, n = 1,46744

	M	M _D	M	M—M
Gefunden:	55,106	55,360	56,013	0,907
Berechnet:	55,177	55,425	56,034	0,857
E. M.	— 0,071	— 0,065	— 0,021	+ 0,050
E.	— 0,039	— 0,036	— 0,012	+ 5,83%

Semicarbazon des hydrierten Aldehydes: Das in gewohnter Weise dargestellte Semicarbazon scheidet sich meistens beim Stehen in feinkrystalliner Form aus, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt es den Zersetzungspunkt 222°.

0,1856 g Subst. gaben 28,5 cm³ N₂ (11°, 729 mm)

C₁₃H₂₅ON₃ Ber. N 17,57% Gef. N 17,46%

Oxim des hydrierten Aldehydes: Man fügt eine konzentrierte wässrige Lösung von 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat zu 5 g Aldehyd, macht mit Natronlauge alkalisch, gibt Alkohol dazu bis zur klaren Lösung und erhitzt kurze Zeit unter Rückfluss zum Sieden. War die Lösung genügend konzentriert, so scheidet sich das Oxim während dieser Zeit aus, ist das nicht der Fall, so fügt man tropfenweise Wasser zur Lösung, bis sie sich eben trübt. Nach einigen Stunden ist dann das Oxim auskrystallisiert, es zeigt den Smp. 102°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Krystallographische Bestimmung: Unter dem Mikroskop sieht man gut die Krystalloggregate mit den stäbchen- oder lanzenförmigen Umrissen. Die Krystalle weisen Spaltrisse in der Längsrichtung auf, häufig sieht man Schnitte ziemlich parallel maximaler Doppelbrechung. Die Krystalle sind optisch einachsigt, negativ, sie gehören mit grosser Wahrscheinlichkeit dem trigonalen Krystallsystem an. Lässt man das Oxim aus einer benzolischen Lösung durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels auskrystallisieren, so erhält man sehr schöne, flächenreiche, wohlausgebildete Krystalle, die fettig anzufühlen sind und die bis zu 2 cm lang werden können. Diese makroskopischen Gebilde zeigen einen ganz anderen Habitus als den oben beschriebenen. Sie zeichnen sich durch hexagonale Umrisse aus, was aber wahrscheinlich nur auf Pseudosymmetrie zurückzuführen ist. Interessanterweise zeigen die Krystalle eine Einbuchtung, indem die Spitze der pseudohexagonalen Pyramide in das Krystallinnere verlegt ist.

0,1752 g Subst. gaben 10,7 cm³ N₂ (10°, 734 mm)

C₁₂H₂₃ON Ber. N 7,10%
Gef. „ 7,03%

Polarisation:

$$d_4^{20} = 0,8855, \quad [\alpha]_D^{20} = + 34,11^\circ$$

Beim Erwärmen mit wässriger Oxalsäurelösung wird das Oxim leicht aufgespalten zum gesättigten Aldehyd.

Fräulein Dr. M. Schärer danken wir bestens für die Bestimmung der spez. Gewichte und für die polarimetrischen Messungen.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau II.

Eine Entgegnung

von C. Naegeli.

(31. XII. 28.)

Im letzten Faszikel dieser Zeitschrift¹⁾ erschien ein Einspruch gegen unsere erste Veröffentlichung der Reihe²⁾, eine Kritik, in der die Meinung vertreten wird, dass wir die Originalität unseres modifizierten Abbauverfahrens, die Modifizierung der Curtius'schen Methode, nur darin erblicken, „dass das Azid nicht über das Hydrazid hergestellt, sondern durch Umsetzung des Säurechlorids mit stickstoffwasserstoffsaurem Natrium erhalten wird“. Ein sinngemässes Lesen unserer Arbeit hätte aber Herrn Lindemann sofort gezeigt, dass wir nicht in der blossen Überführung des Säurechlorids in das Säureazid das modifizierte Verfahren sehen³⁾, da es sich bei dieser direkten Gewinnung des Azids ja nur um einen einzelnen Schritt handelt, sondern in der Zusammenfassung, in der Kombination der in jener Arbeit aufgezählten⁴⁾ einzelnen, an sich wohl bekannten Reaktionen, in der hierdurch erreichten Möglichkeit, den ganzen Abbau von der Säure bis zum Amin ohne Gefässwechsel, ohne Destillation, ohne Erhitzen mit konz. Säuren im Einschlussrohr mit guten Ausbeuten zu Ende zu führen, auf eine Art also, welche dem Hofmann'schen Abbau an Kürze und Einfachheit kaum mehr nachstehen dürfte.

Offenbar hat Herr Lindemann nicht alle unsere Angaben richtig gelesen. Wir schrieben, S. 624: „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.“ Herr Lindemann dagegen schreibt: „Die Verfasser . . . 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‘“⁵⁾. Gerade das Wesentliche an unserem Anspruch ist also von Herrn Lindemann nicht voll erfasst worden. Seinem Satze folgen zwei Literaturangaben eigener Arbeiten⁶⁾ und ein Hinweis auf das Abderhalden'sche Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Da sich diese Literaturstellen natürlich auf den nicht richtig erfassten Anspruch beziehen, erübrigt sich ein näheres Eingehen auf dieselben⁷⁾. Die Originalität unseres Verfahrens berühren sie in keiner Weise, und ich halte den von mir erhobenen Anspruch in vollem Umfange aufrecht.

Auch was die in Herrn Lindemann's Kritik angeführten Beispiele eines in anderer Art vereinfachten Verfahrens betrifft, möchte ich auf deren Besprechung in einer demnächst erscheinenden grösseren Arbeit verweisen. Hier möchte ich Herrn Lindemann nur darauf aufmerksam machen, dass „die Frage, welche konstitutiven Umstände den verschiedenartigen Reaktionsablauf bei wechselnden Aziden bedingen“ (beim Verkochen

¹⁾ H. Lindemann, Helv. II, 1027 (1928).

²⁾ C. Naegeli und G. Stefanovitsch, Helv. II, 609 (1928).

³⁾ Wenn wir auch die Chaulmoograsäure noch über den Harnstoff bzw. das Urethan abgebaut haben. Wir haben diese beiden Verbindungen isoliert, da sie noch unbekannt waren, und wollten, wie angegeben, das modifizierte Verfahren zunächst an einfacheren Modellen studieren.

⁴⁾ loc. cit., S. 624.

⁵⁾ Die zu vergleichenden Stellen sind kursiv gedruckt.

⁶⁾ Von denen die eine übrigens nach Eingang unserer Publikation bei der Redaktion der Helvetica erschienen ist.

⁷⁾ Wir haben übrigens ihre Bedeutung in einer nahezu druckfertigen Arbeit gewürdigt.

mit verdünnten Säuren nämlich), schon von *Curtius*¹⁾ vor vielen Jahren, wenn auch nicht systematisch, geprüft wurde. Und zwar mit dem Befund, dass die normale Reaktion beim Verkochen der Azide mit Wasser zum Harnstoff führe (wie z. B. beim Benzazid²⁾, beim o-, m-, und p-Nitrobenzazid³⁾), mit verdünnten und starken wässrigen Säuren unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zur betreffenden Säure und zuweilen, als Nebenwirkung des Wassers, zum Harnstoff⁴⁾), während der Übergang des Azids in das Amin (wie z. B. im Falle des Dinitro-3,5-benzazids⁵⁾) die Ausnahme, das Anormale bedeute⁶⁾. Es wird daher voraussichtlich auch nur in solch anormalen Fällen gelingen, auf dem steileren von *Curtius*⁷⁾ bei der Malonazidsäure und der Methylmalonazidsäure begangenen und von Herrn *Lindemann* allgemein empfohlenen Weg von den Säureaziden zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminen zu gelangen⁸⁾. Vorläufig verteilen sich ja die Beispiele der von *Lindemann* daraufhin untersuchten Azide auf nur zwei verschiedenartig gebaute Klassen aromatischer Säuren, deren Glieder sich allerdings durch kleine Variationen beliebig vermehren lassen werden. Drei⁹⁾ der von Herrn *Lindemann* bisher beschriebenen vier Beispiele (darunter jenes, dessen unabsichtliches Nichtanführen in unserer ersten Publikation er uns offenbar nicht verziehen hat) sind nichts weiteres als Sonderfälle des von *Curtius*⁵⁾ schon 1907 entdeckten „eigentümlichen“ Verhaltens von 3,5-Dinitro-benzazid. *Curtius* fand bei diesem Azid, welches sich auch in anderen Beziehungen abnorm verhält (z. B. mit wasserfreiem Methylalkohol „in einer bisher noch bei keinem Azid beobachteten, eigentümlichen Weise“ Stickstoffwasserstoff abspaltet und in den Ester übergeht), dass es beim Kochen mit Wasser „sich zum grössten Teil unter reichlicher Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung mit gelber Farbe“ auflöst, worauf beim Erkalten die rotgelben Nadelchen des Dinitranilins sich ausscheiden. Den in Wasser unlöslichen Rückstand identifizierte er als den Bis-Dinitrophenyl-harnstoff. Was für das Dinitro-3,5-benzazid gilt, wird offenbar auch für seine von *Lindemann* untersuchten halogen- und methylsubstituierten Abkömmlinge gelten, vielleicht auch für gewisse andere aromatische Nitrosäuren¹⁰⁾ oder Säuren besonderer Konstitution, wird aber keinesfalls als normale Reaktion angesprochen werden können.

¹⁾ Vergl. z. B. *Th. Curtius*, B. **27**, 778, 780 (1894); J. pr. [2] **52**, 227 (1895); J. pr. [2] **76**, 238 (1907).

²⁾ *Th. Curtius*, J. pr. [2] **52**, 211 (1895).

³⁾ *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **52**, 227 (1895).

⁴⁾ *Th. Curtius*, J. pr. [2] **50**, 287, 291/92 (1894).

⁵⁾ *Th. Curtius* und *A. Riedel*, J. pr. [2] **76**, 238 (1907).

⁶⁾ Ebenso wie, bei aliphatischen Aziden, der spontane teilweise Übergang der Malonazidsäure und der Methylmalonazidsäure (*Th. Curtius* und *W. Sieber*, B. **54**, 1430 (1921)) in verdünnter Salzsäure in die Chlorhydrate der entsprechenden Aminosäuren. Von andersartigen anormalen Reaktionen sei nur die Verseifung des Nitro-3-phthalsäure-2-azids-1 durch Wasser in die o-Nitrophenylsäure (*Th. Curtius* und *A. Semper*, B. **46**, 1162 (1913)) oder die von *Lindemann* (*H. Lindemann* und *W. Wessel*, B. **58**, 1221 (1925)) am Beispiel des Dinitro-3,5-chlor-4-benzoesäure-azids und die von uns (noch unveröffentlichte, weiter zurückliegende Versuche) am Beispiel des m-Nitrophenylisocyanats beobachtete eigentümliche Bildung von Harnstoffen beim Verkochen des Azids bzw. des Isocyanats mit Eisessig erwähnt.

⁷⁾ *Th. Curtius* und *W. Sieber*, B. **54**, 1430 (1921).

⁸⁾ Ganz abgesehen davon, dass die Isolierung der Azide in Substanz wohl kaum für eine Verallgemeinerung in Frage kommt. Auf die mehrfachen Warnungen von *Curtius*, schwerlösliche Azide nicht mit Wasser zu verkochen, sei ebenfalls verwiesen.

⁹⁾ In den diesbezüglichen *Lindemann'schen* Arbeiten (B. **58**, 1221 (1925); A. **462**, 29, 41 (1928); Helv. **11**, 1027 (1928)) fehlt ein Hinweis auf die *Curtius'schen* Befunde.

¹⁰⁾ Aber nur für gewisse Nitrobenzoesäuren; denn für o-, m- und p-Nitrobenzazid hat wiederum schon *Curtius* (vergl. z. B. B. **27**, 778 (1894); J. pr. [2] **52**, 227 (1895)) ein völlig normales Verhalten festgestellt. Eigene, schon weiter zurückliegende Versuche, die wir gerade wegen der von *Curtius* an der 3,5-Dinitrobenzoesäure gefundenen Resultate zunächst nicht weiter verfolgt haben, machen übrigens beim Abbau der m-Nitrobenzoesäure nach unserem Verfahren ein anormales Verhalten derselben wahrscheinlich.

Der Grund, warum ich gerade den einen Schritt unseres vereinfachten Abbaufahrens, die Überführung von Säurechlorid in das Azid, geschichtlich etwas ausführlicher behandelt habe, liegt in der Tatsache, dass ich beim Studium der Literatur die mir erwartete und auffallende Beobachtung machte, dass selbst diese partielle Modifikation des *Curtius'schen* Abbaus durch Darstellung des Azids über das Säurechlorid und die Weiterverarbeitung auf dem gewöhnlichen Wege zwar schon von *Curtius*¹⁾ und auch von andern Forschern²⁾ vorgeschlagen, aber bis in die neueste Zeit nie oder doch sicher höchst selten, an schwer auffindbarer Stelle beschrieben, ausgeführt worden ist, während andererseits so dargestellte Azide zu anderen Zwecken häufig, selbst von *Curtius* gewonnen worden sind. Ich möchte aber hier ganz besonders hervorheben, weil auch dieses Moment von Herrn *Lindemann* in seinem Sinne ausgewertet worden ist, dass zwar *Curtius*, der Entdecker³⁾ der Reaktion, seit 1895 mit der theoretischen Möglichkeit dieser direkten Überführung von Säurechlorid in Säureazid bekannt war und besonders durch die Untersuchungen *Schroeter's* und *Forster's* seit 1908 wiederum darauf aufmerksam geworden ist, dass er sogar, wenn auch in anderem Zusammenhange⁴⁾, einige Sulfonsäureazide auf diesem Weg bereitet hat, dass er aber nie diesen Weg gegangen ist, um bei Carbonsäuren eine Abbaureaktion zum Amin auszuführen. Vorgeschlagen hat er es, darauf habe ich ja schon in der vorausgehenden Arbeit hingewiesen⁵⁾; aber die Versuchsteile seiner Arbeiten geben keinen Hinweis auf eine praktische Ausführbarkeit, so dass wir ja eben zu dem Schlusse gedrängt wurden, „dass es, nach unseren eigenen bisherigen Erfahrungen, sehr wohl möglich ist, dass die Experimente nicht wunschgemäss verlaufen sind“. Doch, wie gesagt, nicht dieser eine, selten oder nie zu diesem Zweck ausgeführte Schritt⁶⁾ soll das neue Verfahren charakterisieren, sondern die Kombination desselben mit den andern aufgezählten, abkürzenden, an sich bekannten Reaktionen⁷⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vergl. unsere Literaturangaben, loc. cit., S. 624, 625, 653.

²⁾ Vergl. *J. Houben* in *Houben-Weyl* „Die Methoden der organischen Chemie“, 2. Aufl., Bd. 4, S. 355 (1924); *H. Sichel*, in *Abderhalden's* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden“, Abt. I, Teil II, 2, S. 1273 (1927).

³⁾ Wie schon in unserer ersten Arbeit hervorgehoben und nicht *Forster*, wie meist, so auch neuerdings von *Lindemann*, behauptet wird. Sogar *Spiegel* hat vor *Forster* die Reaktion gekannt, und *Schröter* hat mindestens gleichzeitig mit ihm das Verfahren ausgeübt. Die diesbezügl. Literaturangaben finden sich in unserer Arbeit, loc. cit., S. 624/26.

⁴⁾ Im Zusammenhang mit seinen Arbeiten über „starre“ Azide.

⁵⁾ loc. cit., S. 624/25.

⁶⁾ Auch Herr *Lindemann* (B. 58, 1221 (1925)) machte zuerst den vergeblichen Versuch, das Dinitro-chlor-benzoesäureazid auf dem Umwege über Ester und Hydrazid zu gewinnen, trotzdem es, nach seiner eigenen Ansicht, doch nahezu selbstverständlich gewesen wäre, den direkten Weg über das Säurechlorid einzuschlagen, und zwar offenbar, weil er nirgends eine Arbeit gefunden, welche ihm die Ausführbarkeit des abgekürzten Verfahrens durch das Experiment bestätigte und die Resultate durch Zahlen belegte.

⁷⁾ Die Redaktion erklärt die Diskussion damit für geschlossen.

Über die Oxydation des Kobalt(II)sulfats und Kaliumkobalt(II)oxalats mit Ozon

von Ernst Brunner.

(29. XII. 28.)

1. Die Oxydation des Kobalt(II)sulfats.

Anschliessend an unsere Oxydationen mit gasförmigem Fluor¹⁾ und im Zusammenhang mit Fragen, die den Mechanismus der Oxydation überhaupt betreffen, hat es mich interessiert, ob nicht auch Ozon imstande sei, Kobalt(II)sulfat in Kobalt(III)sulfat überzuführen. Bekanntlich beansprucht diese Reaktion ein Oxydationsmittel von höchster Leistungsfähigkeit, und lange galt es als besonderes Privileg der Anode, dem zweiwertigen Kobaltion in schwefelsaurer Lösung die dritte Ladung aufzwingen zu können.

Nun gibt *F. Foerster*²⁾ an, dass das Oxydationspotential des Ozons notwendigerweise höher sein müsse als + 1,7 Volt, denn es sei möglich mit Hilfe von Ozon Kobalt(II)- zu Kobalt(III)sulfat zu oxydieren, ein Vorgang, der nur dann eintreten kann, wenn das verwendete Oxydationsmittel ein noch höheres Potential als dasjenige des Kobalt(III)sulfats besitzt. *Foerster* macht keine näheren Angaben darüber, ob sich diese Feststellung, Ozon oxydiere Kobalt(II)sulfat, auf eigene Versuche stützt, oder ob sie auf jener von *P. Jannasch* und *W. Gottschalk*³⁾ beschriebenen Beobachtung fusst, dass „Ozon in einer Lösung von Kobalt(II)sulfat während 20 Minuten eine reichliche braune Fällung erzeugt“.

In diesem letzteren Falle müsste bemerkt werden, dass es sich bei dieser braunen Fällung, die ich bei meinen Versuchen auch gelegentlich auftreten sah, nicht um das blaugrüne Kobalt(III)sulfat, sondern nur um ein Oxyd oder Hydroxyd der dreiwertigen Stufe handeln kann. Dieses fällt infolge des Mangels an Säure und infolge von Hydrolyse aus, ist aber durch seine Schwerlöslichkeit vor dem Zerfall geschützt und darum mit viel weniger leistungsfähigen Oxydationsmethoden darstellbar als das leicht lösliche Kobalt(III)sulfat. Weiterhin widerspricht die Angabe *Foerster's* der Feststellung *Erich Müller's*⁴⁾, Kobalt(III)sulfat könne allein durch anodische Oxydation dargestellt werden, eine Feststellung, die freilich durch die neueren Arbeiten mit Fluor ja hinfällig geworden ist⁵⁾. Doch davon abgesehen bleibt der genannte

¹⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, *Soc.* **1928**, 1862 und spätere Abhandlungen in *Helv.*

²⁾ *Elektrochemie wässriger Lösungen*, IV. Aufl., S. 208.

³⁾ *J. pr. Ch.* [2] **73**, 503 (1906); vgl. auch *E. Fonrobert*, *Das Ozon*, Stuttgart 1916, S. 126.

⁴⁾ *Elektrochemisches Praktikum*, 4. Aufl., S. 211.

⁵⁾ Vgl. *F. Fichter* und *H. Wolfmann*, *Helv.* **9**, 1093 (1926).

Widerspruch bestehen, und ich habe deshalb einige Versuche ausgeführt, die zur Klärung der Frage dienen sollten.

Da Kobalt(III)sulfat als äusserst starkes Oxydationsmittel nur in stark saurer Lösung einigermassen beständig sein kann, wurde die Reaktion mit Ozon in Analogie mit den bereits bekannten Versuchen¹⁾ meist in 8-n. Schwefelsäure durchgeführt. Teils wurde diese bei Zimmertemperatur mit Kobalt(II)sulfat gesättigt, teils gelangte eine Lösung, die 24 g des krystallisierten Salzes in 150 cm³ der 8-n. Schwefelsäure enthielt, zur Anwendung. Andere Konzentrationsverhältnisse sind jeweils angegeben. Das Kobalt(II)sulfat selbst habe ich aus Kobaltcarbonat dargestellt und durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt, oder es kam ein analysenreines Präparat von *Kahlbaum* zur Anwendung. Was endlich die Erzeugung des Ozons betrifft, so diente dazu der bekannte Laboratoriumsapparat nach *Jannasch* und *Gottschalk*²⁾ mit acht Röhren, die innen als Elektrolyt zweifach-normale Schwefelsäure enthielten, während der äussere Elektrolyt zum Zwecke einer möglichst ausgiebigen Ozonbildung meist aus einem Eis-Kochsalzkältegemisch bestand. Die Sauerstoffstromstärke betrug 70—90 cm³ per Minute; als maximale Ozonkonzentration wurde eine solche von 11,9 Volumprozent gemessen.

Leitet man nun den ozonisierten Sauerstoff in die schwefelsaure Lösung des Kobalt(II)sulfates, so beobachtet man folgende Erscheinungen.

Die ursprünglich rote Farbe der Lösung schlägt allmählich nach braunrot um, wobei gelegentlich jener braune Niederschlag von amorpher Beschaffenheit auftritt, der aber kurz darauf sich wieder auflöst. Dann wird die Farbe rein braun, grünlich, olivgrün, später rein grün und schliesslich prächtig blaugrün. Der ganze Versuch dauert bei Verwendung von 5 cm³ der Kobalto(II)sulfatlösung ca. 4 Stunden, und die erhaltene blaugrüne Lösung zeigt die Reaktionen des Kobalt(III)sulfats, z. B.

Beim Verdünnen und Erwärmen zerfällt sie unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung des Ausgangsmaterials;

Natronlauge gibt eine schwarze Fällung;

Aus Kaliumjodidlösung wird Jod ausgeschieden;

Alkohol wird augenblicklich oxydiert.

Da während der Oxydation eine nennenswerte Erwärmung der Lösung nicht eintritt, so wurde bei diesen ersten, qualitativen Versuchen auf eine äussere Kühlung der Kobaltsalzlösung verzichtet, was allerdings für die Beständigkeit des Kobalt(III)sulfats nicht von Vorteil ist³⁾.

Die angegebenen Reaktionen lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass eine Oxydation des Kobalt(II)sulfats tatsächlich statt-

¹⁾ Vgl. die Fussnoten 4 und 5 auf Seite 208.

²⁾ J. pr. [2] **73**, 497 (1906).

³⁾ Vgl. betr. Beständigkeit des $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ auch *E. Oberer*, Diss. Zürich (1903).

gefunden hat. Weniger befriedigend verliefen jedoch die Versuche in quantitativer und präparativer Hinsicht. Selbst eine 32-stündige Versuchsdauer lieferte, wenn von 5 cm³ der relativ konzentrierten Lösung (24 g CoSO₄ · 7 H₂O auf 150 cm³ 8-n. H₂SO₄) ausgegangen wurde, nur ein unbedeutendes Resultat. Die Lösung des Kobalt(II)sulfats, die während dieser langen Zeit, allerdings ohne gekühlt zu werden, dem ozonisierten Sauerstoff ausgesetzt war, schied nach Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung einen Krystallbrei aus, der aber nur eine sehr kleine Menge der grünblau gefärbten Krystalle enthielt. Weit aus der grösste Teil der festen Substanz war unverändert gebliebenes oder zurückgebildetes Ausgangsmaterial, was leicht in der Weise konstatiert werden konnte, dass der Krystallbrei auf einen Tonteller ausgegossen wurde. Da auch eine kürzere Versuchsdauer dasselbe Resultat ergibt, folgt daraus, dass, unter den gewählten Bedingungen, eine grössere Menge Kobalt(III)sulfat nicht zu erhalten ist.

Versuche über den Grad der erfolgten Oxydation, sowie solche zur Abscheidung des reinen, festen Kobalt(III)sulfats konnten demnach nur mit weniger Ausgangsmaterial durchgeführt werden, haben aber so ein durchaus brauchbares Resultat ergeben.

Um zu bestimmen, wie weit eine Oxydation des Kobalt(II)sulfats bei der Behandlung mit ozonisiertem Sauerstoff eingetreten ist, habe ich genau gewogene Mengen des krystallisierten Salzes in einem abgemessenen Volumen Schwefelsäure (8-n.) gelöst und nach der Oxydation mit Kaliumjodidlösung versetzt. Da Ozon auf Schwefelsäure nicht einwirkt¹⁾, wenigstens nicht bei den hier verwendeten Konzentrationen, so ist eine Fälschung der Resultate durch Gegenwart höher oxydierter Schwefelsäuren ausgeschlossen. Ausserdem wurde das als Gas gelöste Ozon, das ebenfalls einen zu hohen Oxydationswert vor-täuschen würde, in der Weise entfernt, dass nach erfolgter Oxydation ca. 10 Minuten lang ein Strom reinen Sauerstoffs durch die Lösung geleitet wurde. Über die Versuchsdaten gibt folgende Zusammenstellung Auskunft.

Versuch Nr.	1	2	3
CoSO ₄ · 7 H ₂ O g	0,2593	0,2313	0,2224
H ₂ SO ₄ cm ³ (8-n.)	5	2	2
Dauer	7 St.	3 St.	6,5 St.
Kühlung des Ozonapparates	—	Eis-Kochsalz	Eis-Kochsalz
Kühlung der Lösung	—	· Eis	Eis
cm ³ Thiosulfat			
Titer: 0,8172	4,7	3,7	6,9
Oxydierter Anteil in Proz. der Gesamtmenge	41,75%	36,7%	71,21%

¹⁾ Vgl. *Rius*, *Helv.* **3**, 358 (1920).

Wenn also nur die Versuchsdauer lang genug und die Menge des angewendeten Kobalt(II)sulfats klein bemessen wird, so fällt der grösste Teil des Kobalt(II)sulfats der Oxydation anheim, und es muss möglich sein, das gebildete Kobalt(III)sulfat durch starkes Abkühlen der Lösung in fester Form zu gewinnen. Wie schon bemerkt, können beträchtliche Mengen desselben allerdings nicht erwartet werden, die schwache Ozonkonzentration, mit der wir arbeiten, sowie die grosse Zersetzungsgeschwindigkeit des Kobalt(III)sulfats vereiteln alle dahin gerichteten Anstrengungen.

In kleinem Masstabe gelang jedoch die Abscheidung des krystallisierten Kobalt(III)sulfats sehr wohl und es konnte sogar eine Analyse des Produktes vorgenommen werden. Es wurden dazu 0,2644 g Kobalt(II)sulfat in 2 cm³ 8-n. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung unter Eiskühlung elf Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt, wobei der Ozonapparat während der ganzen Dauer des Versuchs mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt war. Es schieden sich die bekannten, prächtig seidenglänzenden Nadelchen des Kobalt(III)sulfats, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, aus, deren Menge dadurch noch vermehrt wurde, dass die Lösung nach der Oxydation eine halbe Stunde lang in einer Eis-Kochsalzmischung stehen blieb.

Bei der grossen Zersetzlichkeit des Salzes habe ich zum vornherein auf eine ausführliche Analyse verzichtet und nur das Verhältnis zwischen Kobalt und Oxydationswert bestimmt, das hier vor allem charakteristisch ist. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden also auf einem Tonteller so rasch als möglich von der anhängenden Lösung befreit und ungewogen in eine bereitgestellte Lösung von Kaliumjodid geworfen, wo sie eine ihrem Oxydationswert entsprechende Menge von Jod in Freiheit setzten. Dieses wurde mit 0,01-n. Natriumthiosulfat titriert, dessen Titer unmittelbar nach dem Versuch frisch bestimmt wurde. Dieselbe Lösung, deren Oxydationswert gemessen worden war, diente sodann zur Fällung des Kobaltions mit Natronlauge und Brom, und das ausgeschiedene Kobalt(III)hydroxyd wurde nach dem Filtrieren, Waschen und Glühen im Wasserstoffstrom als Metall gewogen, wobei auf Kieselsäure Rücksicht genommen wurde.

Die Subst. verbrauchte 34,1 cm³ 0,01-n. Thiosulfat (Titer 0,7169) und gab 0,0183 g Co

$\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$	Ber. Verhältnis Co : O	2 : 1
Gef. „ „	„ „	2 : 0,875

Angesichts der geringen Menge des Präparates (ca. 0,114 g), seiner Zersetzlichkeit und der mangelhaften Reinigung kann dieser Wert als ausreichend genau bezeichnet werden. Die Analyse beweist, dass wir es tatsächlich mit dem gesuchten Kobalt(III)sulfat zu tun haben, und damit ist zugleich die präparative Darstellungsmöglichkeit des Salzes erwiesen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass das Potential des Ozons¹⁾, wie bereits von *F. Foerster* angegeben worden ist, hoch genug liegt, um die Oxydation des Kobalt(II)sulfats zu Kobalt(III)sulfat zu ermöglichen und dass eine präparative Darstellung, wenn auch nur in kleinem Umfang, mit Hilfe des Ozons durchgeführt werden kann.

¹⁾ Vgl. darüber auch: *L. Gräfenberg*, Z. El. Ch. **8**, 297 (1902); *E. Luther* und *I. K. H. Inglis*, Z. El. Ch. **8**, 645 (1902); *Z. physikal. Ch.* **43**, 203 (1903).

Vergleicht man die hier erzielten Ergebnisse mit den Versuchen, die von *F. Fichter* und *H. Wolfmann* über die Oxydation des Kobalt(II)-sulfats mit Fluor ausgeführt wurden¹⁾, so fällt sofort die viel grössere Reaktionsfähigkeit des Fluors im Vergleich mit dem Ozon ins Auge. Während ich mit Ozon in langer Versuchsdauer nur einige Dezigramme von Kobalt(II)sulfat oxydieren konnte, sind bei Verwendung des Fluors leicht mehrere Gramm des Oxydationsproduktes zu erhalten. Es kann das nur so verstanden werden, dass das Potential des Fluors dasjenige des Ozons um ein Beträchtliches überragt, d. h. ich sehe in diesen Versuchen mit Ozon eine indirekte Bestätigung der Messungen *H. v. Wartenberg's* und *O. Fitzner's*²⁾ und der Berechnungen *W. L. Latimer's*³⁾, auf Grund deren das Potential des Fluors zu + 2,85 Volt angesetzt worden ist.

2. Die Oxydation des Kaliumkobalt(II)oxalates.

Während das Kobalt(II)sulfat sich nur ziemlich schwierig oxydieren lässt, bringt es die stark komplexe Natur der Kobaltoxalat-anionen mit sich, dass das zugehörige Salz des dreiwertigen Kobalts recht beständig ist, und dass die Oxydation des Kaliumkobalt(II)-oxalats glatt verläuft. Das Oxydationspotential des Kaliumkobalt(III)-oxalats⁴⁾ erreicht nur etwa den dritten Teil des Wertes, der dem des einfachen Sulfates zukommt, und es kann daher die Darstellung dieses Komplexsalzes auch durch weniger leistungsfähige Oxydationsmittel erzielt werden⁵⁾. Im Anschluss an die Oxydation des Sulfats wurde daher versucht, diese Reaktion mit ozonisiertem Sauerstoff zu verwirklichen, was glatt gelang.

Wird Kobalt(II)oxalat in der Hitze in Kaliumoxalatlösung gelöst, zur Lösung nach dem Abkühlen ein Überschuss von Kaliumoxalat zugegeben und das Ganze mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt, so tritt nach wenigen Augenblicken die dunkelgrüne Farbe des Kaliumkobalt(III)oxalats auf. Um während der Oxydation das Auftreten alkalischer Reaktion zu verhindern, ist ein Zusatz von Säure (ich wendete Oxalsäure an) notwendig. Dennoch scheidet sich immer eine geringe Menge eines schwarzgrünen Körpers aus, der sich schon durch seine Schwerlöslichkeit von dem Kaliumkobalt(III)oxalat unterscheidet und der als ein basisches Salz angesehen werden muss.

Da die Löslichkeit des Kaliumkobalt(II)oxalats in Wasser gering, ein Arbeiten in der Wärme mit Ozon andererseits aber untunlich ist, so muss eine ziemlich verdünnte Lösung des Salzes zur Anwendung kommen. Ich habe deshalb 5 g Kobalt(II)oxalat in einem gerade ausreichenden Volumen kalt gesättigter Kaliumoxalatlösung in der Siedehitze in Lösung gebracht, dazu die Hälfte des angewendeten Kaliumoxalats zugegeben, das Ganze auf 250 cm³ verdünnt und abkühlen lassen.

¹⁾ L. c. ²⁾ Z. anorg. Ch. **151**, 313 (1926).

³⁾ Am. Soc. **48**, 1234, 2297, 2868 (1926); C. **1926**, II. 353, 2670; **1927** I. 568.

⁴⁾ Siehe *E. Oberer*, Diss. Zürich (1903).

⁵⁾ Vgl. *H. Marshall*, Soc. **59**, 769 (1891); *S. P. L. Sørensen*, Z. anorg. Ch. **11**, 1 (1896); *F. Kehrmann* und *M. Pickersgill*, B. **24**, 2324 (1891).

So bleibt die Lösung klar. Nach Zusatz von etwas Oxalsäure, die während der Oxydation verzehrt und deshalb stets erneuert wurde, leitete ich ohne äussere Kühlung so lange ozonisierten Sauerstoff durch die rote Lösung, bis diese rein dunkelgrün geworden war, und ein Tropfen derselben, auf einem Objektträger verdampft und unter dem Mikroskop betrachtet, zu rein grünen Krystallen erstarrte. Dies dauerte ungefähr 16 Stunden, und es schied danach die Lösung auf Zusatz einer reichlichen Menge von Alkohol das dunkelgrüne Kaliumkobalt(III)oxalat aus. Da diese erste Fällung stets noch mit etwas Kaliumoxalat vermengt war, wurde sie nochmals in Wasser gelöst und die Lösung im Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Auf diese Weise gelang es, das Salz in schön dunkelgrünen Krystallen zu erhalten.

Durch die Analyse wurde der aktive Sauerstoff, das Kobalt, das Kalium und die Oxalsäure bestimmt, und zwar wurde ersterer durch Einwirkung des Salzes auf Kaliumjodidlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure und Titration des ausgeschiedenen Jods gefunden. Das Kobalt wurde durch Glühen des Salzes, Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und erneutes Glühen im Wasserstoffstrom bestimmt, wobei wiederum etwas Kieselsäure zu eliminieren war. Der wässrige Auszug des Glührückstandes wurde mit Salzsäure titriert und ergab so das Kaliumkarbonat bezw. den Wert des Kaliums, während endlich die Oxalsäure durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung ermittelt wurde, nachdem das Kobaltion durch Fällung mit Natronlauge zuvor entfernt worden war.

0,2275 g Subst. verbrauchten 7,4 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titer 0,8172).

0,8439 g Subst. gaben 0,1043 g Co und der wässrige Auszug des Glührückstandes verbrauchte 4,05 cm³ n. HCl (Titer 1,270).

0,6620 g Subst. gaben 0,0827 g Co und verbrauchten 3,05 cm³ n. Säure (Titer 1,270).

0,2496 g Subst. verbrauchten 33,5 cm³ 0,1-n. KMnO₄ (Titer 0,88496).

0,3398 g Subst. verbrauchten 45,0 cm³ 0,1-n. KMnO₄ (Titer 0,88496).

$K_3[Co^{III}(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$	Ber. O 2,24	Co 11,94	K 23,69
	Gef. „ 2,13	„ 12,35; 12,49	„ 23,82; 23,41
		C ₂ O ₄ 53,44%	
		„ 53,46; 52,75%	

Wir haben es somit auch bei unsern Versuchen mit dem schon von andern Autoren dargestellten und beschriebenen Kaliumkomplexsalz des dreiwertigen Kobalts zu tun.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde eine neue Methode zur Darstellung des Kobalt(III)-sulfates mit Hilfe von ozonisiertem Sauerstoff angegeben und damit einige in der Literatur vorkommende Unklarheiten beseitigt.

2. Es wurde eine neue Methode zur Darstellung des Kaliumkobalt(III)oxalates angegeben, die auf der Oxydation des Kaliumkobalt(II)-oxalates mit ozonisiertem Sauerstoff beruht.

3. Die neue Darstellung des Kobalt(III)sulfates ist zwar präparativ von geringer Bedeutung, doch bietet sie erhebliches theoretisches Interesse; im Falle des Kaliumkobalt(III)oxalates ist die Darstellung mit Ozon auch präparativ brauchbar.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

Oxydationen mit Fluor XI¹⁾.
Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Thallium,
Mangan, Kupfer und Blei

von **Fr. Fichter** und **Ernst Brunner**.

(4. I. 29.)

In der VI. Mitteilung über Oxydationen mit Fluor wurde (mit *Herbert Wolfmann*) die Oxydation von Kobalt(II)sulfat zu Kobalt(III)sulfat mit Hilfe von gasförmigem Fluor beschrieben; wir machten dabei aufmerksam auf den grossen Einfluss der Anionen bei der Aufladung von Kationen aus der niedrigeren in die höhere Valenzstufe. In einer kürzlich ausser der Reihe veröffentlichten Mitteilung²⁾ haben wir an Oxydationsversuchen mit Chrom(III)salzen und Mangan(II)salzen zeigen können, dass auch dort die Sulfate in Gegenwart überschüssiger, nicht zu verdünnter Schwefelsäure sich weitaus am leichtesten zu Verbindungen der höheren Valenzstufen wie Chromtrioxyd, Mangan(III)salz, Mangan(IV)salz und Permangansäure oxydieren lassen, und haben daraus den Schluss gezogen, dass das in der VIII. Mitteilung genauer charakterisierte vergängliche Oxydationsmittel aus Schwefelsäure, das der Formel SO_4 oder S_2O_8 entspricht, in diesen Fällen der Träger der Oxydationswirkung sei. Die hier folgenden Versuche mit Thallium(I)sulfat bringen einen weiteren Beitrag zur Stütze dieser Auffassung.

1. Oxydation von Thallium(I)sulfatlösungen mit gasförmigem Fluor.

Die Aufladung von Thallo-ionen zu Thalli-ionen erfordert in Normallösungen ein Potential von + 1,24 Volt³⁾ und bedarf demnach keines besonders wirksamen Oxydationsmittels; sie lässt sich bekanntlich durch gasförmiges Chlor leicht vollziehen und verläuft auch an der Platinanode glatt. Wenn wir diese Oxydation mit Fluor bewerkstelligten, so geschah das nicht in der Absicht, einen Beweis für die besondere Oxydationskraft des Fluors zu erbringen, sondern wir suchten etwas Näheres zu erfahren über den Weg der Oxydation und den Einfluss der Anionen.

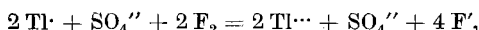
Leitet man Fluorgas durch ein Platinröhrchen in eine wässrige, neutrale, in einem Platintiegel befindliche Lösung von Thallium(I)sulfat, die durch einen mechanisch angetriebenen Platinspatel durchgerührt wird, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von wasser-

¹⁾ I, Helv. **6**, 640 (1923); II, III, IV, V, VI, Helv. **9**, 467, 521, 602, 692, 1093 (1926); VII, VIII, IX, X, Helv. **10**, 549, 553, 559, 566 (1927).

²⁾ *Friedrich Fichter* und *Ernst Brunner*, Soc. **1928**, 1862.

³⁾ *Fr. Auerbach*, Elektromotorische Kräfte, 1915.

haltigem Thallium(III)oxyd. Diese Reaktion lässt sich so auffassen, dass das Fluorgas unter Umwandlung in Fluorion dem Thallo-ion positive Ladungen zuführt und es in Thalli-ion verwandelt



wonach infolge des Mangels an überschüssiger starker Säure Hydrolyse eintritt. Bei der Oxydation mit Chlorgas ist die Gefahr der Hydrolyse wegen des stärkeren Säurecharakters der Salzsäure im Vergleich mit Flusssäure viel geringer.

Doch gelingt es nicht, unter den geschilderten Versuchsbedingungen mit Hilfe von Fluor eine restlose Oxydation zu erzielen. Zur Bestimmung der Oxydationsausbeute wurde die Lösung mit Kaliumhydroxyd völlig ausgefällt, nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbad im Glasfiltertiegel abfiltriert, mit siedendem Wasser gewaschen und im elektrischen Trockenschrank bei 220° getrocknet.

0,5751 g Tl_2SO_4 wurden in 50 cm³ Wasser gelöst (Normalität 0,0456) und während 2½ Stunden mit Fluor¹⁾ behandelt; sie ergaben 0,1384 g Tl_2O_3 , was einer Ausbeute von bloss 26,6% entspricht.

Durch eine besondere Untersuchung wurde der Nachweis erbracht, dass der in der beschriebenen Weise gefällte und getrocknete Niederschlag von Thallium(III)oxyd tatsächlich der richtigen Formel entspricht und nicht etwa ein Gemisch basischer Salze oder dergleichen ist.

Abgewogene Mengen des Oxyds wurden in 4 cm³ 2-n. Schwefelsäure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd gelöst, die Lösung auf ca. 100 cm³ verdünnt und unter Zusatz von 8 cm³ Aceton bei 55° an einer matten Platinanode nach *M. E. Heiberg*²⁾ bei einer Spannung von 2 Volt abgeschieden.

0,2073 g Subst. gaben 0,2076 g Tl_2O_3

0,2121 g Subst. gaben 0,2103 g Tl_2O_3

Tl_2O_3 Gef. 100,14; 99,5%

Die mangelhafte Ausbeute bei der Behandlung einer neutralen Thallium(I)sulfatlösung mit Fluor erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig Wasserstoffperoxyd entsteht, das den Oxydationseffekt zum grossen Teil wieder vernichtet; das Wasserstoffperoxyd kann mit Titan(IV)sulfat oder mit Chromsäure und Äther in der fluorierten Lösung leicht nachgewiesen werden. Die Reduktion von Thallium(III)oxyd durch Wasserstoffperoxyd ist seit *Schönbein* bekannt. Wir haben hier bei der Behandlung von Thallium(I)sulfat mit Fluor ähnliche Verhältnisse, wie sie bei der Reduktion einer Dichromatlösung mit Fluor beobachtet wurden; ebenso trat uns das Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation von Mangan(II)fluorid zu Mangan(III)fluorid hindernd in den Weg³⁾.

¹⁾ Der Fluorerzeuger liefert ziemlich regelmässig einen Fluorstrom, der in drei Minuten 20–30 cm³ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht, oder also in der Stunde 0,76–1,14 g F_2 , in 2½ Stunden 1,9–2,85 g F_2 . Die zur Umwandlung von 1 Gramm äq. Tl (= 204,4 g Tl oder 252,44 g Tl_2SO_4) in $\text{Tl} \cdots$ nötigen 2 Gramm äq. Fluor = 38 g F_2 verlangen für die verwendeten 0,5751 g Tl_2SO_4 die Entwicklung von nur 0,086 g F_2 .

²⁾ Z. anorg. Ch. **35**, 347 (1903).

³⁾ Soc. **1928**, 1864, 1865.

In Schwefelsäure von nicht allzu geringer Konzentration bleibt nun, wie wir das früher ausführlich untersucht haben¹⁾, bei der Behandlung mit Fluor die Bildung von Wasserstoffperoxyd aus. Wir durften somit annehmen, dass bei Gegenwart von freier Schwefelsäure die Oxydation des Thallium(I)sulfats glatter verlaufe, umsomehr, als dann auch die Hydrolyse vermindert wird.

In der Tat gelang es auf diesem Wege, die Oxydation in Lösung fast völlig zu Ende zu führen, wie Tabelle 1 beweist; die Bestimmungen wurden wie im obigen Versuch durchgeführt.

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4
Tl ₂ SO ₄ g	0,6008	0,5398	0,6438	0,5172
H ₂ O cm ³	50	50	50	50
Normalität	0,0476	0,0428	0,051	0,041
Konz. H ₂ SO ₄ cm ³	2	2	2	2
Dauer der Fluor- behandlung	120 Min.	150 Min.	180 Min.	225 Min.
Gef. Tl ₂ O ₃ g	0,4947	0,4827	0,5768	0,4512
Ausbeute in Proz.	91,0	98,83	99,02	96,42

Die Abweichung der Ausbeute von 100% auch bei lange fortgesetzter Fluorierung kommt wohl von der Unbeständigkeit des Thallium(III)sulfats, das freiwillig in Thallium(I,III)sulfat übergeht. In der Tat lässt sich nach der Fällung des Thallium(III)hydroxyds stets im Filtrat etwas Thallium(I)salz durch Kaliumjodid nachweisen.

2. Darstellung von kristallisiertem Thallium(III)sulfat mit Hilfe von Fluor.

Da das Vorhandensein eines Thallium(I)persulfats oder eines Thallium(III)persulfats bei der angewandten Analysenmethode nicht sicher hätte erkannt werden können, so haben wir das entstandene Oxydationsprodukt in kristallisierter Form abgeschieden und analysiert.

Etwa 3 g Thallium(I)sulfat wurden in 50 cm³ 3-n. Schwefelsäure so gut wie möglich gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Eis dem Fluorstrom ausgesetzt. In dem Masse, als die Oxydation fortschreitet, löst sich der nur aufgeschlemmte Anteil des Thallium(I)sulfats völlig auf. Nach Beendigung der Fluorbehandlung wurde vorsichtig auf dem Wasserbad eingeeengt (bei höherer Temperatur tritt Selbstreduktion des Thallium(III)sulfats ein) und die nach dem Erkalten abgeschiedenen weissen Blättchen abgesaugt, mit etwas konz. Schwefelsäure (um Hydrolyse zu vermeiden) gewaschen und durch Abpressen auf dem Tonteller so gut wie möglich getrocknet.

¹⁾ In der IV. und VIII. Mitt.

Die erhaltenen Krystalle, 2,9792 g, wurden in Wasser unter Zugabe von Salpetersäure zur Verhinderung der Hydrolyse gelöst und auf 250 cm³ aufgefüllt; je 100 cm³ wurden analysiert, indem zunächst mit Kalilauge Thallium(III)hydroxyd gefällt, und im Filtrat, nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure zur Vertreibung der Salpetersäure, mit Bariumchlorid die Sulfatanionen bestimmt wurden.

1,1917 g Subst. gaben	0,5778;	0,5790 g Tl ₂ O ₃	und	1,2316;	1,2186 g BaSO ₄
TlH(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	Ber. Tl	43,53		SO ₄ ''	40,92%
	Gef. „	43,39;	43,48	„	42,60; 42,07%

Abgesehen von dem zu hohen, durch die ungenügende Entfernung der Wachsäure veranlassten Sulfatgehalt beweist die Analyse, dass das von *R. J. Meyer* und *E. Goldschmidt*¹⁾ beschriebene saure Thallium(III)sulfat, die sog. Thallischwefelsäure, vorliegt, dass somit die Oxydation mit Fluor das normaler Weise zu erwartende Thallium(III)salz ergeben hat.

3. Oxydation von Thallium(I)nitratlösungen mit Fluor.

Wenn bei der Oxydation nur die Thallium(I)kationen und das Fluor im Spiele wären, so müsste sich eine neutrale oder eine salpetersaure Lösung von Thallium(I)nitrat gleich verhalten wie eine neutrale oder eine schwefelsaure Lösung von Thallium(I)sulfat. Das ist aber nur bis zu einem gewissen Grad der Fall, indem zwei Übelstände auftreten. Erstens stört die Hydrolyse des Thallium(III)nitrats, die sich auch durch Zusatz von freier Salpetersäure nicht verhindern lässt. Dass neben dem Thallium(III)nitrat auch Thallium(III)fluorid auftreten kann, dürfte in dieser Richtung nichts verbessern, denn das Fluorid ist selbst der Hydrolyse stark unterworfen; wir haben allerdings das von *J. Gewecke*²⁾ beschriebene Thallium(III)oxyfluorid TlOF nicht angetroffen.

Viel schlimmer wirkt der zweite Übelstand, das Auftreten[†] von Wasserstoffperoxyd, dessen Bildung durch die Nitratlösung und auch durch die freie Salpetersäure nicht verhindert wird, und das durch seine Reduktionswirkung bei lange fortgesetzten Versuchen den Oxydationseffekt mehr und mehr vernichtet. (Vgl. Vers. 9 der Tab. 2.)

Die Oxydationsversuche wurden folgendermassen durchgeführt: eine abgewogene Menge von Thallium(I)nitrat wird in Wasser gelöst und, unter äusserer Kühlung mit Eis und unter Rühren, mit Fluor im Platintiegel oxydiert. Am Schluss wird die Fällung des Thallium(III)hydroxyds mit Hilfe von Kaliumhydroxyd vervollständigt und die erhaltenen Niederschläge in der oben beschriebenen Art abfiltriert, getrocknet und gewogen.

¹⁾ B. **36**, 239 (1903).

²⁾ A. **366**, 226 (1909).

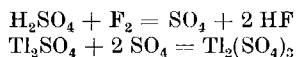
Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	5	6	7	8	9
TlNO ₃ g	2,0105	1,7459	0,4192	0,6094	0,6391
H ₂ O cm ³	50	50	50	50	50
Normalität	0,151	0,131	0,0315	0,0458	0,048
Konz. HNO ₃ cm ³	—	2	—	—	—
Dauer der Fluor- behandlung	90 Min.	90 Min.	120 Min.	150 Min.	240 Min.
Gef. Tl ₂ O ₃ g	1,1386	0,9104	0,3448	0,4387	0,3060
Ausbeute in Proz.	66,06	60,88	95,95	83,99	55,86

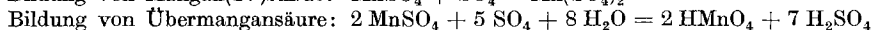
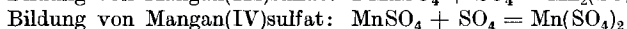
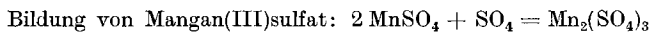
4. Theoretisches über die Oxydation der Thalliums Salze mit Fluor.

Wir stellten im 1. Abschnitt eine Gleichung über die Umwandlung von Thallo-ion in Thalli-ion mit Fluor auf, die den Vorgang als Ionenumladung wiedergibt. Die im Verlauf des Versuchs bei nicht sauren Lösungen oder bei Verwendung von Thallium(I)nitrat eintretenden Verwicklungen durch die Hydrolyse des Thallium(III)salzes und durch die nebenher verlaufende Bildung von Wasserstoffperoxyd infolge der Einwirkung von Fluor auf Wasser oder auf Salpetersäure und die Reduktionswirkung des Wasserstoffperoxyds auf das entstandene Thallium(III)salz sind von dieser Grundreaktion der Oxydation unabhängig; sie treten nachträglich dazu, ohne mit dem Wesen des eigentlichen Oxydationsvorgangs verknüpft zu sein.

Wir neigen aber zu der Ansicht, dass der Oxydationsvorgang bei den Sulfaten in schwefelsaurer Lösung besser durch Gleichungen wiedergegeben wird, bei denen das Schwefeltetroxyd SO₄ oder S₂O₈ als Oxydationsmittel auftritt:



Auf diese Weise erklärt sich der besonders glatte Verlauf der Versuche bei den Sulfaten am durchsichtigsten, während bei blosser Ionenumladung die Anionen ganz gleichgültig sein müssten. Die kürzlich beschriebenen Oxydationen von Mangan(II)salzen lassen sich ganz analog formulieren:



ebenso die Bildung von Chromtrioxyd:



Die Erkenntnis der besonderen Rolle der Schwefelsäure und der Sulfate auferlegt uns die Aufgabe, andere Säuren zu suchen, die von Fluor nicht angegriffen werden, und die keine labilen, als Sauerstoffüberträger wirkenden Peroxyde oder Persäuren geben; erst mit solchen wäre eine einfache Umladung der Ionen denkbar. Flussäure und die

Fluoride des Kobalts und des Mangans genügen diesen Bedingungen; der Oxydationserfolg ist aber bei ihnen durch das leidige Wasserstoffperoxyd gehemmt. Von wichtigen Sauerstoffsäuren (ausser der Schwefelsäure) werden wir ein Beispiel im nächsten Abschnitt besprechen; weitere Mitteilungen werden folgen.

5. Oxydation von Mangan(II)phosphatlösung mit Fluor.

In der kurzen letzten Mitteilung¹⁾ wurde die Tatsache angeführt, dass Mangan(II)phosphat durch Fluor bei Gegenwart von Phosphorsäure zu Mangan(III)phosphat oxydiert wird, doch wurden keine experimentellen Einzelheiten gebracht. Das soll hier nachgeholt werden.

In reine starke Orthophosphorsäurelösung wurde Mangancarbonat eingetragen so lange es sich glatt lösen wollte.

Je 1 cm³ dieser Lösung gab, nach Abscheidung der H₃PO₄ als Ammoniumphosphormolybdat, 0,2448, 0,2410, 0,2492 g Mg₂P₂O₇, im Mittel entspr. 0,2091 g PO₄''' und 0,0622, 0,0625 g Mn₂O₄, im Mittel entspr. 0,0448 g Mn^{··}.

Die Lösung ist somit 2,2-molar in Bezug auf PO₄''' und 0,816-molar in Bezug auf Mn^{··}; sie enthält 2,69 Mol PO₄''' auf 1 Mn^{··}, und demnach einen grösseren Säureüberschuss als selbst ein saures Orthophosphat wie Mn(H₂PO₄)₂. Der Säureüberschuss ist notwendig, um das Phosphat in Lösung zu erhalten, sonst fällt Dimangan(II)orthophosphat MnHPO₄ aus.

10 cm³ dieser Lösung wurden im Platintiegel unter äusserer Kühlung mit Eis fluoriert, wobei sie sich tief amethystrot färbt. Beim Stehen wird sie braun und undurchsichtig, und über Nacht erfolgt die Ausscheidung eines Niederschlags von wasserhaltigem Mangandioxyd. Der Oxydationsgrad wurde durch Destillieren von Niederschlag samt Lösung mit Salzsäure in Kaliumjodidlösung und Titration mit Thiosulfat bestimmt.

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	33	34	35	36	37
Dauer der Fluorbehandlung	75 Min.	150 Min.	120 Min.	180 Min.	120 Min.
0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	41,29	47,33	53,97	38,86	46,29
Ausbeute an Mn ^{··} in %	50,6	58,0	65,6	47,6	56,7

Auch in diesem Fall trägt die Bildung von Wasserstoffperoxyd die Schuld, dass das Ergebnis der Oxydation durch Fluor bei längerer Versuchsdauer teilweise wieder zunichte gemacht wird, so dass im besten Versuch nur zwei Drittel des möglichen Mangan(III)phosphats entstanden waren.

Wir stellten eine Gegenprobe an, indem wir aus manganiger Säure und konz. Phosphorsäure eine in der Hitze fast rein blaue, in der Kälte amethystrote Mangan(III)phosphatlösung bereiteten, die beim Einleiten von Fluor in einer bis anderthalb Stunden völlig entfärbt wurde.

¹⁾ Soc. 1928, 1862.

Trotz des quantitativ unbefriedigenden Ergebnisses der Fluorierung erscheint uns das Verhalten der phosphorsauren Lösung des Mangan(II)phosphats besonders bedeutsam in Beziehung auf die Frage, welche Rolle dem Anion bei derartigen Reaktionen zukommt. Denn wir wissen, dass Fluor mit Phosphorsäure Phosphormonopersäure bildet (vgl. IX. Mitt.) und dass die Oxydation von Mangan(II)salzen zum amethystroten Mangan(III)phosphat eine besonders typische Reaktion dieser Säure vorstellt; ebenso wissen wir, dass Phosphormonopersäure durch Hydrolyse Wasserstoffperoxyd liefert. Es liegt also hier ein Oxydationsbeispiel vor, bei dem klar die Rolle des Anions oder der dem Anion entsprechenden Säure als Sauerstoffüberträger und als Erzeuger des zerstörend wirkenden Wasserstoffperoxyds zu Tage tritt.

6. *Einwirkung von Fluor auf Kupfersalze und auf Bleisalze.*

a) Es sind zwei sauerstoffreichere Kupferoxyde bekannt, das schwarze Kupferperoxyd $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das *L. Moser*¹⁾ durch Behandlung einer Kupfer(II)hydroxydsuspension mit konz. Wasserstoffperoxyd gewann, und das gelbe, in alkalischer Lösung mit Chlor oder durch anodische Oxydation erhaltene Oxyd, dessen Formel *Erich Müller*²⁾ zu Cu_2O_3 bestimmt hat. Wir durften erwarten, dieses gelbe Oxyd, in welchem das Kupfer dreiwertig auftritt, mit Fluor darstellen zu können, während allerdings das echte Peroxyd kaum auf diese Weise zu gewinnen wäre.

Indess, alle Versuche, mit Fluor z. B. eine blaue Lösung von Kupfer(II)hydroxyd in starker Natronlauge (14-n.) zu dem gelben Oxyd zu oxydieren, schlugen fehl; es trat nur eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung ein. Auch die Verwendung des Kunstgriffs von *Kužma*³⁾ und *M. Vrtiš*⁴⁾, die Oxydation bei Gegenwart von Tellursäure vorzunehmen, führte nicht zum Ziel. Wurde eine fertige, nach *Vrtiš* hergestellte rote Lösung auch nur einen Augenblick dem Fluorstrom ausgesetzt, so entfärbte sie sich, sei es, dass das entstehende Wasserstoffperoxyd schon in Spuren die Reduktion des Kupfer(III)oxyds veranlasste, sei es, dass die an der Eintrittsstelle des Fluors unvermeidliche saure Reaktion diese Wirkung ausübte.

b) Aus einem ganz anderen Grund wollte es nicht gelingen, Blei(II)salze mit Fluor in neutraler oder saurer Lösung zu oxydieren, nämlich wegen des Ausfallens von Blei(II)fluorid, das in reinem Wasser schwer löslich (nach *F. Kohlrausch*⁵⁾ 641 mg im Liter bei 18°) und nach *F. Fischer* und *K. Thiele*⁶⁾ in Flussäure unlöslich ist. Der Fluorgasstrom, der mit dem Wasser sofort Flussäure bildet und zudem noch fertige Flussäure aus dem Fluorerzeuger mitbringt, gibt darum in Bleinitratlösung

¹⁾ Z. anorg. Ch. **54**, 121 (1907).

²⁾ *Erich Müller* und *F. Spitzer*, Z. El. Ch. **13**, 35 (1907); *Erich Müller*, Z. anorg. Ch. **54**, 417 (1907).

³⁾ Rospr. č. ak. Ař. [2] **14**, 11.

⁵⁾ Z. physikal. Ch. **64**, 168 (1908).

⁴⁾ R. **44**, 425 (1925).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. **67**, 312 (1910).

einfach einen dicken Niederschlag von weissem Blei(II)fluorid, das sich nicht mehr verändert; es färbt sich weder gelb (Blei(IV)fluorid) noch braun (Bleidioxyd). Ebensovienig liess sich eine Aufschlemmung von Blei(II)fluorid in 60-proz. Flussäure mit Fluor zur Plumbifluorwasserstoffsäure oxydieren. Aus einer Lösung des leicht löslichen Bleisalzes der Borfluorwasserstoffsäure wurde durch Fluorgas ebenfalls nur weisses Blei(II)fluorid gefällt. Selbst eine Lösung von Blei(II)sulfat in Schwefelsäuremonohydrat gab mit Fluor langsam einen Blei(II)fluoridniederschlag, aber keine Anzeichen von Oxydation¹⁾. Nur wenn man alkalische Plumbitlösungen mit Fluor behandelt, bekommt man augenblicklich braunes Bleidioxyd. Doch gelingt diese Oxydation ja auch mit Chlorgas, so dass hier die besondere Leistungsfähigkeit des Fluors als Oxydationsmittel nicht zur Geltung kommt.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Dezember 1928.

¹⁾ Es entspricht darum nicht ganz den Tatsachen, wenn *Wilder D. Bancroft* in seinem interessanten Aufsatz „Twenty-five years of theoretical Electrochemistry“, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **51**, 39 (1927) sagt: „Still more unexpected is the behaviour of fluorine, which gives . . . lead peroxide with acidified lead nitrate“. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung hat Prof. *Bancroft* in alkalischer Lösung Bleidioxyd erhalten, genau wie wir, aber nicht in saurer.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie, von *Heinrich Biltz*, 15. bis 17. Auflage, Berlin und Leipzig 1928, Walter de Gruyter & Co., Geb. Mk. 4.80.

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen, von *Heinrich Biltz*, 11. und 12. Auflage, Berlin und Leipzig 1928, Walter de Gruyter & Co., Geb. Mk. 3.50.

Quantentheorie und Chemie, herausgegeben von Priv.-doz. Dr. *H. Falkenhagen*, S. Hirzel, Leipzig 1928, Kart. Mk. 10.—.

Schmelzpunktabelle der organischen Verbindungen, ein Hilfsbuch für Pharmazeuten, Chemiker und Biologen, von Prof. Dr. *Asahina*, Prof. Dr. *Nakao*, Dr. *Tsukamoto*, *Nakahashi*, Verlag von Nankodo, Hongo-Ku, Tokyo und Kyoto, 1928, Geb. § 5.—.

Erratum.

Helv. **11**, 1042 (1928), Abhandlung *H. E. Fierz-David* und *G. Jaccard*, Zeile 2 von unten, lies Smp. 305⁰ statt Smp. 173—175⁰.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1928.

Octobre.

266. *Berthoud (A.) et Berger (W. E.)*. Cinétique de l'action de l'iode sur le nitrite de potassium dans l'obscurité et à la lumière. Neuchâtel. Lab. de ch. physique de l'Univ. — J. chim. phys. **25**, 542.
267. *Berthoud (A.) et Berger (W. E.)*. Induction par le thiosulfate de sodium de l'oxydation du nitrite de potassium par l'iode. Neuchâtel. Lab. de ch. physique de l'Univ. — J. chim. phys. **25**, 562.
268. *Berthoud (A.) et Berger (W. E.)*. Action de l'iode sur l'acide phosphoreux et le phosphite de sodium. Neuchâtel. Lab. de ch. physique de l'Univ. — J. chim. phys. **25**, 568.
269. *Briner (E.) et Agathon (O.)*. Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac. Le système phénol-ammoniac. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 922.
270. *Briner (E.) et Morf (A.)*. Ammoniacations des naphthols, des diphénoles, des acides oxybenzoïques, des oxy-anthraquinones, des dioxy-anthraquinones et de l'ortho-nitrophénol; chaleurs d'ammoniacation. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 926.
271. *Brunner (Max)*. Über die Oxydation von n-Hexan. Zürich. Lab. für physikal. Ch., Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 881.
272. *Dinner (Hans)*. Über den Einfluss von Sulfogruppen sowie anderer Substituenten auf die Farbe von Trisazofarbstoffen. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. angew. Ch. **41**, 1078.
273. *Emde (Hermann)*. Feinzerstäuber für Flüssigkeiten. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 128.
274. *Ephraïm (Fritz) und Ritter (Wilfried)*. Über die Einwirkung von Ammoniak auf Alkali-chromichloride und über Chromiäke, die mehr als sechs Molekeln Ammoniak enthalten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **11**, 848.
275. *Ephraïm (Fritz) und Schärer (August)*. Über Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen an Schwermetallsalze. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **61**, 2161.
276. *Ferrero (P.) et Caflisch (C.)*. Recherches sur l' α -chloronaphtalène. Étude de la nitration. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 795.
277. *Ferrero (P.) et Fehlmann (M.)*. Recherches sur la chlorodécaline. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 763.
278. *Fierz-David (Hans Eduard) und Ziegler (Edwin)*. Über Azofarbstoffe aus Acetessigsäure-aniliden. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 776.
279. *Gassmann (Th.)*. Die Beziehungen des Phosphors zum Nucleinstoffwechsel und zur Entstehung der Krebs- und Gichtkrankheit. (Bern) Vevey-Corseaux.
280. *Gattiker (Max)*. Beiträge zur Kenntnis des Silika-Gels. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).

281. *Karrer (P.) und Helfenstein (A.)*. Zur Frage der Existenz optisch aktiver Carboniumsalze. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 842.
282. *Karrer (P.) und Lichtenstein (N.)*. Über die Konstitution des Cotoins und Isocotoins. Zürich. Chem. Inst. der Univ.—Helv. **11**, 789.
283. *Karrer (P.) und Schwarz (Kurt)*. Der gelbe Farbstoff der roten Rose. Über die organischen Säuren einiger Blüten. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 916.
284. *Karrer (P.) und Widmer (Rose)*. Über Lycopin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 751.
285. *Karrer (P.) und Widmer (Rose)*. Über die Konstitution des Monardaeins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 837.
286. *Kartaschoff (V.) et Farine (G.)*. Complément à l'étude du phénomène de teinture de la soie à l'acétate. Bâle. Inst. de ch. phys. — Helv. **11**, 813.
287. *Kondo (Kaoru)*. Zur Konstitution des Delphinins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 919.
288. *Laar (J. J. van)*. Über den Zusammenhang zwischen der Abweichung der Dampfdruckkurve von binären Gemischen normaler Stoffe von der geraden Linie, und der Mischungswärme in der flüssigen Phase. Tavel sur Clarens. — Z. physikal. Ch., Abt. A. **137**, 421.
289. *Leu (Chs.)*. Elimination et dosage de l'azote dans l'argon. Lausanne. Lab. de ch. minérale de l'Univ. — Helv. **11**, 761.
290. *Michel (Ida)*. Untersuchungen über das Ammoniacum unter besonderer Berücksichtigung des Ammoresinols. Diss. Basel (Prof. Casparis).
291. *Nussberger (G.)*. Die Mineralquelle in der Tinzner Ochsenalp. Chur. — Jahresbericht der naturf. Ges. Graubündens **66**, 47.
292. *Nussberger (G.)*. Zur Kenntnis der Entstehung von Säuerlingen im Bündner Schiefergebiet. Chur. — Jahresbericht der naturf. Ges. Graubündens **66**, 55.
293. *Pfau (Alexander St.)*. Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile. Die Konstitution der Barbatinsäure. Genf-Vernier. Lab. der Firma L. Givaudan & Cie. — Helv. **11**, 864.
294. *Pfau (Alexander St.)*. Über die reduktive Aufspaltung des Di-eugenol-äthylenäthers. Genf-Vernier. Lab. der Firma L. Givaudan & Cie. — Helv. **11**, 877.
295. *Pictet (A.) et Vogel (H.)*. Sur la synthèse du sucre du lait. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Le Lait, **8**, 684.
296. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Sur le saccharose B. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 901.
297. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Sur les saccharoses C et D. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 905.
298. *Rupe (H.), Wirz (A.) und Lotter (P.)*. Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. Darstellung zweier Dimethyl-hexylen-aldehyde. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **11**, 965.
299. *Savard (J.)*. Sur les courbes d'absorption ultra-violette de l'isoeugénol et de l'eugénol. Zurich. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Bl. [4] **43**, 1072.
300. *Schuster (Hans)*. Elektrometrische Oxydations-Studien über Sulfosäuren von Küpenfarbstoffen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
301. *Vaymatchar (Jean)*. Nouvelles synthèses de colorants carbaziniques. Thèse. Lausanne (Prof. Goldstein).
302. *Vogel (Hans) et Debowska-Kurnicka (Halina)*. Sur quelques nouveaux sucres du type du tréhalose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 910.
303. *Vogel (Hans) et Pictet (Amé)*. Synthèse du raffinose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 898.
304. *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Rotationsdispersion von Zuckern. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch., Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 786.

305. *Warnéry (Alfred)*. Nouvelles synthèses de colorants azoxiniques. Thèse. Lausanne (Prof. Goldstein).
306. *Waser (E.)* und *Gratsos (A.)*. Über die Hydrierung des Imidazol-Ringes. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **11**, 944.
307. *Ziegler (Edwin)*. Die Reduktionsprodukte der Azofarbstoffe aus Acetessiganiliden. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).

Novembre.

308. *Albrecht (Otto)*. Über optisch aktive, zweikernige aromatische Verbindungen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
309. *Baur (Emil)*. Über einseitige und nichteinseitige Gleichgewichtseinstellung in der Literatur. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. Abt. A. **137**, 63.
310. *Beck (Gottfried)*. Zur Technik der Spektrographie bei Temperaturen der flüssigen Luft. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. der Univ. — Z. gerichtl. Med. **12**, 1.
311. *Collaud (Charles)*. Recherches dans le groupe de la fluorindine et de la triphènedioxazine. Lausanne (Prof. Kehrman).
312. *Fierz-David (H. E.)*. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Band **15**. (Berlin) Zürich.
313. *Gessner (Hermann)*. Das Abbinden des Zementes. Zürich. Eidg. Materialprüfungsanstalt. — Koll. Z. **46**, 207.
314. *Golaz (H.)*. Nouvelle méthode d'extraction de l'ergot de seigle. Lausanne. Lab. galénique de l'École de pharm. — Pharm. Acta Helv. **3**, 135.
315. *Kopp (Walter)*. Derivate des C-Dimethyl- und C-Diäthyl-carbazins. Diss. Lausanne (Prof. Goldstein).
316. *Kuhn (Richard)* und *Albrecht (Otto)*. Über Ringneigung beim α -Dinaphthyl. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **465**, 282.
317. *Kuhn (Richard)* und *Levy (Ernst)*. Über den sog. Fluoren-oxalester. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — B. **61**, 2240.
318. *Tschirch (A.)* und *Flück (H.)*. Über die oxydierenden Fermente von Gummi arabicum. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **3**, 140.
319. *Zollikofer (H.)*. Fortschritte in der Wassergasfabrikation. Zürich. — Monats-Bull. Schweiz. Gas- und Wasserfachm. **8**, 246.

A. P.

Über die Konstitution der Borwasserstoffe

(Bemerkung zu der Arbeit von *Fritz Ephraim*).

von *Egon Wiberg*.

(16. I. 29.)

Im Band II, S. 1094 ff. dieser Zeitschrift veröffentlicht *F. Ephraim* eine Formel für das Diboran. Dieser Formel liegt die von mir zur Lösung des Borwasserstoffproblems vorgeschlagene Hypothese der Mehratombindung zugrunde, welche besagt, dass ein Elektronenpaar auch mehr als zwei Atomen gleichzeitig angehören kann¹⁾. In der von mir gewählten *Knorr*'schen Schreibweise haben unsere Diboranformeln folgendes Aussehen:

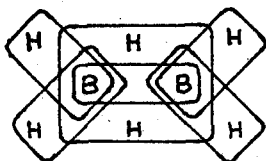


Fig. 1.

Formel von *Wiberg*

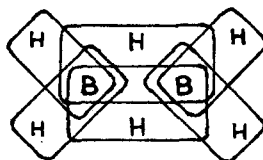


Fig. 2.

Formel von *Ephraim*

In der von *Ephraim* gewählten *Lewis*'schen Schreibweise werden sie durch folgende Bilder wiedergegeben:

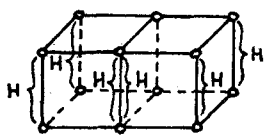


Fig. 3.

Formel von *Wiberg*

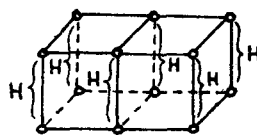


Fig. 4.

Formel von *Ephraim*

Beide Formeln nehmen also an, dass die zwei Protonen, welche nach Anlagerung von vier Protonen an die vier freien Elektronenpaare der aus dem *Grimm*'schen Hydridverschiebungssatz hervorgehenden B_2 -Elektronenhülle verbleiben, zur Bindung ein Elektronenpaar benutzen, welches bereits zur Bindung zweier Boratome dient. Der Unterschied ist dabei der, dass nach meiner Formel beide Protonen ein- und dasselbe Elektronenpaar wählen, während nach der *Ephraim*'schen Formulierung, die übrigens bereits von *M. v. Stackelberg*²⁾ und in gewissem Sinne auch schon von *A. F. Core*³⁾ vorgeschlagen worden ist, jedes von ihnen gesondert ein solches Elektronenpaar beansprucht.

¹⁾ Z. anorg. Chem. **173**, 199 (1928). Vergl. auch die Kritik von *E. Müller*, Z. anorg. Chem. **176**, 205 (1928), sowie meine gleichzeitig mit vorliegender Bemerkung in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie erscheinende Erwiderung.

²⁾ Z. El. Ch. **34**, 443 (1928).

³⁾ J. Soc. chem. Ind. **46**, 642 (1927). *Core* schreibt zwar: „Each of the inner hydrogen atoms shares one electron with one boron atom and one with the other boron atom“; aber die Bemerkung: „Both electrons of either of these hydrogen atoms are under the attractive influence of both boron nuclei“ zeigt, dass er der *Ephraim*'schen Auffassung sehr nahe steht.

Vergleicht man die beiden Formeln miteinander, so lässt sich nicht leugnen, dass die zweite, von *Ephraim* vorgeschlagene, die zunächst sympathischere, weil etwas symmetrischere ist. Auch ich schwankte, als ich mich mit dem Borwasserstoffproblem zu beschäftigen begann, ob nicht dieser symmetrischeren Form der Vorzug zu geben sei. Die Antwort auf diese Frage ergab sich schliesslich aus einer Betrachtung des chemischen Verhaltens des Pentaborans B_5H_9 zugunsten der weniger symmetrischen Formel.

Die Elektronenhülle des Pentaborans hat nach der Oktettlehre folgendes Aussehen:

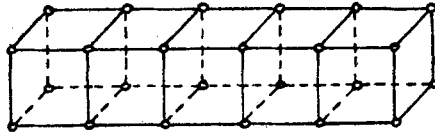


Fig. 5.

Hier können sich wie beim Diboran vier Protonen an die vorhandenen vier freien Elektronenpaare anlagern. Die übrigen fünf müssen wieder wie dort zur Bindung Elektronenpaare in Anspruch nehmen, die bereits zur Bindung zweier Boratome dienen. Berücksichtigen wir dabei, dass Pentaboran B_5H_9 aus Dihydro-tetraboran B_4H_{10} entsteht, welches seinerseits aus Diboran B_2H_6 aufgebaut werden kann, dass also Pentaboran zweimal die Konfiguration des Diborans aufweisen wird, so ergibt sich bei Anwendung des von *Ephraim* gewählten Bindungsprinzips folgende Pentaboran-Formel:

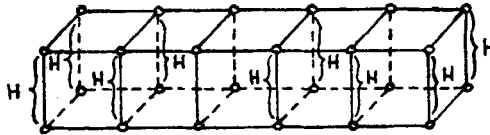


Fig. 6.

Danach sollte das Pentaboran 5 Ammoniakmoleküln addieren, da es fünf von den Wasserstoffatomen enthält, die nach der entsprechenden Diboranformel leicht an Ammoniak abgegeben werden, also für die Ammoniakaddition verantwortlich zu machen sind.

Nimmt man aber gemäss der von mir gewählten Diboranformel an, dass die gesondert gebundenen Protonen sich zu Paaren an ein Elektronenpaar anlagern¹⁾, so erhalten wir die Formel:

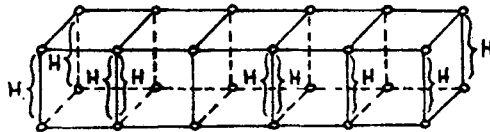


Fig. 7.

nach der das Pentaboran nur vier Ammoniakmoleküln anzulagern imstande sein sollte, da sie nur vier von den Wasserstoffatomen enthält, die nach der entsprechenden Diboranformel für die Ammoniakaddition verantwortlich zu machen sind. Eins von den fünf Protonen muss ja ohne Partner bleiben.

¹⁾ Dass also die Protonen hier dieselbe Neigung zur paarweisen Anordnung aufweisen, wie wir sie schon lange den Elektronen zuschreiben.

Das Experiment zeigt, dass Pentaboran vier Ammoniakmolekeln addieren kann, entscheidet also zugunsten der paarweisen Anordnung der Protonen, die vielleicht deshalb bevorzugter ist, weil letztere dabei ein Elektronenpaar zur Bindung benutzen, welches nicht unmittelbar bereits zur Bindung zweier anderer Atome dient, indem ja die Bindung der beiden Boratome aneinander schon durch das andere Elektronenpaar bewirkt wird.

Die von *Ephraim* für das Pentaboran vorgeschlagene Formel, die sich von der obigen nach seinen Prinzipien abgeleiteten in der Stellung der Protonen unterscheidet, ist ganz unwahrscheinlich. Einmal wird sie dem nahen Zusammenhang zwischen Diboran und Pentaboran nicht gerecht; dann verlangt sie die Addition entweder von 2 oder von 5 oder von 7, nicht aber von 4 Ammoniakmolekeln; schliesslich fordert sie eine höchst seltsame Bindung der Wasserstoffatome: Zwei Wasserstoffatome haben ihre beiden Elektronen mit je einem Boratom gemeinsam; zwei andere besitzen je ein Elektron, das gleichzeitig noch je einem Boratom angehört, sowie ein zweites, das gleichzeitig zwei Boratomen gemeinsam ist; die restlichen fünf Wasserstoffatome schliesslich teilen je ein Elektron mit einem ersten und einem zweiten Boratom, das andere mit diesem zweiten und einem dritten Boratom.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau III.

Der Abbau der gesättigten Fettsäuren und der Benzoessäure

von C. Naegeli, Lydia Grüntuch und P. Lendorff.

(6. II. 29.)

Vor kurzem hat der eine von uns¹⁾ an Hand der Literatur diejenigen Methoden zusammengestellt, welche für den Abbau hochmolekularer ungesättigter Säuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminen in Betracht kommen, und er hat mit Herrn *Stefanovitsch* am Beispiel der Chaulmoograsäure gezeigt, dass der gewöhnliche *Curtius*-sche Abbau zwar zum gewünschten Ziele führt, wegen der vielen Zwischenprodukte aber langwierig ist, verlustreich verläuft und sich daher für präparative Zwecke nicht eignet. Da auch der von *Weerman*²⁾ für den Abbau ungesättigter Säuren modifizierte *Hofmann*'sche Abbau wenigstens vorläufig zu keinem greifbaren Resultat geführt hat und die Abbauwege über die Hydroxamsäure und über das Silbersalz der Chaulmoograsäure (zum Homohydnocarpyl-alkohol) zunächst an einfacheren und leichter zugänglichen Säuren untersucht werden sollen, hatten wir uns damals entschlossen, zunächst einige der Schwierigkeiten des *Curtius*'schen Abbaus einfach dadurch zu umgehen und die Methode dadurch zu vereinfachen, dass wir das Chlorid der Säure in ätherischer Lösung mit Natriumazid in das Azid überführten, die unfiltrirte Azidlösung (welche sicher neben dem Azid schon be-

¹⁾ C. Naegeli und G. Stefanovitsch, Helv. 11, 609 (1928).

²⁾ R. A. Weerman, A. 401, 1 (1913).

trächtliche Mengen des Isocyanats enthielt) mit Alkohol oder mit Wasser zum Urethan bezw. zum Harnstoff verarbeiteten, um diese schliesslich durch Hydrolyse ins Amin zu verwandeln. Damit wollten wir wenigstens die Isolierung von Ester, Hydrazid und Azid umgehen, den Weg etwas kürzen und so einen Teil der Verlustquellen beseitigen. Die Versuche waren tatsächlich von Erfolg begleitet; denn sowohl Urethan wie Harnstoff liessen sich mit sehr guter Ausbeute (80—90% bezw. 93—97%, auf die Ausgangssäure bezogen) gewinnen, während der gewöhnliche *Curtius'sche* Abbau nur ca. 40% dieser Körper lieferte, was wohl hauptsächlich der verlustreichen Überführung des Hydrazids in das Azid zugeschrieben werden muss.

Wir haben aber schon damals darauf hingewiesen, und Vorversuche der auf breiter Basis angelegten Untersuchungen hatten die Richtigkeit der Vermutung bestätigt, dass der Weg sich offenbar noch weiterhin, und zwar wohl allgemein, dadurch abkürzen lasse, dass man auch auf die Isolierung von Urethan und Harnstoff verzichtet (welche Körper, weil neu, uns damals noch interessierten) und direkt, in einer Operation, zu dem Amin gelangen müsse, wenn man das durch Verkochen der Azidlösung in Äther, Isoamyläther, Benzol, Toluol oder Xylol erhältliche Isocyanat mit Salzsäure oder Eisessig in das Chlorhydrat bezw. in das acetylierte Amin überführe, oder aber, wenn man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das Isocyanat mit Alkali, Calciumhydroxyd oder konz. Salzsäure in das freie Amin oder in sein Chlorhydrat verwandle, oder schliesslich, wenn man die Lösung des Isocyanats direkt mit alkoholischem Kali oder über gelöschtem Kalk eindampfe und das freie Amin destilliere oder mit Wasserdampf übertreibe. So ausgeführt, auf dem Wege dieser natürlich noch nicht alle Möglichkeiten erschöpfenden Varianten, würde dann der *Curtius'sche* Abbau der *Hofmann'schen* Methode an Kürze und Einfachheit bald nicht mehr nachstehen. Es wurde auch bemerkt, und im besonderen für die Überführung des Säurechlorids in das Azid mit Hilfe von Natriumazid durch Daten belegt, dass die einzelnen Schritte der oben skizzierten Wege zwar alle wohl bekannt seien, dass sie aber, wie ein eingehendes Studium der Literatur zeigte, als Ganzes nie für die Zwecke eines vollständigen *Curtius'schen* Abbaus gedient haben oder auch nur vorgeschlagen worden sind.

Diesen erheblich gekürzten Weg gangbar zu machen, ist nun der Zweck der vorliegenden und später erscheinender Arbeiten. Sie sollen einen vereinfachten, präparativ möglichst umfassend gangbaren *Curtius'schen* Abbau ausarbeiten, der die gewöhnliche *Curtius'sche* Methode überall dort ersetzen soll, wo die Säurechloride leicht zugänglich sind und wo die Isolierung der Zwischenprodukte nicht interessiert, und der besonders auch dort Verwendung finden soll, wo der *Hofmann'sche* Abbau oder seine Modifikationen aus irgend welchen Gründen versagen. Wir hoffen, dadurch nicht nur jenen Forschern einen Dienst zu erweisen,

welche den Abbau von Carbonsäuren zum Zwecke von Konstitutionsermittlungen verwenden, sondern wir erwarten auch, dass dieser abgekürzte Weg in vielen Fällen die präparative Gewinnung von Aminen bedeutend erleichtere.

Dass dieser modifizierte *Curtius*'sche Abbau auch Probleme zu lösen vermag, welche der *Curtius*'schen Methode bisher überhaupt nicht zugänglich waren, wurde schon in der ersten Arbeit erwähnt und soll in späteren Veröffentlichungen an einzelnen Beispielen näher ausgeführt werden.

Die erste Reaktionsstufe schon beim Azid durch dessen Isolierung abzubrechen, wie das *Lindemann*¹⁾ bei einigen von ihm untersuchten Beispielen aus der aromatischen Reihe getan hat, kommt für eine Verallgemeinerung aus verschiedenen Gründen nicht in Frage. Einmal wäre im besonderen Fall des Abbaus von Fettsäuren oder fettaromatischen Säuren an eine solche Isolierung der Azide aus bekannten Gründen überhaupt nicht zu denken gewesen, und dann würde in jenen Ausnahmefällen, in welchen sie gefahrlos und verlustlos bewerkstelligt werden kann, hierdurch nur die Zahl der Abbaustufen wieder überflüssigerweise vermehrt. Gerade die direkte, störungsfreie Überführung des Azids gleichsam im Entstehungszustande in das Isocyanat und die erst sekundäre Umwandlung dieses Isocyanats in das freie Amin, sein Hydrochlorid oder Acetylderivat charakterisiert, in Verbindung allerdings mit den andern einzelnen Schritten (direkte Überführung des Säurechlorids in das Azid und des Isocyanats in die Aminderivate), das neue Verfahren und ist sicherlich an sich schon ein Vorzug gegenüber der Aufarbeitung der primär isolierten Azide, welche übrigens nur in Ausnahmefällen mit Vorteil direkt auf die freien Amine verarbeitet werden könnten²⁾.

Um solche Ausnahmefälle handelt es sich bei dem von *Curtius*³⁾ entdeckten direkten Übergang von Malonazidsäure bzw. Methylmalonazidsäure in verdünnter Salzsäure in das Glykokoll- bzw. Alanin-chlorhydrat⁴⁾ und bei drei der oben erwähnten, von *Lindemann* beschriebenen Beispiele, dem Dinitro-3,5-chlor-4-benzoessäure-azid und dem Dinitro-3,5-brom (bzw. -chlor-)2-methyl-4-benzoessäure-azid⁵⁾. Offenbar hat *Lindemann* übersehen, dass das eigentümliche, von ihm mit Unrecht verallgemeinerte Verhalten der 3,5-Dinitro-benzazide schon *Curtius*⁶⁾ bekannt war. Schon *Curtius* hatte nämlich beobachtet, dass das 3,5-Dinitro-benzazid mit Wasser verkocht „zum grössten Teil unter reichlicher Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung“ in Lösung geht, worauf beim Erkalten die rotgelben Nadelchen des Dinitranilins sich ausscheiden, während er den in Wasser unlöslichen Rückstand als sym. Bis-dinitro-phenyl-harnstoff erkannte. Er hatte überdies gefunden, dass das Azid mit überschüssigem Anilin gekocht das Anilid der Dinitro-benzoessäure liefert (entgegen dem normalen Verhalten der Azide, wie z. B. des Benzazids, aus welchem hierbei Diphenyl-harnstoff entsteht, Benzanilid aber nur mit

1) *H. Lindemann* und Mitarbeiter, *B.* **58**, 1221 (1925); *A.* **462**, 41 (1928); *Helv.* **11**, 1028 (1928).

2) Im übrigen aber bei der Behandlung mit Wasser, Säuren und Alkalien wieder in die Säuren zurückverwandelt oder höchstens in die Harnstoffe übergeführt würden.

3) *Th. Curtius* und *W. Sieber*, *B.* **54**, 1430 (1921).

4) Schon die Äthyl-malonazidsäure wird hierbei zum Grossteil wieder in normaler Reaktion zu Äthylmalonsäure und Stickstoffwasserstoffsäure verseift (*Th. Curtius* und *W. Sieber*, *B.* **55**, 1544/45 (1922)).

5) Und ferner bei den o,o-di-halogensubstituierten Benzoessäure-aziden, welche sich sofort zersetzen und in Wasser oder verdünntem Eisessig schon in der Kälte in die entsprechenden Aniline übergehen, *H. L. Buning*, *R.* **40**, 347 (1921).

6) *Th. Curtius* und *A. Riedel*, *J. pr.* [2] **76**, 238 (1907).

verdünnter ätherischer Anilinlösung¹⁾). Und schliesslich beobachtete *Curtius*, dass zwar beim Verkochen mit Äthylalkohol in normaler Reaktion das Äthylurethan sich bildet, mit Methylalkohol aber nicht etwa das Methylurethan, sondern unter Stickstoffwasserstoff-Abspaltung der Methyl ester der Dinitro-benzoesäure. *Lindemann* verarbeitet nun zwar die Azide nicht mit reinem Wasser, weil hierbei, bei dem einen dieser substituierten Dinitro-benzoesäureazide, offenbar noch mehr Harnstoff entsteht als beim Grundkörper selbst, sondern er gewinnt das Amin in diesem Falle durch Erhitzen mit nahezu konz. Schwefelsäure (8:1) oder, besser, durch Verseifen des zunächst mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellten acetylierten Amins²⁾, beides Verfahren, welche wohl kaum zur Verallgemeinerung empfohlen werden könnten. Bei den andern erwähnten Beispielen gewinnt er das Amin durch Verkochen des Azids mit verdünnter Essigsäure (1:1), doch hätte, nach den Erfahrungen von *Curtius*, Wasser in diesen besonderen Fällen wohl denselben Dienst getan. Angaben über Ausbeuten fehlen in den Arbeiten *Lindemann's*.

Ein weiterer Vorzug der Unterteilung des modifizierten Abbaus in die Stufen Isocyanat-Amin ist ferner die Tatsache, dass die Darstellung des freien Amins mit Alkali nur mit der schon umgelagerten Molekel möglich ist, da ja das Azid bei dieser Behandlung einfach wieder zum Alkalisalz der Säure verseift würde. Und schliesslich erlaubt sie die nicht unwesentliche quantitative Verfolgung der Reaktion durch getrennte Messung des in der ersten Reaktionsphase abgespaltenen Stickstoffs und des in der zweiten Phase in Freiheit gesetzten Kohlendioxids.

Eigenartige Beobachtungen, die wir am Beispiel des ersten von uns untersuchten Säurechlorids, des Benzoyl-chlorids und auch bei höher molekularen Fettsäurechloriden machten, bewogen uns, sogar auf die sonst naheliegende, direkte, einstufige Überführung der Säurechloride in die acetylierten Amine, durch Umsatz derselben mit Natriumazid in Eisessiglösung, zu verzichten und auch in diesem Falle zunächst die Isocyanate zu gewinnen, um sie erst in zweiter Stufe, natürlich ohne Isolierung, in derselben Lösung, in die acetylierten Amine überzuführen. Einige Angaben hierzu finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit³⁾, doch werden wir über die einzelnen Versuche erst in einer späteren Publikation berichten, da die recht annehmbaren Resultate, welche wir mit Hilfe des einstufigen Abbaufahrens bei der Essigsäure erhielten⁴⁾, eine nochmalige Revision der früher an höher molekularen Fettsäuren beobachteten Erscheinungen erfordern.

Die Möglichkeit, die Säure in ihr Chlorid überzuführen, und zwar möglichst quantitativ, ist natürlich eine *conditio sine qua non* für die Ausführung des vereinfachten Abbaus, eine Bedingung, deren Innehaltung oft genug Schwierigkeiten bereiten wird und häufig noch besondere experimentelle Studien erfordert⁵⁾. In allen jenen Fällen übrigens, in welchen ein Säurechlorid aus diesem oder jenem Grunde nicht oder nur in schlechter Ausbeute gewonnen werden kann, kommt u. E. als nächstbeste Abkürzung des *Curtius'schen* Verfahrens, welche die Isolierung der Azide zu umgehen erlaubt, die direkte Überführung der in abso-

¹⁾ *Th. Curtius*, J. pr. [2] **50**, 292 (1894); **52**, 216 (1895).

²⁾ Die von *Curtius* (B. **27**, 780 (1894); J. pr. [2] **52**, 212, 230, 233 (1895)) an einigen Beispielen gezeigte Überführbarkeit der Harnstoffe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die acetylierten Amine hat er später nicht weiter verfolgt.

³⁾ Vergl. S. 253 ff.

⁴⁾ Vergl. S. 253 ff.

⁵⁾ Wir haben solche Schwierigkeiten bisher bei der Chaulmoograsäure angetroffen; hierüber in einer späteren Publikation.

lutem Alkohol gelösten Hydrazide in die Urethane, durch Verkochen derselben mit Amylnitrit und Salzsäure bis zur beendigten Stickstoffentwicklung, in Frage, in der Art, wie dieser Abbau von *J. G. Jackson* und *J. Kenner*¹⁾ am Beispiel des β -Phenyl-glutarsäure-esters und seiner Methoxyderivate ausgeführt worden ist. Der Alkohol wurde von ihnen durch Wasserdampf entfernt und das Urethan durch Benzol aus dem Rückstand extrahiert.

Wir sind also dazu übergegangen, diesen modifizierten *Curtius*-schen Abbau auf breiter Basis experimentell auszubauen, und zwar sowohl an Beispielen von gesättigten wie auch ungesättigten Fettsäuren (Mono- und Dicarbonsäuren), von Oxy- und Aminosäuren, von fettaromatischen, alicyclischen und heterocyclischen Säuren, und werden, zur Abrundung des Bildes²⁾, auch einige aromatische Säuren in den Kreis der Untersuchungen ziehen³⁾. Wir werden, wie wir das bei den gesättigten Fettsäuren gemacht haben, bei jedem Vertreter die verschiedenartigen Wege ausprobieren, nicht nur, um schliesslich für alle Gattungen von Säuren den oder die einfachsten und ergiebigsten Methoden angeben zu können, sondern um gleichzeitig die Möglichkeit zu schaffen, in jedem einzelnen Fall nach Wunsch zum freien Amin, zu dessen Chlorhydrat oder zu einem acylierten Amin zu gelangen. Das will allerdings nicht heissen, dass wir bei jeder Säure nun alle überhaupt möglichen Varianten der verschiedenen Wege ausprobiert hätten, dass wir also z. B. jede Möglichkeit der Überführung des Isocyanats durch Alkali in das freie Amin studiert hätten, sondern wir haben uns jeweils mit jener zufrieden gegeben, welche auf bequeme Art annehmbare Resultate ergab. Kleinere Abänderungen bei einzelnen Säuren können daher die Ausbeuten event. noch erhöhen.

Die Versuche sind vorläufig bei den gesättigten Fettsäuren, sowie bei einer aromatischen Säure, der Benzoesäure, zu einem gewissen Abschluss gelangt, so dass wir nicht zögern wollen, kurz zusammenfassend über dieselben zu berichten. Die einzelnen Verfahren arbeiten elegant und die Ausbeuten sind im allgemeinen recht gut, besonders wenn man bedenkt, dass bei den kleinen Ansätzen, welche uns die sparsame Haushaltung mit unseren Ausgangsmaterialien auferlegte, auch kleine absolute Verluste bei der Destillation, beim Umkrystallisieren usw. schon grosse Fehlbeträge bedeuten. Einige Versuche mit grösseren Ansätzen sollen daher noch nachgeholt werden. Im folgenden sind die Bestausbeuten in Prozenten d. Th. tabellarisch zusammengestellt:

¹⁾ Soc. 1928, 1657.

²⁾ Und hier nach bisherigen Erfahrungen gewisse Unregelmässigkeiten zu erwarten sind.

³⁾ Wiewohl die präparative Bedeutung des *Curtius*'schen Abbaus für die Gewinnung aromatischer Amine auf wenige Sonderfälle beschränkt bleiben wird.

	Stearin- säure	Palmitin- säure	Laurin- säure	Iso- valerian- säure	Essig- säure	Benzoe- säure
Chlorhydrat . . .	93	96	80	71	65	74
Acetyliertes Amin	81	82	76	82	73	93
Freies Amin. . .	75	80	71	—	—	79

Das Erfreuliche an diesen Resultaten ist, dass gerade die hochmolekularen Säuren gute Ausbeuten sowohl an Chlorhydrat, an Amin wie auch an acetyliertem Amin liefern. Das freut uns besonders im Hinblick auf die Aufgabe, welche wir uns ursprünglich gestellt hatten, nämlich für hochmolekulare ungesättigte Säuren ein elegantes und ergiebiges Abbauverfahren aufzufinden. Wir beschreiben ja in dieser Arbeit allerdings nur den Abbau gesättigter Säuren, wollen aber jetzt schon vorwegnehmen, dass auch bei einer hochmolekularen ungesättigten Säure, nämlich bei der Chaulmoograsäure, die Ausbeuten an Homohydnocarpylamin-chlorhydrat recht gute sind (gegen 80% d. Th.) und in jenem Augenblick noch besser werden, in welchem wir für die Gewinnung des Säurechlorids einen einwandfreien Weg ausfindig gemacht haben. Näheres hierüber folgt später.

Sekundäre und tertiäre Amine sind uns bei keiner der untersuchten Säuren begegnet; doch haben wir eigentlich nur bei der Essigsäure nach ihrer Gegenwart geforscht. Die im allgemeinen recht gut stimmenden Analysen machen aber auch bei den übrigen Aminen die Gegenwart derselben unwahrscheinlich. Dagegen können kleine Mengen Ammoniumchlorid im Rohprodukt enthalten sein, sofern wenigstens ein Überschuss von Natriumazid Verwendung gefunden und von einer Filtration der Isocyanatlösung vor der weiteren Verarbeitung mit Säuren abgesehen wurde. Auch unzersetztes Säureazid wird in solchen Fällen zur Bildung kleiner Mengen Ammoniumchlorids beitragen können¹⁾.

Experimentelles.

Der Umsatz der Säurechloride mit Natriumazid wurde in Rundkölbchen aus Jenaer-Glas ausgeführt, welche durch Schliff mit einem kräftig wirkenden Rückflusskühler verbunden waren. Ein am untern Ende des Kühlers angebrachtes, durch Glasstopfen verschliessbares Ansatzrohr gestattete nachträgliche Zusätze auf bequeme Art einzubringen. Auf jeden Kühleransatz wurden zwei Kölbchen aufgeschliffen, um bei allfällig erwünschtem Filtrieren ohne Zeit- und Materialverlust arbeiten zu können, was bei den relativ kleinen von uns angesetzten Mengen besonders ins Gewicht fiel.

Wir haben schon in der ersten Publikation²⁾ auf die grosse Bedeutung hingewiesen, welche die Wahl des Natriumazids für die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit, ja sogar für die Möglichkeit der Überführung des Säurechlorids in das Säureazid besitzt und haben hierin eine der möglichen Ursachen gesehen, warum weder Curtius noch seine Schüler die auch ihnen bekannte Möglichkeit der Umgehung des Säurehydrazids durch

¹⁾ Vergleiche auch Seite 252.

²⁾ loc. cit., S. 652/654.

direkte Überführung des Säurechlorids in das Säureazid zu einer wenigstens teilweisen Abkürzung ihres Verfahrens ausgenützt haben. Wir arbeiten mit drei verschiedenen Arten von Natriumazid, die sich in ihrer Reaktionsfähigkeit mit den Säurechloriden zum Teil sehr stark voneinander unterscheiden und welche daher gestatten, je nach der Reaktionsfähigkeit des Säurechlorids durch geeignete Wahl in jedem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit zu beherrschen, eine stürmische Reaktion wie auch einen zu langsamen Umsatz zu vermeiden. Am aktivsten ist in jedem Falle das von uns selbst nach der Vorschrift von *Thiele*¹⁾ gewonnene Azid; bedeutend weniger lebhaft reagieren die käuflichen *Kahlbaum*'schen und *Raschig*'schen Präparate, welche wir in einzelnen Fällen, um ihre Oberfläche zu vergrössern (und eventuell zu erneuern) noch aus Wasser mit Aceton umgefällt haben. Wir werden, wie schon früher versprochen, bemüht sein, die uns vorläufig noch geheimnisvolle Ursache ihres verschiedenen Verhaltens aufzuklären.

Ausser von der Art des Natriumazids ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Art und der Menge des angewandten Lösungsmittels abhängig. Auch hierdurch kann eine zu langsame oder eine zu rasche Umsatzgeschwindigkeit nach Wunsch modifiziert werden. Wir haben bisher dem Benzol als Lösungsmittel den Vorzug gegeben, Toluol, Xylol, Isoamyläther und Äther nur ausnahmsweise benutzt. Äther werden wir mindestens bei niedrig molekularen aliphatischen Säuren und bei mehrbasischen Säurechloriden in Zukunft völlig ausschliessen, da seine Siedetemperatur für die Umwandlung des Azids in das Isocyanat in den meisten Fällen zu tief liegt, und da wir überdies einmal durch eine ungemein brisante Explosion überrascht wurden, als wir versuchten, Acetylchlorid nach unserer Methode in Methylamin überzuführen. Wir hatten, wie schon in vielen Vorversuchen, Äther als Lösungsmittel gewählt, weil uns die Lage seines Siedepunktes die spätere Aufarbeitung auf freies Amin hätte erleichtern sollen. Die Explosion erfolgte beim blossen Anfassen des über Nacht mit der ätherischen Lösung des Azids gestandenen Kolbens, welches Azid aber, nach der Menge des abgespaltenen Stickstoffs zu schliessen, schon am Vortage zu 80% in das Isocyanat umgewandelt worden war. Offenbar ist ein Teil des Äthers während der Nacht durch den Rückflusskühler entwichen und liess das unveränderte Azid in konzentrierter Lösung zurück.

Das erinnert an ähnliche Beobachtungen, welche *Curtius*²⁾ bei den Malonazidsäuren schon vor einiger Zeit gemacht hat. Er versuchte, jene Azidsäuren mit Äther zu verkochen, um daraus die N-Carbonsäure-anhydride („Isatosäure-anhydride“) zu gewinnen, diese durch Eindampfen des Äthers zu isolieren und in die Aminosäure-chlorhydrate überzuführen. Hierbei, besonders aber beim Abdestillieren des Äthers, zuweilen aber schon bei noch stark mit Äther verdünnten Lösungen, traten manchmal „rätselhafte“ Explosionen ein, welche *Curtius* zwangen, die Versuche in dieser Richtung einzustellen.

Die Gasmessung hatten wir anfangs möglichst exakt (nach einer der *Schröter*'schen³⁾ Anordnung ähnlichen Methode) ausgeführt, haben uns dann aber später mit einer roheren Art zufrieden gegeben, indem wir einfach den Rückflusskühler luftdicht mit einer Sicherheitsflasche und mit einem wassergefüllten, in einem grossen Stutzen stehenden Messzylinder verbanden. Vor der Ablesung des entwickelten Gasvolumens wurde das Wasser im Stutzen auf das im Messzylinder vorhandene Niveau gebracht, das abgelesene Volumen um den Dampfdruck des Benzols korrigiert und auf normale Bedingungen reduziert. Die Gasmessung macht so natürlich keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit; sie erlaubt aber doch recht gute Voraussagen über Ausbeuten und gestattet namentlich, das Ende der einzelnen Reaktionsetappen zu erkennen.

Die Weiterverarbeitung der Isocyanatlösung wurde immer erst vorgenommen, wenn das Stickstoffvolumen nicht mehr zunahm, und ebenso unterbrochen wir die Versuche bei der Verarbeitung mit Salzsäure oder Essigsäure erst nach völliger Abspaltung des Kohlendioxyds. Abgesehen von einer hierdurch erstrebten maximalen Ausbeute

¹⁾ *J. Thiele*, B. 41, 2681 (1908).

²⁾ *Th. Curtius* und *W. Sieber*, B. 55, 1546 (1922).

³⁾ *G. Schröter*, B. 42, 3357 (1909).

war es so ermöglicht, herauszufinden, ob die Verluste der Umwandlung des Säurechlorids in das Isocyanat oder erst der Überführung dieses Isocyanats in das Amin zur Last gelegt werden müssen. Gleichzeitig sollte übrigens verhindert werden, dass, besonders bei niedrig molekularen Säuren, nicht zersetztes Azid bei speziellen Aufarbeitungsmethoden zu Explosionen Veranlassung geben könnte.

Wenn wir das Säurechlorid für den in Frage stehenden Versuch besonders aus der Säure darstellen (wie das manchmal bei der Stearinsäure und bei der Palmitinsäure geschah), so benützen wir hierzu denselben Kolben, in welchem nachher der Umsatz des Säurechlorids zum Isocyanat erfolgen soll. Diesen führen wir so aus, dass wir das in 10—30 cm³ Benzol (oder, ausnahmsweise, in einem anderen Lösungsmittel) gelöste Säurechlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumazid versetzen und die ganze Mischung sorgfältig bis zum Sieden des Benzols erwärmen.

Ist die Stickstoffabspaltung zu Ende, so geschieht die Weiterverarbeitung auf das Chlorhydrat einfach so, dass wir die abgekühlte, filtrierte oder unfiltrierte¹⁾ Lösung mit konz. Salzsäure so lange erhitzen, bis die Kohlendioxydabspaltung beendet ist. Man kann dann das Benzol an der Wasserstrahlpumpe durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser rasch entfernen und das Chlorhydrat direkt oder nach dem Einengen der salzsauren Lösung isolieren. Zur weiteren Reinigung wird es aus Salzsäure umkrystallisiert oder aus seiner konz. alkoholischen Lösung durch Äther oder Salzsäure gefällt.

Die Verarbeitung auf acetyliertes Amin andererseits geschah einfach dadurch, dass wir die filtrierte oder unfiltrierte²⁾ benzolische Lösung des Isocyanats mit Eisessig versetzten und wiederum solange erhitzen, bis alles Kohlendioxyd abgespalten war. Auch hier haben wir Benzol und Eisessig an der Wasserstrahlpumpe entfernt und das acetylierte Amin durch Umkrystallisieren oder durch Destillation gereinigt. Die mit Acetylchlorid ausgeführten und bei Benzoylchlorid und ebenso bei gewissen höhermolekularen Fettsäurechloriden aus den an späterer Stelle³⁾ näher zu beschreibenden Gründen aufgegebenen Versuche, den Umsatz direkt in Eisessig vorzunehmen, wollen wir unter etwas veränderten Bedingungen wiederholen und die Reaktionswege eingehender untersuchen.

Die Darstellung acetylierter Amine begegnet in der aliphatischen Reihe wohl weniger Interesse. Tatsächlich sind die Eigenschaften dieser Verbindungen nicht solche, dass sie für die Isolierung oder Charakterisierung der Amine geeignet erscheinen. Es wird daher die hier beschriebene Methode wohl nur in Spezialfällen von Bedeutung sein, so z. B. wenn es gilt, die Aminogruppe (oder auch schon die intermediär entstehende Isocyanatgruppe) vor eventl. weiteren Reaktionen zu schützen.

Man vergleiche hierzu die Arbeit von *Carothers* und *Jones*⁴⁾, welche die katalytische Reduktion von Nitrilen oder Oximen zu primären Aminen in Essigsäure-anhydrid-Lösung auszuführen, um einerseits dadurch eine Verseifung eventl. intermediär gebildeter Imine zu sek. Aminen zu verhindern, wobei aber auch die gleichzeitige Bildung der acetylierten Amine einer solchen Entstehung von sek. Aminen vorbeugen soll. Man vergleiche aber ferner *Lindemann*⁵⁾, welcher zeigt, dass beim Verkochen von Dibrom-3,5-salicylsäure-azid in Eisessig die Anlagerung der Essigsäure an die Isocyanatgruppe langsamer erfolgt als diejenige des Phenolhydroxyls, während andererseits ein acetyliertes Phenolhydroxyl mit der Isocyanatgruppe langsamer reagiert als die Essigsäure, was am Beispiel des Acetoxy-2-dibrom-3,5-benzazids gezeigt wird.

¹⁾ Das Filtrieren werden wir besonders dann unterlassen, wenn das Isocyanat leicht flüchtig ist, wie z. B. bei der Verarbeitung des Methylisocyanats. Andererseits werden wir bei Verwendung überschüssigen Natriumazids dann filtrieren, wenn unser Produkt möglichst frei von Ammoniumchlorid sein soll. Vergl. auch Seite 252.

²⁾ Eine Filtration wird, bei Verwendung überschüssigen Natriumazids, dann zu empfehlen sein, wenn die Bildung von Carbaminsäure-azid oder von Natriumacetat zu Komplikationen Veranlassung geben könnte. Vergl. S. 235 und 258 ff.

³⁾ Vergl. S. 258 ff. und eine folgende Publikation.

⁴⁾ *W. H. Carothers* und *G. A. Jones*, *Am. Soc.* **47**, 3051 (1925).

⁵⁾ *H. Lindemann* und *W. Schultheis*, *A.* **451**, 241 (1927).

Wir gedenken, diesen Schutz der Aminogruppe vor sekundären Reaktionen besonders bei α , β -ungesättigten Säuren zu studieren, bei welchen die gewöhnlichen Abbauege ja zu den Aldehyden führen, sofern sie überhaupt begehbar sind.

Da beim Umsatz mit Eisessig oder mit Salzsäure in jenen Fällen, in welchen im Überschuss zur Anwendung gebrachtes Natriumazid nicht filtriert wird, Stickstoffwasserstoff freigesetzt wird, so kann Addition desselben an das Isocyanat, unter Übergang in das entsprechende Carbaminsäure-azid, stattfinden¹⁾. Da diese „starren“ Azide aber beim Erhitzen für sich wie beim Erwärmen mit Wasser, mit Säuren oder Alkalien²⁾ wieder unter Stickstoffwasserstoff-Abspaltung die Isocyanate zurückliefern, sind weitere Komplikationen wohl nur selten zu befürchten. Carbaminsäure-amide, Harnstoffe, sek. Carbaminsäure-hydrazide, wie sie bei Wechselwirkung der Carbaminsäure-azide mit Benzol oder durch Reaktion zweier Azidmolekeln miteinander zu erwarten wären³⁾, haben wir nicht beobachtet, aber auch nicht besonders nach ihnen geforscht. Die für derartige Umsetzungen nötige Temperatur wird bei unseren Abbaureaktionen wohl kaum erreicht⁴⁾.

Sowohl für die Überführung des Säurechlorids in das Aminchlorhydrat als auch in das acetylierte Amin können wir die Reaktion also in ein und demselben Gefäß zu Ende führen, ohne jede energische Behandlung, ohne Destillation, ohne Erhitzen im Einschlussrohr. Das freie Amin dagegen gewinnen wir, wenigstens bei höheren Säuren, am einfachsten dadurch, dass wir die benzolische Lösung des Isocyanats in eine Retorte filtrieren, in welcher sich die Hälfte des für die Überführung benötigten gelöschten Kalks befindet. Der Brei wird dann mit der andern Hälfte des Kalks überschichtet, das Benzol sorgfältig abdestilliert und durch Erhitzen der Retorte mit der freien Flamme gleichzeitig die Überführung des Isocyanats in das Amin und die Destillation besorgt. Die weitere Aufarbeitung, nach den Vorschlägen von Curtius⁵⁾ und von Jeffreys⁶⁾ ausgeführt, findet sich im speziellen Teil beschrieben⁷⁾. Bei niedrig-molekularen Säuren ist es wohl immer besser, das freie Amin über das Chlorhydrat zu gewinnen, da die Flüchtigkeit des Isocyanats (und des event. entstehenden Harnstoffes) eine quantitative Darstellung durch Destillation mit Kalk doch ausschliessen.

Das Erhitzen der Kölbchen wurde meist nicht auf dem Wasserbad, sondern in einem Paraffinbad oder auf einem elektrisch geheizten Sandbad ausgeführt, um die lästige Ansammlung von Kondenswasser auf dem Verbindungsschliff Kölbchen-Rückflusskühler und damit ein event. Eindringen desselben in das Reaktionsgemisch auszuschliessen.

Die angegebenen Umsatz-Zeiten sind, da wir ja immer um einen möglichst quantitativen Umsatz besorgt waren und daher ein längeres Konstantbleiben des abgespaltenen Stickstoff- bzw. Kohlendioxidvolumens für die Weiterverarbeitung verlangten, fast immer Höchstwerte. Es muss allerdings auch hier noch einmal hervorgehoben werden, dass die Art des zur Verwendung kommenden Natriumazids und Art und Menge des angewandten Lösungsmittels für die Reaktionsdauer von ausschlaggebender Bedeutung sind, und dass daher bei Wiederholungen der Versuche sowohl Verkürzungen wie Verlängerungen der angegebenen Reaktionszeiten beobachtet werden können. Alle Abbaureaktionen können längstens an einem Arbeitstag bis zum reinen Endprodukt geführt

¹⁾ A. Hantzsch und A. Vagt, A. **314**, 339, und zwar 347, 361 (1901); E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, G. **43**, I, 305, 514 (1913); **52**, I, 101 (1922); K. H. Slotta und R. Tschesche, B. **60**, 1021 (1927).

²⁾ E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, G. **43**, I, 305, und zwar 310/11 (1913); Th. Curtius und A. Burkhardt, J. pr. [2] **58**, 205, und zwar; 207, 229 (1898); Th. Curtius und Fr. Schmidt, J. pr. [2] **105**, 178 ff. (1923).

³⁾ Vergl. A. Bertho, J. pr. [2] **120**, 94—105 (1928).

⁴⁾ Vergl. z. B. das Verhalten des Carbaminsäure-azids bei Curtius und Schmidt²⁾.

⁵⁾ Vergl. z. B. Th. Curtius und F. H. Dellschaft, J. pr. [2] **64**, 435/36 (1901).

⁶⁾ E. Jeffreys, Am. **22**, 23 (1899).

⁷⁾ Vergl. S. 237.

werden. Durchschnittlich erforderte der Abbau des Säurechlorids bis zum reinen Endprodukt beim freien Amin ca. 7 Stunden, beim acetylierten Amin 5—6 Stunden und beim Chlorhydrat 4—6 Stunden. Die Zeiten können, allerdings auf Kosten der Ausbeuten, beträchtlich abgekürzt werden.

Abbau der Stearinsäure.

Stearinsäure-chlorid: Nach *Krafft*¹⁾ aus Stearinsäure „Kahlbaum“. Der Versuch, das Phosphoroxychlorid durch wiederholtes Eindampfen mit Ligroin an der Wasserstrahlpumpe völlig zu entfernen, wurde wieder zugunsten der alten Vorschriften fallen gelassen, da sich das Säurechlorid bei jener Operation dunkel färbte. Das nach *Krafft* gewonnene Säurechlorid war nahezu farblos und schmolz bei 23°.

Der Umsatz mit Natriumazid konnte nur mit dem nach *Thiele* von uns selbst hergestellten Präparat in kurzer Zeit erreicht werden. Käufliche Präparate setzten sich äusserst langsam um, und zwar wurde in einem Versuch die berechnete Stickstoffmenge erst nach 40stündigem Kochen der benzolischen Lösung abgespalten, während in einem andern Versuch nach vier Stunden überhaupt noch keine Gasentwicklung zu beobachten war. Der Umsatz mit unserem eigenen Azid erforderte 2—2½ Stunden, wobei aber die Hauptmenge des Stickstoffs regelmässig schon nach ½ Stunde abgespalten war, wenn wir die unten angegebenen Mengen in ca. 15 cm³ trockenem Benzol zur Reaktion brachten.

Heptadecylamin-chlorhydrat: 6 g Säurechlorid in benzolischer Lösung und 1,4 g (ber. 1,3 g) Natriumazid. Der Umsatz begann unter Gasentwicklung nach wenigen Augenblicken spontan schon bei Zimmertemperatur. Er wurde durch Erwärmen des Kölbchens im Paraffinölbad unterstützt, wobei nach ½ Stunde die Hauptmenge des Stickstoffs aufgefangen war, während die vollständige Abspaltung desselben noch ein weiteres zweistündiges Kochen der benzolischen Lösung erforderte. Aufgefangen 520 cm³ Stickstoff (plus Benzoldampf) (Ber. 547 cm³ ²⁾). Die Lösung des Isocynats wurde, um auf jeden Fall sofort ein aschefreies Produkt zu erhalten (was aber im übrigen nicht nötig wäre), vom gebildeten Natriumchlorid abfiltriert, dieses mit möglichst wenig heissem Benzol einige Male ausgewaschen und das Filtrat mit 10 cm³ reiner konz. Salzsäure versetzt. Es trat unmittelbar Kohlendioxyd-Abspaltung ein, welche, durch Erwärmung des Kölbchens unterstützt, nach 10 Minuten zu Ende war. Aufgefangen: 500 cm³ (Ber. auf Säurechlorid: 547 cm³, auf Isocyanat: 520 cm³ ²⁾). Das Heptadecylamin-chlorhydrat hatte sich hierbei als fester Körper ausgeschieden. Das Benzol wurde sogleich an der Wasserstrahlpumpe, durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser, entfernt, das Chlorhydrat auf einem gehärteten Filter gesammelt und über Ätzkali getrocknet. Das Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen keinen Rückstand. Erhalten 5,4 g

¹⁾ *F. Krafft* und *J. Bürger*, *B.* **17**, 1378 (1884); vergl. auch *R. Feulgen* und *M. Behrens*, *Z. physiol. Ch.* **177**, 226 (1928).

²⁾ Unter Berücksichtigung des Benzoldampf-Partialdruckes bei der betreffenden Temperatur. Bezgl. weiterer Einzelheiten vergl. die Diss. der Frau *Grüntuch*.

Heptadecylamin-chlorhydrat (93,6% d. Th.). Es wurde aus möglichst wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert oder durch absoluten Äther aus seiner alkoholischen Lösung als sehr schön in Blättchen krystallisierender Körper gefällt und wieder über Ätzkali getrocknet: 4,9 g. Die alkoholisch-ätherische Lösung liess nach dem Eindunsten die restlichen 0,5 g Chlorhydrat zurück, welche nicht weiter gereinigt wurden, nach ihrem Stickstoff-Gehalt zu schliessen aber auch aus nahezu reinem Chlorhydrat bestehen.

7,40 mg (umgefällte) Subst. gaben 10,83 cm³ CO₂ (17,0°, 729 mm)
 7,08 mg (umgefällte) Subst. gaben 10,21 cm³ CO₂ (15,5°, 735 mm)
 19,50 mg (umgefällte) Subst. gaben 0,82 cm³ N₂ (20°, 720 mm)
 29,10 mg (umgefällte) Subst. gaben 14,52 mg AgCl

C ₁₇ H ₃₅ NCl	Ber. C 69,93	N 4,80	Cl 12,15%
	Gef. „ 70,11;	70,12	„ 4,64 „ 12,34%

Die Analyse des ungereinigten Rückstandes ergab 4,5% Stickstoff¹⁾.

Zur Analyse auf Stickstoff ist zu bemerken, dass wir die im Schiffchen befindliche Substanz mit Bleichromat überschichtet haben²⁾.

Das Chlorhydrat schmilzt nach vorherigem Sintern bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Eine Zersetzung desselben wurde nicht beobachtet³⁾. Wir haben es ferner durch sein hellgelb gefärbtes Platinchloriddoppelsalz charakterisiert (Ber. Pt 21,37; Gef. 21,30, 21,17%).

Gesamtdauer des Abbaues, ausgehend vom Säurechlorid, 1—4 Stunden, je nach der gewünschten Ausbeute. Bei raschem Arbeiten muss das Rohprodukt mit Äther von der event. durch Hydrolyse unveränderten Säurechlorids oder Azids zurückgebildeten Säure gereinigt werden.

Heptadecylamin: Da der bequemste Weg, die Destillation mit gelöschtem Kalk, sofort recht annehmbare Resultate bot, haben wir das Verfahren bisher nicht weiter variiert.

6 g Stearinsäurechlorid wurden, wie oben beschrieben, in benzolischer Lösung mit Natriumazid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt haben wir in eine tubulierte Retorte aus Jenaerglas filtriert, welche mit frisch gelöschtem Kalk (ca. 15 g) beschickt war, den Filterinhalt mehrmals mit kleinen Mengen heissen Benzols gewaschen und den Retorteninhalt schliesslich mit einer weiteren Lage (wiederum ca. 15 g) des gelöschten Kalks überschichtet. Die Einfüllöffnung wurde dann mit einem mit Natriumsilikat überzogenen Korken verschlossen und die

¹⁾ Wir hatten erwartet, hier die unveränderte Stearinsäure wieder zu finden. Demnach ist im Rückstand höchstens 10% Stearinsäure enthalten.

²⁾ Vergl. S. 241.

³⁾ Nach *G. S. Turpin* (B. 21, 2488 (1888)) zersetzt es sich, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen; nach *E. Jeffreys* (Am. 22, 31 (1899)) zersetzt es sich bei 200° ohne zu schmelzen.

Retorte langsam angeheizt, bis der Grossteil des Benzols übergegangen war. Wir haben dann den Retortenhals durch ein kurzes, etwa in der Mitte des Halses befindliches Schlauchstück mit einem als Vorlage dienenden Destillierkolben verbunden, dessen Ansatzrohr ein Natronkalkrohr trug, welcher Ligroin über Kaliumhydroxydstangen enthielt und durch Eis gekühlt war. Bei weiterem Erhitzen des Retorteninhalts begann nun bald mit den Wasserdämpfen das freie Heptadecylamin überzugehen. Entwichen keine Wasserdämpfe mehr, so wurde die Temperatur noch mehr gesteigert, um alles noch etwa in der Retorte befindliche Amin überzutreiben. Wenn keine weissen Dämpfe mehr sichtbar wurden, haben wir das in der Vorlage befindliche Amin durch Erwärmen in Ligroin gelöst, die Ligroinschicht von der wässrigen Schicht getrennt, erstere noch einmal mit Kaliumhydroxyd erwärmt und schliesslich in einer Stickstoff-Atmosphäre über Natrium destilliert. Die Aminfraktion haben wir in einem Präparatengläschen aufgefangen, welches zum Schutze desamins gegen Kohlendioxyd und Wasser durch eine seitlich angebrachte Öffnung unter Zwischenschaltung eines mit Calciumchlorid und Natronkalk gefüllten Rohres mit der Atmosphäre verbunden war. Sofort nach Beendigung der Destillation wurde das Glas zugeschmolzen. Ausbeute 3,8 g (75% d. Th.) farbloses, krystallisiertes Heptadecylamin vom Smp. 49°. Die Ausbeute ist angesichts der vielerlei Möglichkeiten für rein mechanische Verluste bei den Destillationen recht gut.

Acetyl-n-heptadecylamin: Eigentümlich ist, dass trotz der Verwendung trockener Materialien immer neben dem acetylierten Amin noch eine gewisse Menge (ca. 20% d. Th.) Stearoyl-n-heptadecylamin entstand, eine Beobachtung, welche derjenigen beim Abbau des Benzoylchlorids völlig entspricht, bei welchem, wie wir später hören werden, immer wieder, trotz möglichster Fernhaltung des Wassers, Benzanilid sich bildete¹⁾. Wir können uns das vorläufig nur damit erklären, dass eben im Säurechlorid trotz sorgfältiger Darstellung immer noch freie Säure vorhanden war, welche dann schon in der ersten Reaktionsphase mit dem Isocyanat unter Bildung des Stearinsäureheptadecylamids reagierte²⁾.

Wir haben, um diese Erklärung zu stützen, die Reaktionsfähigkeit des Heptadecylisocyanats in benzolischer Lösung der Stearinsäure gegenüber untersucht und gefunden, dass nach ½stündigem Erhitzen

¹⁾ Vergl. S. 260. Dagegen haben wir beim Abbau des Palmitinsäurechlorids nur freie Palmitinsäure neben dem Acetyl-pentadecylamin entdeckt (S. 242) und beim Abbau des Laurinsäurechlorids in einzelnen Versuchen etwas Di-undecylharnstoff, dagegen kein Laurinsäureundecylamid gefunden. (S. 247.)

²⁾ Sowohl bei der Aufarbeitung auf freies Amin wie auf das Chlorhydrat werden Produkte dieser Art wieder aufgespalten und ihr primäres Entstehen könnte dann nur an einem Kohlendioxydgehalt des in der ersten Reaktionsstufe abgespaltenen Stickstoffs erkannt werden.

tatsächlich etwa 88% d. Th. Stearinsäure-n-heptadecylamid entstanden waren¹⁾.

6 g Säurechlorid und 1,4 g Natriumazid in benzolischer Lösung. Dauer des Umsatzes 2 Stunden. Nach der Filtration mit Eisessig erwärmt, bis (in ca. 1 Stunde) Kohlendioxydentwicklung zu Ende. Aufgefangen: 500 cm³ CO₂ (Ber. 550 cm³). Benzol und Eisessig an der Wasserstrahlpumpe entfernt, Rückstand in heissem Alkohol gelöst und der nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur ausgefallene Körper isoliert. Erhalten 1 g (19% d. Th.) vom Smp. 88°. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr. Wir identifizierten den Körper durch Vergleich mit dem in einem besonderen Versuch aus Heptadecyl-isocyanat und Stearinsäure dargestellten Stearinsäure-n-heptadecylamid¹⁾ und durch Analyse.

6,90 mg Subst. gaben	11,70 cm ³ CO ₂	(20°, 0, 733 mm)
6,36 mg Subst. gaben	10,75 cm ³ CO ₂	(19°, 0, 733 mm)
13,70 mg Subst. gaben	0,35 cm ³ N ₂	(21°, 726 mm)
C ₃₅ H ₇₁ ON	Ber. C 80,53	N 2,69%
	Gef. „ 80,58; 80,69	„ 2,83%

Das Stearinsäure-heptadecylamid ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich und löst sich etwas in warmem Äther.

Die vom Stearoyl-heptadecylamin getrennte Lösung wurde in Eis gekühlt, wobei eine Substanz anfiel, welche zunächst bei 68°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol aber konstant bei 62° schmolz. Das Filtrat wurde mit Tierkohle entfärbt, weiter eingengt und wieder stark gekühlt, wodurch noch einmal eine kleine Portion der Substanz vom Smp. 62° isoliert werden konnte. Sie erwies sich als das gesuchte Acetyl-n-heptadecylamin. Erhalten 4,8 g (81% d. Th.)²⁾. Die Analysen gaben zunächst wohl richtige Stickstoffwerte, aber um ½% zu hohe Kohlenstoffzahlen, weshalb das Produkt noch einmal aus Ligroin umkrystallisiert werden musste.

3,67 mg Subst. gaben	5,852 cm ³ CO ₂	(18,29°, 737 mm)
11,20 mg Subst. gaben	0,52 cm ³ N ₂	(20°, 715 mm)
C ₁₉ H ₃₉ ON	Ber. C 76,69	N 4,72%
	Gef. „ 76,78	„ 5,09% ³⁾

¹⁾ Diese, bei Verwendung von Fettsäuren (nicht aber von aromatischen Säuren) sehr elegant verlaufende Reaktion, welche für die Ameisensäure und für die Essigsäure schon von *Wurtz* (*J.* 1854, 566) untersucht wurde, ist offenbar eine allgemein anwendbare präparative Methode für die Darstellung alkylierter Säureamide (bezw. acylierter Amine) und wird in allen jenen Fällen empfohlen werden können, in welchen die nach der üblichen Methode der Acylierung zu unterwerfenden Amine nicht im Handel erhältlich sind und selbst dargestellt werden müssen. Wir haben die Reaktion schon auf eine ganze Reihe von Isocyanaten und Säuren übertragen, da sie uns auch aus einem anderen Grunde noch näher interessierte, und werden in einer später erscheinenden Arbeit auf sie zurückkommen.

²⁾ Ein andermal erhielten wir 4,5 g Acetyl-n-heptadecylamin (76,5% der Theorie) und 1,2 g Stearinsäure-n-heptadecylamin (23% der Theorie).

³⁾ Nur einmal umkrystallisiertes Produkt.

Das Acetyl-heptadecylamin ist leicht löslich in warmem Äther, heissem Alkohol und warmem Ligroin, etwas weniger in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroin und unlöslich in Wasser. Es fällt beim Abkühlen der heissen Ligroinlösung in Form von Nadeln und Spiessen und bildet beim langsamen Eindunsten gleichseitige Rhomben. Es bildet ein Chlorhydrat, welches wir noch genauer untersuchen wollen.

Abbau der Palmitinsäure.

Palmitinsäure-chlorid: Im allgemeinen nach *Krafft*¹⁾ dargestellt aus reiner Palmitinsäure („*Kahlbaum*“). Um die letzten Reste der flüchtigen Phosphorverbindungen zu verjagen, wurde das Säurechlorid mehrmals mit etwa demselben Volumen leichtsiedenden Ligroins versetzt und im Vakuum, bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur, wieder von ihm befreit. Es wurde schliesslich unter 2 mm Druck destilliert, war dann vollständig farblos und schmolz bei 12°.

Einige weiter zurückliegende Versuche, welche der Vorbereitung des Abbaus der Chaulmoograsäure zu Di-homöhydnocarpyl-harnstoff bezw. zu dem entsprechenden Urethan über das Säurechlorid und das Azid galten²⁾, bezweckten die intermediäre Isolierung von Dipentadecyl-harnstoff und von Pentadecyl-urethan. Das Säurechlorid (3 g) wurde mit dem Natriumazid in Äther, später auch in Toluol umgesetzt. Die Ausbeuten an Urethan waren nicht schlecht, wohl aber diejenigen an Harnstoff³⁾. Die Versuche scheinen, ähnlich wie gewisse Erfahrungen beim Abbau der Chaulmoograsäure⁴⁾, darauf hinzudeuten, dass die Gewinnung mindestens der Harnstoffe auf diesem Wege ein Verfahren ist, das keineswegs allgemein, ohne weitere Vorversuche, gute Resultate erwarten lässt, so durchsichtig und einfach die zugrunde liegenden Vorgänge auch sind.

Vorausgeschickt sei, dass je nach der Art des benützten Natriumazids für die vollständige Stickstoffabspaltung (also für die erste Reaktionsphase) regelmässig folgende Zeiten benötigt wurden:

bei Verwendung reinen Natriumazids (<i>Raschig</i>)	4—5 Stunden
nach Umfällen desselben aus Wasser mit Aceton	2 Stunden
bei Verwendung des nach <i>Thiele</i> selbst dargestellten Azids	1 Stunde

wenn die Menge des Lösungsmittels auf 20—30 cm³ bemessen war. Eine weitere Verringerung der letzteren hätte sicher eine weitere Verkürzung der Umsatzzeiten zur Folge. Wir haben die Versuche in dieser Richtung nicht systematisch weitergeführt, da wir befürchteten, bei zu stürmisch verlaufenden Reaktionen Isocyanat zu verlieren⁵⁾.

Pentadecylamin-chlorhydrat: 3 g Palmitinsäure-chlorid wurden in 30 cm³ Benzol gelöst und hierzu 0,7 g (berechn. Menge) Natriumazid (*Raschig*) gegeben und die Mischung am Verdrängungsapparat erhitzt. In 5 Stunden war die Gasentwicklung zu Ende. Aufgefangen wurden 295 cm³ Stickstoff (Ber. 303 cm³). Nach dem (nicht erforderlichen⁶⁾) Filtrieren haben wir die benzolische Lösung mit 10 cm³ konz.

¹⁾ *F. Krafft* und *J. Bürger*, B. **17**, 1378 (1884); vergl. auch *A. Klages*, B. **35**, 2260 (1902). ²⁾ *Helv.* **11**, 650 (1928).

³⁾ Einzelheiten in der Diss. der Frau *Grüntuch*.

⁴⁾ *Helv.* **11**, 652 (1928).

⁵⁾ Vergl. aber den dritten Versuch unter Pentadecylamin-chlorhydrat.

⁶⁾ Wir haben nur filtriert, um sicher sofort ein aschefreies Produkt zu erhalten.

Salzsäure versetzt und das Ganze weitere 4 Stunden zum Sieden des Benzols erhitzt, das Benzol alsdann unter vermindertem Druck entfernt und den Rückstand in Eis gekühlt. Das krystallinisch ausgeschiedene Chlorhydrat wurde auf der Nutsche gesammelt und mit dem geringen, beim weiteren Einengen des Filtrats gewonnenen Amin aus möglichst wenig absolutem Alkohol durch absoluten Äther umgefällt. Ausbeute 2,75 g (95,5% d. Th.). Ein weiterer Versuch gab unter denselben Bedingungen 2,73 g Pentadecylamin-chlorhydrat (95% d. Th.).

Ein andermal wurde der Versuch folgendermassen variiert: 3 g Säurechlorid und 0,7 g Natriumazid (*Raschig*, umgefällt), in 10 cm³ Benzol. Stickstoffentwicklung in einer Stunde zu Ende. Gemisch ohne Filtration mit Salzsäure 2 Stunden verkocht, Benzol verjagt und Rückstand in der Hitze mit soviel heissem Alkohol versetzt, bis eben klare Lösung eingetreten. Kühlen. Das Pentadecylamin-chlorhydrat hatte sich in grossen blättrigen Krystallen abgeschieden. Erhalten: 2,70 g (94% d. Th.).

6,49 mg Subst. gaben 9,21 cm³ CO₂ (16,6°, 724 mm) und 7,58 mg H₂O

14,50 mg Subst. gaben 0,67 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

27,24 mg Subst. gaben 14,83 mg AgCl

C₁₅H₃₄NCl Ber. C 68,23 H 13,00 N 5,31 Cl 13,44%

Gef. „ 68,55 „ 13,08 „ 5,10 „ 13,47%

Wir haben anfangs, ähnlich wie beim Homohydnocarpylamin-chlorhydrat¹⁾, stets zu kleine Stickstoffwerte erhalten (u. a. 3,7; 3,5% N). Die Resultate wurden sofort besser, als wir die im Schiffchen befindliche Substanz statt mit Kupferoxyd mit Bleichromat überschichteten.

Das Pentadecylamin-chlorhydrat sintert bei 164° und schmilzt bei 199° ohne Zersetzung zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit²⁾. Es besitzt im übrigen die von *Curtius*²⁾ angegebenen Eigenschaften. Wir haben es auch durch Überführung in den von *Jeffreys*³⁾ beschriebenen Monopentadecyl-harnstoff, C₁₅H₃₁NH · CONH₂ (Smp. 109°), den wir in quantitativer Ausbeute gewannen, und durch das hellgelbe Chloroplatinat⁴⁾ (Ber. Pt 22,57; ; Gef. 22,60%) charakterisiert.

Pentadecylamin: Ausführung genau wie beim Heptadecylamin beschrieben. 6 g Palmitinsäure-chlorid in 20 cm³ trockenem Benzol und 1,4 g Natriumazid (*Raschig*). Erhalten 4 g reines Pentadecylamin (80% d. Th.). Das Amin erstarrte in der Vorlage zu prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen und Spiessen. Smp. 33,5° (*Curtius* 34°, *Jeffreys* 36,5°); Sdp. 301° (720 mm).

Acetyl-n-pentadecylamin: Der Abbau auf diesem Wege bereitete uns anfangs einige Schwierigkeiten, weil das entstehende Substanzgemisch nicht gleich in seine Komponenten aufzuspalten war. Nachdem wir nun aber seine Zusammensetzung kennen, ist auch hier

¹⁾ loc. cit. S. 649.

²⁾ Nach *Jeffreys*, loc. cit. S. 21/22, zersetzt es sich bei 200° ohne zu schmelzen; nach *Curtius* und *Dellschaft* (J. pr. [2] **64**, 437 (1901)), bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen.

³⁾ *E. Jeffreys*, Am. **22**, 22 (1899).

⁴⁾ Vergl. *Jeffreys*, loc. cit. S. 22; *Th. Curtius* und *F. H. Dellschaft*, J. pr. [2] **64**, 437 (1901).

die Verarbeitung leicht und die Ausbeute recht gut geworden. Aus der grösseren Reihe von Versuchen seien nur zwei hier näher angeführt:

6 g Palmitinsäure-chlorid in 20 cm³ trockenem Benzol und 1,4 g Natriumazid (nach *Thiele* gewonnen). Die von selbst einsetzende Reaktion wurde durch Erwärmen unterstützt. Nach 1 Stunde war die theoretische Stickstoffmenge abgespalten (Aufgefangen 620 cm³; Ber. 615 cm³); der anorganische Niederschlag wurde abgetrennt, mit möglichst wenig heissem Benzol gut ausgewaschen und die benzolische Lösung mit 10 cm³ frisch ausgefrorenem Eisessig erwärmt. Die Kohlendioxydabspaltung war nach 15 Minuten zu Ende (Aufgefangen 590 cm³). Benzol und überschüssigen Eisessig haben wir unter vermindertem Druck abdestilliert und den Rückstand, welcher bei 48° schmolz, in heissem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 4,2 g einer Substanz aus, deren Schmelzpunkt sich nach wiederholtem Umkrystallisieren von 67° auf 73° erhöhte. Das Filtrat wurde weiter eingeeengt, worauf beim starken Kühlen 0,4 g eines Körpers gewonnen wurden, dessen Schmelzpunkt zunächst bei 60°, nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 62° lag. Die restliche Lösung wurde zur Trockne verdampft und hinterliess 1,2 g Substanz vom Smp. 48°, wiederum ein Gemisch der beiden Körper, welches aber durch Alkohol nur nach langwierigem Umkrystallisieren in die Bestandteile zerlegt werden konnte. Wir haben daher in einem späteren Versuch, welcher bis zu diesem Punkte ganz gleichartig verlaufen war, nach einem anderen Weg gesucht und gefunden, dass die beiden Körper leichter durch Ligroin zu trennen sind. Aus Ligroin, in welchem wir das Gemisch in der Hitze gelöst haben, fällt beim Abkühlen nur der Körper vom Smp. 72°, welcher nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (Entfärben der Lösung mit Tierkohle) sofort rein erhalten wurde. Das Ligroin hinterliess nach dem Eindunsten den Körper vom Smp. 62°, welcher aus Alkohol (Entfärben der Lösung mit Tierkohle) auch sofort rein isoliert werden konnte. Die beiden Substanzen sind im Rückstand zu gleichen Teilen enthalten.

Die Substanz vom Smp. 72° erwies sich als das gesuchte Essigsäure-n-pentadecylamid; den Körper vom Smp. 62° dagegen haben wir als Palmitinsäure identifiziert. Erhalten 4,8 g Essigsäure-pentadecylamid (81,5% d. Th.) (in einem anderen Versuche 4,6 g, entsprechend 78% d. Th.).

Wir hatten eigentlich, entsprechend den beim Abbau des Stearinsäure-chlorids beobachteten Erscheinungen, das Auftreten des Palmitinsäure-pentadecylamids erwartet. Schon die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse machten uns allerdings stutzig, und der Schmelzpunkt und die Abwesenheit von Stickstoff im Nebenprodukt verrieten dann die Gegenwart der Palmitinsäure. Wir haben übrigens das Palmitinsäure-n-pentadecylamid synthetisch aus Pentadecyl-isocyanat und Palmitinsäure dargestellt¹⁾ und dessen Verhalten tatsächlich als

¹⁾ Vergl. Anm. 1 S. 239.

demjenigen des Stearinsäure-heptadecylamids analog gefunden. Schmelzpunkt des Palmitinsäure-pentadecylamids 93°. Wir werden dasselbe später in anderem Zusammenhange genauer charakterisieren.

Die Analyse des Essigsäure-pentadecylamids ergab:

7,53 mg Subst. gaben	11,846 cm ³ CO ₂	(18,43°, 734 mm)
28,59 mg Subst. gaben	1,31 cm ³ N ₂	(21°, 731 mm)
21,85 mg Subst. gaben	1,02 cm ³ N ₂	(20°, 718 mm)
C ₁₇ H ₃₅ ON	Ber. C 75,76	N 5,20%
	Gef. „ 75,42	„ 5,13; 5,14%

Das Essigsäure-n-pentadecylamid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, warmem Äther und heissem Ligroin. Es krystallisiert beim Abkühlen der heissen Ligroinlösung in Form von kurzen Nadeln und Spiessen. Sein Chlorhydrat wollen wir noch näher untersuchen.

Bevor uns die saubere Aufarbeitung der im Acetylierungsgemisch vorhandenen Substanzen gelang, haben wir sowohl das Rohprodukt wie auch die einzelnen Fraktionen auf ihren Gehalt an Amin dadurch geprüft, dass wir sie durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseiften, den Alkohol vertrieben, den Rückstand mit wenig Wasser versetzten, ausätherten, die ätherische Lösung trockneten und schliesslich das in ihr enthaltene Pentadecylamin durch einen trockenen Chlorwasserstoffstrom zur Abscheidung brachten. Zur völligen Reinigung wurde es aus wenig absolutem Alkohol durch absoluten Äther umgefällt und erwies sich als mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Pentadecylamin-chlorhydrat identisch. (Gef. N 5,10, Ber. 5,31%.)

Abbau der Laurinsäure.

Die Resultate sind denen bei Stearinsäure und Palmitinsäure ähnlich; die Ausbeute an Undecylamin-chlorhydrat ist etwas geringer. Wir verarbeiteten käufliches Laurinsäure-chlorid (*Kahlbaum*), welches wir vor Gebrauch noch einmal rektifizierten. Für den Umsatz haben wir nur selbst nach *Thiele* dargestelltes Natriumazid angewandt; doch zeigten sich selbst zwischen solchen, in verschiedenen Ansätzen gewonnenen Präparaten noch merkliche, konstante Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit und in den mit ihnen erreichten Ausbeuten¹⁾.

Undecylamin-chlorhydrat: 3 g Säurechlorid in 15 cm³ Benzol und 1,2 bis 1,5 g Natriumazid (je nach dessen „Aktivität“, vgl. unten. Ber. 0,9 g). Dauer der ersten Reaktionsstufe: ½—1 Stunde (die ersten 90% des Stickstoffs waren in 20—25 Minuten abgespalten). Stickstoff-Ausbeute regelmässig gegen 100% der berechneten Menge. Die benzolische Lösung wurde ohne vorherige Filtration mit 15—20 cm³ konz. Salzsäure versetzt und verkocht. Das starke Schäumen wird durch Zusatz einiger Tropfen Äther vollkommen unterdrückt, doch wird in diesem Falle eine genaue Gasmessung erschwert. In den ohne Ätherzusatz durchgeführten Versuchen wurden 80—93% des berech-

¹⁾ Solange wir wenigstens die ursprünglichen Ansätze (1,2 g Azid auf 3 g Säurechlorid in Benzol) beibehielten. Das weniger „aktive“ Natriumazid verursachte übrigens beim Umsatz ein lästiges Schäumen, welches allerdings, wie jenes beim Umsatz der Isocyanatlösungen mit Salzsäure auftretende Schäumen, durch einige Tropfen Äther leicht vermieden werden konnte.

neten Kohlendioxyds abgespalten. Dauer der zweiten Reaktionsstufe 20—35 Minuten. Aufarbeitung ähnlich wie bei der Stearinsäure geschildert, nur dass wegen der vorher unterlassenen Filtration die Salzsäure vollständig zur Trockne gebracht und das Chlorhydrat vom anorganischen Begleitstoff durch mehrmalige Extraktion des Rückstandes mit wenig heissem absolutem Alkohol getrennt werden muss. Wir haben dann die alkoholische Lösung unter vermindertem Druck stark eingeeengt und mit absolutem Äther angerieben. Das Chlorhydrat schied sich so leicht filtrierbar aus. Es wurde auf der Nutsche gesammelt und mit Äther gewaschen. Erhalten ca. 2 g. Das ätherische Filtrat wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand wieder mit Äther verrieben und lieferte so noch einmal 0,2—0,3 g Chlorhydrat. Der Äther hinterlässt nach dem Eindunsten 0,1—0,2 g Nebenprodukt (vgl. unten). Ausbeute durchschnittlich 2,2—2,4 g Undecylamin-chlorhydrat (77 bis 80% d. Th.). Über den Verbleib der restlichen 20% können wir nichts aussagen.

Bei den ersten Versuchen mit einem „inaktiveren“ Natriumazid (1,2 g auf 3 g Säurechlorid) erhielten wir nur 56% bzw. 50% Chlorhydrat neben einmal 7%, ein andermal 22% Laurinsäure, wohl, wie wir jetzt annehmen müssen, weil die zugesetzte Menge an Azid nicht genügte. Wir haben den Fehler zunächst dem zu tief liegenden Siedepunkt des Benzols zugeschrieben und versuchten es daher mit Isoamyläther¹⁾ als Lösungsmittel. Tatsächlich war nach 2 $\frac{1}{4}$ Stunden die berechnete Menge Stickstoff (90% nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden) abgespalten. Zusatz von 15 cm³ konz. Salzsäure (ohne vorherige Filtration) und Erhitzen während 20 Minuten lieferte dann 93% der berechneten Menge Kohlendioxyd. (Aufgefangen 290 cm³, Ber. 310 cm³ CO₂). Die Aufarbeitung war insofern unangenehmer als bei der Verwendung von Benzol, weil eine Entfernung des Isoamyläthers durch Destillation, eine vorherige Entfernung der Salzsäure bedingte. Immerhin war die Ausbeute besser als früher: 2,2 g Undecylamin-chlorhydrat (77% d. Th.).

Wir hatten dann ein anderes nach *Thiele* bereitetes Präparat von Natriumazid versucht und mit diesem „aktiveren“ Azid tatsächlich auch in benzolischer Lösung mit denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen wie in den ersten Versuchen in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde eine 100-proz. Stickstoff-Abspaltung und eine dementsprechend höhere Ausbeute an Undecylamin-chlorhydrat erhalten (2,2 g bzw. 2,4 g oder 77% bzw. 80% d. Th.). Der Äther-Rückstand entsprach allerdings auch hier noch in einem Fall 7% Laurinsäure (0,2 g vom Smp. 42°); im anderen Fall hatte der Rückstand (0,1 g) einen Smp. von 105°, welcher auf N,N'-Di-undecyl-harnstoff²⁾ hindeuten würde.

Bei dem Versuch, welcher 80% Ausbeute an Chlorhydrat ergab, haben wir die benzolische Isocyanatlösung mit unmittelbar vorher in Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigter Salzsäure umgesetzt. Weitere Versuche müssen zeigen, ob diese Vergrößerung der Ausbeute reproduzierbar ist³⁾.

Die Versuche wurden schliesslich mit dem „inaktiveren“ Natriumazid wiederholt, nur haben wir statt 1,2 g nunmehr 1,5 g Azid verwandt. Die Stickstoffausbeute war 93% der berechneten; die Ausbeute an Undecylamin-chlorhydrat 77% der Theorie.

¹⁾ Das käufliche Präparat (*Siegfried*, Zofingen) wurde über Natrium rektifiziert. Das *Kahlbaum'sche* Präparat („techn.“) ist unbrauchbar.

²⁾ *Th. Curtius* und *C. Schätzlein*, J. pr. [2] **89**, 518 (1914).

³⁾ Vergl. den analogen Versuch beim Abbau der Essigsäure, S. 251.

Analyse des Undecylamin-chlorhydrats:

6,92 mg Subst. gaben 0,425 cm³ N₂ (19°, 726 mm)

0,2014 g Subst. gaben 0,1387 g AgCl

C₁₁H₂₆NCl Ber. N 6,75 Cl 17,09%

Gef. „ 6,73 „ 17,03%

Das Undecylamin-chlorhydrat ist eine weisse krystalline Masse. Das aus seiner wässerigen Lösung durch Salzsäuregas gefällte Produkt ist zwar schöner krystallisiert (kleine Plättchen), aber bedeutend schwerer filtrierbar als der mit Äther aus der alkoholischen Lösung ausgefallte Körper. Umkrystallisieren aus heisser konz. Salzsäure oder Ausfällen mit konz. Salzsäure aus der alkoholischen Lösung gibt schlecht filtrierbare Niederschläge.

Das Undecylamin-chlorhydrat sintert bei 180° und ist bei 190° zu einem klaren, zähflüssigen Öl geschmolzen, in welchem die eingeschlossenen Luftblasen nicht aufzusteigen vermögen. Erst bei 230—235° wird die Substanz leichtflüssig; die Bläschen vereinigen sich zu grösseren Gebilden und entweichen. Eine Zersetzung konnte nicht beobachtet werden. (Nach *Jeffreys*¹⁾ zersetzt es sich ohne zu schmelzen; *Curtius*²⁾ findet keinen scharfen Schmelzpunkt; *Arnaud*³⁾ findet ihn bei ca. 140°.) Das Chlorhydrat löst sich leicht in kaltem und heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser und in heisser Salzsäure, schwerer in kaltem Wasser und schwer in kalter konz. Salzsäure und in Äther. Wir haben es als Chloroplatinat⁴⁾ und als N-n-Undecylharnstoff¹⁾ charakterisiert.

Das Chloroplatinat erhielten wir durch Zusatz von 10-proz. Platinchloridlösung zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrats als gelben käsigen Niederschlag. Es wurde in viel heissem absolutem Alkohol, in welchem das Chloroplatinat, im Gegensatz zu den Angaben von *Jeffreys*⁴⁾ und von *Curtius*⁴⁾, aber in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Tridecylamin-chloroplatinates⁵⁾ schwer löslich ist, gelöst, die Lösung in der Hitze mit demselben Volumen heissen Wassers versetzt und abkühlen gelassen. Feine, gelbe Blättchen, welche von ca. 180° an sich zu schwärzen beginnen (*Jeffreys* und *Curtius* geben als Zersetzungspunkt 190°).

11,49 mg Subst. gaben 2,98 mg Pt

(C₁₁H₂₃NH₂·HCl)₂PtCl₄ Ber. Pt 25,95 Gef. Pt 25,94%

Den N-n-Undecylharnstoff erhielten wir nach der Vorschrift von *Jeffreys* in theoretischer Ausbeute. (Zweimaliges Eindampfen zur Trockne.) Er krystallisiert aus Alkohol in langen, dünnen, stark glänzenden Blättchen vom Smp. 110°.

Undecylamin: 6 g Säurechlorid in 20 cm³ Benzol und 3 g Natriumazid⁶⁾. Ausführung des Versuchs wie beim Abbau der Stearinsäure beschrieben. Dauer der ersten Reaktionsstufe ½—1 Stunde

¹⁾ *E. Jeffreys*, Am. **22**, 34 (1899).

²⁾ *Th. Curtius* und *C. Schätzlein*, J. pr. [2] **89**, 514 (1914).

³⁾ *A. Arnaud*, Bl. [3] **27**, 494 (1902).

⁴⁾ *E. Jeffreys*, Am. **22**, 34 (1899); *Th. Curtius* und *C. Schätzlein*, J. pr. [2] **89**, 519 (1914); *A. Arnaud*, Bl. [3] **27**, 494 (1902).

⁵⁾ *E. Lutz*, B. **19**, 1437/38 (1885).

⁶⁾ Bei einem Versuch war zur Vollendung der Stickstoffentwicklung ein weiterer Zusatz von Natriumazid nötig gewesen.

(90% der gesamten abgespaltenen Stickstoffmenge in 15—30 Minuten entwickelt). Stickstoffausbeute 90% d. Th. (Aufgefangen 280 cm³, Berechnet 310 cm³ N₂). Beim Erhitzen des Retorteninhalts wurde das Benzol zum Grossteil gesondert aufgefangen und erst dann die mit Ligroin und Kaliumhydroxyd versehene Vorlage festgemacht. Die Trennung des Ligroins vom Amin machte keinerlei Schwierigkeiten (nach *Jeffreys*¹) soll starkes Schäumen die Fraktionierung erschweren). Die Ansatzröhrchen des Präparatenglases, in welchem das Amin aufgefangen wird, müssen schon vor der Destillation verengt werden, damit das Zuschmelzen derselben nach der Destillation sofort erfolgen kann und das Eindringen der Flammengase möglichst verhindert wird. Andernfalls wird das sonst wasserklare Präparat durch Carbaminsäure verunreinigt. Noch sicherer und einfacher ist es, die Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre auszuführen und das Präparatenglas zuzuschmelzen, ohne es vorher von der Apparatur loszulösen.

Erhalten 3,35 g Undecylamin (71% d. Th.) vom Smp. 15—16⁰ (*Jeffreys*¹) 15⁰; *Ehestädt*²) 16,5⁰) und vom Sdp. 231—232⁰ (727 mm) (*Jeffreys* 232⁰, 742 mm; *Ehestädt* 233—234⁰).

Acetyl-undecylamin: 3 g Säurechlorid in 15 cm³ Benzol und 1,5 g Natriumazid. Umsatz mit „aktivem“ Azid gibt in 1 Stunde nahezu 100% der theoretisch erforderlichen Stickstoffmenge. Die unfiltrierte Lösung wurde mit 15 cm³ frisch ausgefrorenem Eisessig erhitzt. Dauer der Kohlendioxidabspaltung 1—1½ Stunden (90% des aufgefangenen Gases in 20—30 Minuten). Eine genaue Gasmessung wird durch die aus überschüssig zugesetztem Natriumazid entwickelte Stickstoffwasserstoffsäure verunmöglicht. Die Aufarbeitung wurde zunächst in ähnlicher Art versucht, wie wir das beim Acetyl-heptadecylamin beschrieben haben. Das mit Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällte Produkt zeigte aber insofern äusserst unangenehme Eigenschaften, als es kaum auf der Nutsche gesammelt werden konnte. Eine direkte fraktionierte Destillation der nach der Kohlendioxidabspaltung vorliegenden Lösung kam bei Unkenntnis des Siedepunktes von Acetyl-undecylamin darum nicht in Frage, weil (wie übrigens bei allen analogen Umsätzen, vgl. z. B. unter Acetyl-methylamin³) der Eisessig kaum vom acetylierten Amin zu trennen ist (Bildung von Acetyl-undecylamin-acetat). Selbst nach längerem Erhitzen auf 110⁰ (12 mm) roch das zurückbleibende Gemisch immer noch stark nach Essigsäure. Wir haben daher den nach dem Abtrennen des Benzols und der Hauptmenge des Eisessigs (110⁰, 12 mm; die zuletzt übergehenden Anteile gaben, in absolutem Äther aufgenommen, beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff keine Fällung) verbleibenden Rückstand mit trockenem Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit 0,1-n. Sodalösung

¹) loc. cit., S. 34/35.

²) *P. Ehestädt*, Diss. (Freiburg 1886).

³) S. 254.

geschüttelt¹⁾, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und den Äther verjagt. Schwach gelblich gefärbter Rückstand. Erhalten 2,4 g (82% d. Th.). Der Körper war aber noch nicht völlig reines Acetyl-undecylamin; denn er zeigte keinen scharfen, konstanten Schmelzpunkt (erstes Schmelzen 58°, zweites Schmelzen derselben Probe 42°). Er wurde daher unter vermindertem Druck destilliert, wobei eine erste Fraktion von 0,17 g bei 113° (12 mm) übergang, die Hauptmenge aber bei 192° (12 mm) (kleiner Vorlauf von 186—192°)²⁾. Die Ausbeute an reinem Acetyl-undecylamin war daher 76% d. Th.

8,42 mg Subst. gaben 0,49 cm³ N₂ (17°, 723 mm)

C₁₃H₂₇ON Ber. N 6,57 Gef. 6,60%

Das Acetyl-undecylamin destilliert als weisse, wachsartige Masse. Es krystallisiert aus Petroläther in feinen Nadeln. Smp. 48°³⁾. Es ist leicht löslich in Alkohol, warmem Äther und warmem Ligroin, etwas weniger löslich in kaltem Ligroin und schwer löslich in Wasser. Es liefert, aus seiner ätherischen Lösung durch trockenen Chlorwasserstoff gefällt, ein normales Chlorhydrat⁴⁾. Dieses bildet eine weisse, krystalline Masse, ist schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Äther und sehr leicht löslich in Alkohol. Es sintert bei 52° und schmilzt bei 65—66°.

4,92 mg Subst. gaben 0,25 cm³ N₂ (17°, 730 mm)

20,25 mg Subst. gaben 11,58 mg AgCl

C₁₃H₂₇ON · HCl Ber. N 5,63 Cl 14,19%

Gef. „ 5,61 „ 14,15%

Bei einzelnen Abbauprobungen fanden wir im Destillationsrückstand auch etwas Di-undecyl-harnstoff, der bei 200° (12 mm) im Gemisch mit etwas Acetyl-undecylamin übergang. (Smp. des Destillats 81°) und den wir dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Ligroin (der Harnstoff ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Ligroin) und aus Alkohol reinigten. Smp. 103°⁵⁾.

5,54 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N₂ (16,5°, 728 mm)

C₂₃H₄₃ON₂ Ber. N 7,61 Gef. 7,53%

Über die Versuche, Laurinsäure-chlorid direkt in Eisessig abzubauen, werden wir später berichten⁶⁾.

Abbau der Isovaleriansäure.

Wir sind von käuflichem Isovaleriansäure-chlorid (*Kahlbaum*) ausgegangen. Ein rascher Umsatz in Benzol erfordert nach *Thiele* dargestelltes Natriumazid; die käuflichen Präparate zeigen nur langsame

¹⁾ Die wässrige Lösung blieb beim Ansäuern klar, enthielt also keine Laurinsäure.

²⁾ In andern Versuchen fanden wir den Siedepunkt bei 194—196° (14 mm) bzw. bei 188—190° (10 mm).

³⁾ *Blaise* und *Guérin*, Bl. [3] 29, 1211 (1903), finden ebenfalls 47—48°.

⁴⁾ Im Exsikkator, über Kaliumhydroxyd, verliert es mit der Zeit einen Teil des Chlorwasserstoffs. Nach 3 Wochen stimmten Stöckstoff- und Chlorgehalt schon nahezu auf das Halb-chlorhydrat. Vergl. dieselbe Beobachtung beim Acetyl-methylamin-chlorhydrat, S. 256.

⁵⁾ Der Schmelzpunkt des reinen Harnstoffs liegt nach *Curtius*, J. pr. [2] 89, 518 (1914), bei 105°.

⁶⁾ Vergl. auch die Diss. *Peter Lendorff*.

und unvollständige Einwirkung. Die Reaktionsflüssigkeiten wurden nach der ersten Abbaustufe filtriert, wobei wahrscheinlich etwas Iso-butyl-isocyanat verloren gegangen ist.

Isobutylamin-chlorhydrat: 5 g Säurechlorid in 10 cm³ Benzol und 2,7 g (ber. Menge) Natriumazid. Stickstoffentwicklung nach 20 Minuten zu Ende. Filtriert, Rückstand auf dem Filter mit heissem Benzol gut ausgewaschen und benzolische Lösung mit 3 cm³ konz. Salzsäure verkocht. Kohlendioxydentwicklung nach 20 Minuten nahezu 90% d. Th. (Aufgefangen 1000 cm³, Ber. 1155 cm³ CO₂). Der Isocyanatgeruch war vollständig verschwunden. Der Kolbeninhalt wurde in einer Porzellanschale vom Benzol befreit und bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Der Rückstand erstarrte in der Kälte und wurde über Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten 3,2 g Isobutylamin-chlorhydrat (71% d. Th.). Die Ausbeute könnte offenbar vergrössert werden, wenn die an sich überflüssige Filtration der Isocyanatlösung vermieden würde. Für die Analyse¹⁾ wurde das Produkt aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert und schliesslich mit trockenem Äther aus seiner absolut alkoholischen Lösung in glänzenden, farblosen Blättchen gewonnen. Das Rohprodukt ist sehr hygroskopisch, zerfliesst schon beim Stehen an der Luft; im reinen Zustand aber ist es völlig luftbeständig²⁾. Wir fanden seinen Schmelzpunkt nach kurzem vorherigen Sintern bei 164⁰ ³⁾.

6,11 mg Subst. gaben	0,77 cm ³ N ₂ (17 ⁰ , 722 mm)
112,3 mg Subst. gaben	147,1 mg AgCl
C ₄ H ₁₂ NCl	Ber. N 12,79 Cl 32,37%
Gef. „	13,10 „ 32,40%

Wir haben das Chlorhydrat ferner als N-Isobutyl-harnstoff⁴⁾ (durch Eindampfen seiner alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge in möglichst wenig Wasser gelöstem Kaliumcyanats gewonnen) charakterisiert. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist mehrmaliges Eindampfen der wässrigen Lösung erforderlich. Der Harnstoff wurde aus Aceton, in welchem er auch in der Kälte ziemlich löslich ist, umkrystallisiert. Unregelmässig geformte, spiessige, verwachsene Kry-stalle. Smp. nach kurzem vorherigen Sintern bei 141,5⁰.

¹⁾ Vergl. die stark von der Theorie abweichenden Analysen-Resultate für das Chlorhydrat und seine Platinchlorid-Doppelverbindung bei *Curtius* und *Hille* (J. pr. [2] **64**, 417/18 (1901)).

²⁾ Vergl. dagegen *Ed. Linnemann*, A. **162**, 24 (1872), und *P. Walden*, *H. Ulrich* und *G. Busch*, Z. physikal. Ch. **123**, 446 (1926), nach welchen die reine Substanz leicht und vollständig zerfliesslich ist.

³⁾ Nach *Ed. Linnemann*, A. **162**, 24 (1872), liegt er bei 160⁰; nach *Th. Curtius* und *H. Hille*, J. pr. [2] **64**, 417 (1901), zersetzt es sich, ohne zu schmelzen; *H. Thoms* und *F. Thümen*, B. **44**, 3723 (1912), finden den Schmelzpunkt bei 177/78⁰, *P. Walden* und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **123**, 446 (1926), bei 176⁰.

⁴⁾ *A. E. Dixon*, Soc. **67**, 559 (1895).

Das Chloroplatinat erhielten wir durch Eindampfen der wässrig alkoholischen Lösung der Komponenten bis zur beginnenden Krystallisation in den bekannten, prachtvoll orange-gelben, rhombusförmiger Blättchen und Säulen. Es zersetzt sich oberhalb 200° (Verfärbung¹⁾)

4,05 mg Subst. gaben 0,19 cm³ N₂ (17°, 722 mm)
 28,11 mg Subst. gaben 9,82 mg Pt
 $C_8H_{24}N_2PtCl_6$ Ber. N 5,37 Pt 35,09%
 Gef. „, 5,14 „, 34,93%

Isobutylamin: Das freie Amin wird wohl am besten über das Chlorhydrat gewonnen. Einerseits gelingt es, wegen des tiefen Siedepunktes von Isobutyl-isocyanat, nicht, dieses durch Erhitzen mit gelöschem Kalk in das Amin überzuführen, es sei denn man erhitzt im verschlossenem Gefäss, andererseits ist, nach der Behandlung mit wässrigem Alkali, eine nachträgliche Fraktionierung des Amins aus Benzol, Xylol oder Isoamyläther ohne grosse Verluste nicht möglich.

Acetyl-isobutylamin: Es ist besonders in diesem Falle wichtig, mit möglichst wenig Benzol auszukommen, da sonst der Umsatz mit Eisessig bedeutend mehr Zeit erfordert. Von einer Filtration der Isocyanatlösung sollte daher auch aus diesem Grunde abgesehen werden. Ohne Filtration benötigt die Kohlendioxydentwicklung ca. 1 Stunde, mit Filtration (und entsprechender Vermehrung des Lösungsmittels infolge des Auswaschens) dagegen 3—4 Stunden. Die abgespaltene Stickstoffmenge war nahezu theoretisch (Aufgefängen 1110 cm³, Ber. 1155 cm³); von Kohlendioxyd wurden 1050—1100 cm³ erhalten. Aus 5 g Isovaleriansäure-chlorid erhielten wir durch direkte Fraktionierung des Reaktionsgemisches 3,8 g Acetyl-isobutylamin vom Sdp. 227° (79% d. Th.).

In einem Fall haben wir mit Äther als Lösungsmittel gearbeitet, sind tatsächlich rasch vorwärts gekommen und haben eine gute Ausbeute erhalten (3,9 g Acetyl-isobutylamin oder 81,5% d. Th.). Trotzdem möchten wir erneut auf die Gefahr hinweisen, welche beim Verarbeiten ätherischer Lösungen von niedrigmolekularen Fettsäureaziden immer vorhanden ist²⁾.

Abbau der Essigsäure.

Wir hatten ursprünglich die Versuche eigentlich nur darum auf das Acetyl-chlorid ausgedehnt, um das qualitative Verhalten der niedrigmolekularen Fettsäure-chloride dem vereinfachten Abbauverfahren gegenüber kennen zu lernen, haben aber besonders wegen der Flüchtigkeit des Isocyanats kein präparativ verwertbares Resultat erwartet. Tatsächlich bleiben die Ausbeuten an Methylamin-chlorhydrat auch wesentlich hinter jenen bei höhermolekularen Fettsäuren zurück

¹⁾ Nach *Th. Curtius* und *H. Hille*, *J. pr.* [2] **64**, 418 (1901), zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, bei 210°; nach *O. Hecht*, *B.* **25**, 813 (1892), bei 225° unter Aufschäumen; nach *H. Thoms* und *F. Thümen*, *B.* **44**, 3723 (1912), beginnt es bei 224/25° sich zu zersetzen, schmilzt bei 230/32° und zersetzt sich dann unter starkem Aufschäumen.

²⁾ Vergl. S. 233.

(50—65% d. Th.), sind aber höher als diejenigen des ursprünglichen Hofmann'schen Verfahrens (46% d. Th.)¹⁾ und jenen der verbesserten Verfahren kaum nachstehend²⁾. Erfreulicher sind noch die Resultate für das Acetyl-methylamin, von welchem wir bei direktem Umsatz des Säurechlorids in Eisessig in verschiedenen Ansätzen ca. 70% der Theorie isolierten. Beim gewöhnlichen Verfahren schwanken die Ausbeuten, ebenso wie bei der Darstellung des Chlorhydrats, innerhalb ziemlich weiter Grenzen, da je nach der Dauer des Umsatzes und der zum Umsatz nötigen Badtemperatur mehr oder weniger des Isocyanats verloren gegangen ist.

Die für die Abspaltung des Stickstoffs erforderlichen Zeiten sind auch bei Verwendung desselben Azids nicht konstant. Im allgemeinen erforderte reines Natriumazid (*Raschig*) 6—7 Stunden³⁾, das nach *Thiele* gewonnene $\frac{3}{4}$ —1½ Stunden. Die Überführung von Methylisocyanat in das Methylamin-chlorhydrat war in 20—25 Minuten zu 90% beendet, erforderte aber zu ihrer Vollendung doch nahezu 1 Stunde. Der Umsatz desselben mit Essigsäure war in ca. 25 Minuten zu 90% abgelaufen und in weiteren 20—30 Minuten zu Ende. Dagegen ist der Abbau des Acetyl-chlorids zum Acetyl-methylamin in Eisessiglösung in wenigen (ca. 5 Minuten, inkl. Aufheizen) beendet, und das Produkt muss nur noch durch Abtrennung der Essigsäure und Fraktionierung isoliert werden.

Methylamin-chlorhydrat: Die besten Ausbeuten erhielten wir bei folgender Versuchsanordnung: Frisch destilliertes Acetyl-chlorid (wir gingen im allgemeinen von 3 oder 6 g aus) wurde in 10—20 cm³ trockenem Benzol gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Natriumazid versetzt (3 bzw. 6 g). Der Kolben, welcher mit einem kräftig wirkenden Kühlsystem verbunden war, wurde langsam im Paraffinbad angewärmt, und bei jener Temperatur gehalten, bei welcher die Stickstoffabspaltung eintrat (meist 70—80° Bad-Temperatur). Öfters setzte dagegen die Reaktion spontan ein und wurde dann event. durch Einstellen des Kölbchens in ein Kühlbad gemässigt. Wir haben daher, um in jedem Falle eine einwandfreie Gasmessung durchführen zu können, in einigen Versuchen das Benzol im Kölbchen über dem Natriumazid durch Einstellen in Eis ausgefroren, haben es dann mit der gekühlten benzolischen Lösung des Acetyl-chlorids überschichtet und erst nach dem Zusammensetzen der Apparatur durch Auftauen des Benzols das Acetyl-chlorid mit dem Azid in Berührung gebracht. Die Reaktion wurde auf jeden Fall durch Erwärmen auf 70—80° zu Ende geführt. Die aufgefangene Stickstoffmenge war 80—100% der berech-

¹⁾ Lit. hierzu vergl. *Beilstein*, 4. Auflage, 4, 33 (1922).

²⁾ Von diesen gibt eigentlich nur die von *François* (C. r. 147, 680 (1908), C. 1908, II 1771; vergl. auch *Beilstein* 4, 33 (1922)) ausgearbeitete Modifikation bessere Ausbeuten (72% d. Th.).

³⁾ Vergl. *K. H. Slotta und L. Lorenz*, B. 58, 1320 (1925).

neten. Die erkaltete Lösung wurde dann sofort mit 10—20 cm³ konz. Salzsäure versetzt, wobei meist unter Erwärmung und Gasentwicklung spontane Reaktion eintrat, welche wiederum event. durch Kühlen des Kölbchens gemässigt wurde. Erwärmen des Kölbchens auf 30—40° genügte in allen Fällen, um die Kohlendioxydentwicklung einzuleiten. Wir erhielten von ihr 60—75% der theoretischen Menge. Wir haben dann das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert und die zurückbleibende salzsaure Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der bei 110° getrocknete Rückstand wurde dreimal mit je 20 cm³ kochendem absolutem Alkohol extrahiert, vom anorganischen Rückstand getrennt und die Filtrate stark gekühlt. Den in Lösung verbliebenen Teil haben wir entweder durch wasserfreien Äther gefällt oder durch weiteres Einengen der Mutterlauge gewonnen. Erhalten im besten Falle (ausgehend von 6 g Acetyl-chlorid) 3,35 g Methylamin-chlorhydrat (entsprechend 65% d. Th.), durchschnittlich aber nur 60% der berechneten Menge. Das ätherische Filtrat hinterliess beim Eindunsten keinen Rückstand.

Um wenn möglich die Ausbeute noch zu vergrössern, haben wir in einem Falle die Umwandlung des Methyl-isocyanats in das Methylamin-chlorhydrat mit unmittelbar vorher in Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigter Salzsäure vorgenommen: 5 g Acetyl-chlorid in 20 cm³ Benzol. Eisgekühlte Lösung mit 5 g (ber. 4,15 g) Natriumazid (*Thiele*) versetzt. Spontanes Einsetzen der Reaktion. In 50 Minuten 90% des berechneten Stickstoffs abgespalten; zur Vollendung waren aber 1½ Stunden erforderlich. Aufgefangan 1330 cm³ (ber. 1440 cm³) Stickstoff oder 92,5% der Theorie. Isocyanatlösung durch Einstellen in Kältemischung gekühlt; darauf Zugabe von 30 cm³ in Kältemischung gesättigter Salzsäure. Einsetzen der Reaktion beim Aufwärmen auf Zimmertemperatur; sie war in wenigen Minuten zu Ende. Da Gasmessung und Endpunktsbestimmung wegen des gleichzeitig entweichenden Chlorwasserstoffs unmöglich, vorsichtigerweise Kolbeninhalt noch 1 Stunde auf 90° erwärmt. Aufarbeitung wie oben geschildert. Ausbeute 2,6 g Methyl-ammoniumchlorid (60,5% d. Th.). Die ätherische Mutterlauge liess beim Verdunsten keinen Rückstand. Das mit kochendem Alkohol dreimal extrahierte anorganische Salz (Natriumchlorid) enthielt noch etwas Methylamin-chlorhydrat; denn das mit Alkali in der Wärme aus ihm entwickelte Gas schwärzte Mercuronitratpapier. Nach erneuter zweimaliger Extraktion mit je 20 cm³ kochendem absolutem Alkohol war die Reaktion nur noch äusserst schwach. Das aus dem Alkohol in geringer Menge isolierte Chlorhydrat sinterte schon bei 170° und war bei 190° geschmolzen.

Ein mit Isoamyläther als Lösungsmittel angesetzter Versuch ergab nur eine geringe Ausbeute an Chlorhydrat, wohl weil der Grossteil des Methyl-isocyanats durch den Kühler entwichen ist. Ausser der hohen Temperatur könnte auch eine geringere Löslichkeit des Isocyanats im Isoamyläther daran schuld sein.

Den Schmelzpunkt der beim Abkühlen des Alkohols ausfallenden Fraktionen fanden wir bei ca. 226°; die durch Äther gefällten Anteile schmolzen regelmässig tiefer, manchmal, bei vorherigem Sintern, wenig über 200°¹⁾. Die Stickstoff- und Chlor-Bestimmungen ergaben aber auch für diese Anteile nahezu die für Methylamin-chlorhydrat berechneten Werte (vergl. unten). Sekundäres oder tertiäres Amin sind sicher

¹⁾ Die Vorschriften-Literatur (*Gattermann-Wieland*, *Krämer* und *Schrader* in *Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, C. S. *Marvel* und R. L. *Jenkins* in „Organic Syntheses“, B. III) gibt im allgemeinen keinen Hinweis auf die Schmelzpunkte der nach den von ihnen vorgeschlagenen Verfahren erhaltenen Produkte. Vergl. auch A. *Brochet* und R. *Cambier*, Bl. [3] 13, 536 (1895).

nicht vorhanden; denn wir vermochten in mehreren Versuchen dem tief schmelzenden Chlorhydrat (bis 3,5 g) durch trockenes Chloroform keine Spur einer darin löslichen Verbindung zu entziehen¹⁾. Dagegen sind Spuren von Ammoniumchlorid auch in jenen Produkten enthalten, bei deren Darstellung die Isocyanat-Lösung vorgängig der Verkochung mit Salzsäure filtriert worden ist. Das zweimal mit je 20 cm³ absolutem Alkohol extrahierte Rohprodukt sowohl wie die durch Äther aus der eingeengten alkoholischen Mutterlauge gefällten, leichter löslichen Anteile schmolzen nach vorherigem Sintern bei 200°. Sie zeigten zwar, bei 110° getrocknet, nahezu theoretisch auf Methylammoniumchlorid stimmende Chlorgehalte; aber die empfindliche, von *François*²⁾ angegebene Probe mit modifiziertem *Nessler*'schem Reagens deutete unverkennbar auf einen geringen Ammoniumchlorid-gehalt der Substanzen³⁾, (während die aus Alkohol auskrystallisierten Anteile sich als frei von Ammoniumsalz erwiesen⁴⁾). Wahrscheinlich entstammt das Ammoniumchlorid der Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure und Salzsäure⁵⁾, während seine Bildung aus Ammoniumazid (aus rein thermisch sich zersetzendem Stickstoffwasserstoff⁶⁾) wenig wahrscheinlich ist⁷⁾. Stickstoffwasserstoff kann in kleinen Mengen ja durch Verseifung noch unveränderten Acet-azids durch die wässrige Salzsäure frei gemacht werden oder auch aus dem überschüssig zugesetzten, in kleiner Menge in Benzol gelöst⁸⁾ Natriumazid herrühren. Auch ein geringer Säuregehalt des zur Verwendung gebrachten Acetyl-chlorids ist nicht auszuschließen⁹⁾.

Wird vor Zusatz der Salzsäure von einer Filtration abgesehen, so ist, bei Verwendung überschüssigen Natriumazids, diese Bildungsweise des Ammoniumchlorids noch naheliegender. Wir haben seine Gegenwart in einem Falle durch den mikroskopischen Nachweis der charakteristischen Ammoniumchlorplatinat-Krystalle wahrscheinlich gemacht. Der in Alkohol schwer lösliche, geringe Rückstand von mehr als 3 g tief schmelzendem Methylamin-chlorhydrat zeigte in diesem Versuch keinen Schmelzpunkt mehr. Natrium war durch die mikroskopische Uranylacetat-Probe nicht nachweisbar. Wir reinigten den Rückstand durch Sublimation; aber die nach dem Trocknen des Sublimats durchgeführten Analysen ergaben einmal nur 52,5%, ein andermal sogar nur 30,5% Chlor. (Ber. für Ammoniumchlorid Cl 66,28%). Bei den andern Versuchen liess sich überhaupt kein unschmelzbarer Rückstand isolieren, und die nach dem Auskochen mit Alkohol verbleibenden anorganischen Reste (Natriumchlorid) entwickelten bei der Behandlung mit Alkali kein ammoniakalisch riechendes oder Mercuronitratpapier schwärzendes Gas.

Der Ammoniumchlorid-gehalt des Methyl-ammoniumchlorids ist also in beiden Fällen gering, und es war uns daher auch nicht möglich, mit den in der Literatur vorgeschlagenen physikalischen Methoden eine Abtrennung desselben zu erreichen. Dass absoluter Alkohol nicht mehr taugte, haben wir schon erwähnt. Anreiben der Substanz mit einer zur Auflösung des Ganzen ungenügenden Menge Wasser¹⁰⁾ ergab einen Rückstand, dessen Schmelzpunkt sogar über jenem des in Wasser gegangenen Anteils lag (215°). Und schliesslich haben wir auch den von *C. S. Marvel* und *R. L. Jenkins*¹¹⁾ vor-

¹⁾ Vergl. *P. v. Romburgh*, R. **3**, 399 (1884); *J. Berthaume*, C. r. **150**, 1251 (1910), durch C. **1910**, II, 245.

²⁾ *M. François*, C. r. **144**, 857 (1907); durch C. **1907**, II, 94; vergl. auch *C. C. Erdmann*, Biol. Chem. **8**, 44 (1910).

³⁾ Fällung erst in der Hitze; Ammoniumchloridgehalt daher nach *François* 2⁰/₁₀₀.

⁴⁾ Auch in der Hitze keine Fällung; Ammoniumchloridgehalt daher unter 1⁰/₁₀₀.

⁵⁾ *Th. Curtius* und *J. Rissom*, J. pr. [2] **58**, 263 (1898); vergl. auch *L. M. Dennis* und *H. Isham*, Am. Soc. **29**, 31 (1907).

⁶⁾ Vergl. z. B. *Th. Curtius* und *F. W. Haas*, J. pr. [2] **102**, 92, 105 (1921); *Th. Curtius* und *Fr. Schmitt*, J. pr. [2] **105**, 181 (1923).

⁷⁾ Vergl. *A. Bertho*, B. **59**, 589 (1926).

⁸⁾ Nach *J. A. Cranston* und *A. Y. Livingstone*, Soc. **1926**, 503, sind in 100 g der gesättigten benzolischen Lösung beim Siedepunkt 0,10 g Natriumazid enthalten.

⁹⁾ Vergl. *G. Schroeter*, B. **42**, 3358 (1909).

¹⁰⁾ Vergl. *A. Brochet* und *R. Cambier*, Bl. [3] **13**, 536 (1895).

¹¹⁾ In „Organic Syntheses“ **3**, 69 (1923) (Herausgeber *T. Clarke*).

geschlagenen Weg gewählt, nämlich das Auskochen des Rohproduktes mit n-Butylalkohol, in welchem auch in der Siedehitze das Ammoniumchlorid praktisch unlöslich sein soll. Wir haben 1,7 g eines bei 180° sinternden und bei ca. 200° schmelzenden, bei 110° getrockneten und schon einmal mit Äthylalkohol behandelten Körpers dreimal mit je 10 g n-Butylalkohol bei 90—100° extrahiert, wobei übrigens noch nicht alles in Lösung gegangen war. Der Rückstand sinterte von 183° an und war bei 190° geschmolzen, das aus dem Alkohol gewonnene Produkt sinterte auch schon bei 183°, war aber erst bei 212° völlig geschmolzen. Wir erreichten also wohl eine Erhöhung des eigentlichen Schmelzpunktes, nicht aber des Sinterpunktes. Tatsächlich zeigte auch die aus dem Butylalkohol isolierte Fraktion noch eine positive Ammoniak-Reaktion (*François*). Dass aber doch eine Anreicherung des Salmiaks im Rückstand stattgefunden hat, schliessen wir aus der Tatsache, dass es nach weiterer Behandlung desselben mit Äthylalkohol gelungen ist, den weiter oben erwähnten unerschmelzbaren Rückstand zu gewinnen.

Auf eine chemische Reinigung des Chlorhydrats nach der ursprünglich von *François*¹⁾ vorgeschlagenen, später von *Erdmann*²⁾, *Berthaume*³⁾, *Weber*⁴⁾ und *Franzen*⁵⁾ nachgeprüften Methode mit Hilfe von gelbem Quecksilberoxyd haben wir verzichtet.

Analysen:

1. Präparat vom Sinterpunkt 181°, Smp. 200° (mit Äther aus der alkoholischen Lösung gefällt).

0,0632 g Subst. gaben 0,1342 g AgCl

0,0990 g Subst. gaben 0,2105 g AgCl

$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ Ber. Cl 52,52 Gef. 52,53; 52,60%

2. Präparat vom Sinterpunkt 180°, Smp. 200° (aus der vom überschüssigen Natriumazid filtrierten Isocyanatlösung).

8,20 mg Subst. gaben 17,45 mg AgCl

$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ Ber. Cl 52,52 Gef. 52,64%

3. Präparat vom Sinterpunkt 186°, Smp. 202° (mit Äther aus seiner alkoholischen Lösung gefällt).

5,67 mg Subst. gaben 1,05 cm³ N₂ (19°, 734 mm)

$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ Ber. N 20,79 Gef. 20,91%

Acetyl-methylamin: Da dessen Darstellung auf dem gewöhnlichen, in 2 Stufen geführten Wege infolge der grossen Flüchtigkeit sowohl des Acetylchlorids wie auch des Methylisocyanats nur 50 bis wenig über 60% Ausbeute an reinem Produkt lieferte, haben wir neuerdings versucht, in der direkten, einstufigen Verarbeitung des Acetylchlorids in Eisessig eine raschere und ergiebigere Methode zu finden. Tatsächlich führten die Versuche bei diesem aliphatischen Säurechlorid, im Gegensatz zum Benzoylchlorid⁶⁾, zu dem erhofften Resultat⁷⁾. Die

¹⁾ *M. François*, C. r. **144**, 567 (1907); *J. pharm. chim.* **25**, 517 (1907)

²⁾ *C. C. Erdmann*, *J. Biol. Chem.* **3**, 41 (1910).

³⁾ *J. Berthaume*, C. r. **150**, 1251 (1910).

⁴⁾ *F. C. Weber* und *J. B. Wilson*, *J. Biol. Chem.* **35**, 391 ff. (1918).

⁵⁾ *H. Franzen* und *A. Schneider*, *Bioch. Z.* **116**, 195 (1921).

⁶⁾ Vergl. S. 258.

⁷⁾ So dass wir nicht zögern werden, uns diesen Weg auch bei anderen aliphatischen Säurechloriden neuerdings genauer anzusehen, wiewohl weiter zurückliegende Vorversuche bei höhermolekularen Säuren wenig erfolgreich verlaufen sind. Aus den bisherigen, allerdings noch unvollständigen Beobachtungen, über welche wir später zusammenfassend berichten wollen, müssen wir schliessen, dass der Erfolg beim Acetylchlorid offenbar der Tatsache zu verdanken ist, dass dem Säurechlorid und dem Lösungsmittel derselbe Säurerest zugrunde liegt, so dass also die Möglichkeit des einstufig geführten Abbaus vom Acetylchlorid zum Acetyl-methylamin schon aus diesem Grunde nicht verallgemeinert werden darf.

Ausbeuten überstiegen zwar auch nicht 72% der Theorie, waren aber bei Innehaltung bestimmter Bedingungen weniger schwankend als bei der gewöhnlichen Methode. Dimethyl-harnstoff haben wir nicht begegnet¹⁾, Methyl-carbamin-azid²⁾ oder Umwandlungsprodukte desselben nicht zu isolieren versucht. Da sich Natriumazid schon in der Kälte in Eisessig löst, aber offenbar nur in geringem Ausmasse mit demselben reagiert, in der Hitze aber die Umwandlung desselben in Stickstoffwasserstoff und Natriumacetat rasch stattfindet und mit der Zeit vollständig wird³⁾, wollten wir zunächst eine Ausbeute-Verminderung dadurch vermeiden, dass wir einmal überschüssiges Natriumazid zur Anwendung brachten und ferner das Reaktionsgemisch vor der Erwärmung einige Zeit in der Kälte stehen liessen. Die Ausbeuten an Acetyl-methylamin (53% d. Th.) waren aber wider Erwarten bedeutend geringer als beim sofortigen Unterstützen der spontan einsetzenden Temperatursteigerung. Die besten Resultate (72% d. Th.), und zwar reproduzierbar, erhielten wir interessanterweise dann auch bei jenen Versuchen, bei welchen wir die Reaktion unserer Kontrolle entlaufen liessen (bei ca. 75° Bad-Temperatur), so dass in stürmisch verlaufender Reaktion in wenigen Minuten die gesamte Gasmenge abgespalten war. In Übereinstimmung hiemit fanden wir bei der langsam geleiteten Reaktion nur 89%, beim stürmisch verlaufenden Umsatz dagegen 100% der berechneten Kochsalzmenge im anorganischen Rückstand.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches machte uns zunächst einige Schwierigkeiten, da wir versuchten, durch direkte Fraktionierung desselben das reine Acetyl-methylamin zu isolieren. Offenbar hält dieses die Essigsäure chemisch gebunden (als Acetyl-methylamin-acetat) zurück; denn trotz der grossen Siedepunkts-Differenzen stieg die Temperatur im Dampfraum ohne jeden merklichen Sprung von 120° bis hinauf zum Siedepunkt des Acetyl-methylamins⁴⁾. Sogar in der von 170—200° aufgefangenen Fraktion gab sich die Gegenwart der Essigsäure schon durch den Geruch zu erkennen. Andererseits enthielten auch die vor 196° übergelassenen Anteile schon Acetyl-methylamin, wie sich durch Ausfällung seines Chlorhydrates aus einer ätherischen Lösung zeigen liess. Die zwischen 196° und 204° aufgefangene Fraktion erstarrte nicht bei Zimmertemperatur, und selbst der aus ihr durch erneute Fraktionierung zwischen 201° und 204° gewonnene Körper sinterte schon bei 21°, während die letzten Krystalle bei 27° verschwanden. Überdies lässt sich schon aus den zu 80—90% der Theorie berechneten Ausbeuten an Acetylkörper, im Vergleich mit den später erhaltenen, auf einen grossen Essigsäure-Gehalt der Präparate schliessen. Tatsächlich ergab auch die Stickstoff-Analyse des flüssigen Anteils einer allerdings zwischen 196° und 202° destillierten und nicht völlig ausgefrorenen Substanz nur 15,8% (statt ber. 19,7%) Stickstoff.

Um völlig Essigsäure-freie Präparate zu erhalten, haben wir daher in späteren Versuchen das bei Atmosphärendruck und Bad-Temperatur bis 170° von der Hauptmenge der Essigsäure befreite Produkt in Äther aufgenommen, mit trockener Soda oder festem Kaliumhydroxyd entsäuert, filtriert und fraktioniert. Der Quecksilberfaden stellte sich dann (nach einem Vorlauf von 2—3 Tropfen, welcher aber, nach dem

¹⁾ Vergl. S. 258.

²⁾ Vergl. Anm. 1, S. 235.

³⁾ Vergl. S. 259.

⁴⁾ Vergl. die ähnlichen Beobachtungen beim Acetyl-undecylamin, S. 246.

Gewicht des daraus erhaltenen Chlorhydrats berechnet, ebenfalls nahezu reines Acetyl-methylamin ist) sofort auf die Siedetemperatur des Acetyl-methylamins ein (202—204° unter 726 mm) und hielt sich dann innerhalb zweier Grade konstant. Der geringe Rückstand im Destillationskolben wurde in Äther gelöst, das darin enthaltene Acetyl-methylamin als Chlorhydrat gefällt und das Filtrat eingedunstet: Geringer, schmieriger Rückstand; kein Dimethyl-harnstoff.

Den Schmelzpunkt des Acetyl-methylamins fanden wir bei 27—28°. Spuren von Essigsäure beeinflussen ihn sehr stark; denn selbst nach Entsäuerung mit Soda erhielten wir noch Präparate mit einem Sinterpunkt wenig über 20°¹⁾.

Wir sind im allgemeinen von 5 g Acetyl-chlorid ausgegangen und haben 5 g (statt ber. 4,15 g) Natriumazid angewendet. Beim Umsatz in Eisessig haben wir anfänglich 20 cm³ Lösungsmittel, später aber, um die stürmische Reaktion etwas zu mässigen, 50 cm³ genommen. Die Reaktion trat auch bei Verwendung des reinen käuflichen Azids (*Raschig*) spontan ein. In einer Reihe von Versuchen, bei welchen wir aber eben nur Ausbeuten von 50—63% d. Th. Acetyl-methylamin erhielten, haben wir sie durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Öl und sorgfältiges Aufheizen (auf 65—70°) so geleitet, dass die Gasabspaltung in ½—1½ Stunden zu Ende war (90% derselben in ca. 20 Minuten).

Der Umsatz in Benzol erforderte bei der Anwendung reinen käuflichen Azids (*Raschig*) 1½—2 Stunden; die Kohlendioxyd-Abspaltung alsdann 45 Minuten bis 1 Stunde. Stickstoffausbeute 90—100% d. Th.; diejenige des Kohlendioxyds, bei Verwendung theoretischer Mengen Natriumazids, meist gegen 90%. Im allgemeinen 5 g Acetyl-chlorid in 15—50 cm³ Benzol und 5 g Natriumazid (ber. 4,15 g). Nach vollständiger Stickstoffabspaltung Erwärmen mit 10—30 cm³ Eisessig (ohne vorherige Filtration). Da die Ausbeuten an Acetyl-methylamin nicht reproduzierbar von bestimmten Versuchsanordnungen abhängig zu machen waren, verzichteten wir auf eine genaue Wiedergabe derselben²⁾. Die Ausbeuten sanken nie unter 52%, überstiegen aber auch nie 63% der Theorie. Ein Versuch in Benzol-Eisessig-Lösung (2:1) lieferte in 1 Stunde 78% der berechneten Gasmenge und 80% der berechneten Menge Acetyl-methylamin (essigsäurehaltig; Sdp. 196—204°).

Analyse des geschmolzenen Anteils eines bei 23° sinternden Präparates:

8,47 mg Subst. gaben 1,48 cm³ N₂ (20°, 718 mm)

C₃H₇ON Ber. N 19,18%

Gef. „ 19,23%

Das destillierte Acetyl-methylamin erstarrt beim Abkühlen zu farblosen, zentimeterlangen Nadeln und Balken. Es zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

¹⁾ Vergl. die Analyse des geschmolzenen Anteils eines solchen Präparates S. 255.

²⁾ Einzelheiten in der Diss. *Peter Lendorff*.

In Ligroin ist es unlöslich (auch in der Wärme, im Gegensatz zu den höhermolekularen acetylierten Aminen). Es bildet ein instabiles normales Chlorhydrat, welches beim mehrwöchentlichen Stehen über Kaliumhydroxyd die Hälfte seines Chlorwasserstoffs verliert. Es verhält sich also in dieser Beziehung ganz analog seinem Stammkörper, dem Acetamid, welches ja auch befähigt ist, sowohl ein normales wie ein anormales Chlorhydrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Chlorwasserstoff zu bilden¹⁾.

$C_3H_7ON \cdot HCl$ Ber. N 12,79 Cl 32,42%
 $(C_3H_7ON)_2 \cdot HCl$ Ber. N 15,35 „ 19,48%

Gef. (an aufeinanderfolgenden Tagen): N 11,37; 12,38; 14,44; 14,44; nach 7 Tagen 14,80; nach 2 Wochen 14,70; nach 3 Monaten 15,54%.

Gef. Cl nach 3 Monaten 19,52%; 19,70%

Der Versuch, auf Grund der raschen Darstellung und der guten Ausbeuten an Acetyl-methylamin das Methylamin-chlorhydrat durch einfaches Eindampfen desselben mit konz. Salzsäure zu gewinnen, scheiterte an der Flüchtigkeit des Acetyl-methylamins mit den Wasserdämpfen²⁾. Von 1,55 g in 10 cm³ Wasser gelöster Substanz gingen beim Eindampfen 0,70 g verloren. Mercuronitratpapier wurde durch die Dämpfe nicht geschwärzt. Das auf diesem Weg gewonnene Chlorhydrat war, aus Alkohol umkrystallisiert, frei von Ammoniumchlorid (weniger als 1% nach François³⁾), ebenso wie übrigens das durch Kalk-Destillation aus dem Acetyl-methylamin gewonnene Produkt.

Abbau der Benzoesäure.

Das Benzoyl-chlorid war das erste Säurechlorid, welches wir dem modifizierten Abbauverfahren unterworfen haben, weil die zu erwartenden Produkte wohlcharakterisierte Verbindungen sind, welche leicht identifiziert werden können.

Ebenso hatte das Benzoyl-chlorid als Beispiel für einige der Vorversuche gedient, welche die primäre Überführung der Isocyanate in die Harnstoffe bezweckten, um nämlich den bei Chaulmoograsäure⁴⁾ beschriebenen Abbau vorzubereiten⁵⁾. Wir wollen diese Vorversuche, welche gleichzeitig auch dem Studium der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Natriumazide und der Wahl des geeigneten Lösungsmittels für eine quantitative Überführung der Säurechloride in die Isocyanate dienen sollten, deren Resultate aber zu keinen weitergehenden allgemeinen Schlüssen führten und daher im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit weniger interessieren, nur kurz zusammenfassen⁶⁾. Selbstredend sind auch die übrigen Abbauversuche am Benzoyl-chlorid nur als Modellversuche zu bewerten; denn es wird niemandem einfallen, etwa das Anilin auf diesem Wege zu gewinnen.

Diphenyl-harnstoff: Je 3 g Benzoyl-chlorid (rektifiziert) und 1,5—2 g Natriumazid. Als Lösungsmittel wählten wir zunächst trockenen Äther, weil er beim nach-

¹⁾ A. Strecker, A. **103**, 322 (1857); A. Pinner und Fr. Klein, B. **10**, 1896 (1877).

²⁾ Die Verseifung müsste also im Einschlussrohr ausgeführt werden.

³⁾ Vergl. Anm. 2, S. 252.

⁴⁾ loc. cit., Seite 650.

⁵⁾ Da sowohl der Homohydnocarpyl-carbaminsäure-äthylester wie auch der sym.-Homohydnocarpyl-harnstoff noch unbekanntere Verbindungen waren, die uns aus einem anderen Grunde interessierten, wollten wir auf ihre Isolierung nicht verzichten.

⁶⁾ Einzelheiten siehe Dissertation der Frau Grüntuch.

trägliehen Verkochen mit Wasser leicht zu entfernen war. Der Umsatz mit dem nach *Thiele* gewonnenen Azid trat meist spontan ein, wobei der Äther ins Sieden geriet, und das Natriumchlorid als voluminöse Fällung das Lösungsmittel erfüllte. Wir haben dann manchmal ohne grosse Einbusse an Diphenyl-harnstoff die weitere Erwärmung des Kölbchens schon nach 5 Minuten abgebrochen, auf jeden Fall nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und sofort mit Wasser verkocht. Reines Azid (*Raschig*) reagierte viel langsamer. Meist war die Stickstoffentwicklung nach ca. 4 Stunden zu Ende, dauerte aber oft bedeutend länger, und manchmal wurde überhaupt keine Reaktion beobachtet¹⁾. Wir konnten sie dann in einzelnen Fällen durch Zusatz von 2—3 Tropfen Wasser oder durch Verwendung feuchten Äthers, in andern Fällen durch einige Tropfen Ammoniak auslösen; doch waren diese Hilfsmittel nicht zuverlässig, und auch Natriumäthylat, Hydrazin konnten in solchen Fällen nicht helfen. Benzol als Lösungsmittel führte immer zum Ziel; aber die zum Umsatz benötigten Zeiten waren bedeutend länger als bei der Verwendung von Äther als Lösungsmittel. (Azid *Thiele* $1\frac{1}{2}$ —3 Stunden, Azid *Raschig* 4—12 Stunden.)

Nach dem Verkochen mit Wasser²⁾ und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir, bei der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel, über 80% der Theorie Diphenyl-harnstoff, bei der Verwendung von Äther dagegen nur 60—74% neben ungefähr 4% Benzanilid, bis 17% Benzoesäure und ca. 4% Anilin (als Benzanilid gewogen). Die Überführung von Benzazid in Phenyl-isocyanat gelingt also offenbar in Äther bedeutend weniger quantitativ als in Benzol, was durch die grosse Menge zurückgebildeter Benzoesäure erwiesen wird. Das Benzanilid andererseits verdankt seine Entstehung wohl der Reaktion von Phenyl-isocyanat und Benzoesäure³⁾ und das Anilin wird durch Hydrolyse des Harnstoffs entstanden sein⁴⁾.

Anilin-chlorhydrat: Je 3 bzw. 6 g Benzoyl-chlorid wurden in benzolischer Lösung ins Phenyl-isocyanat verwandelt und dieses durch Verkochen seiner Lösung mit konz. Salzsäure in das Anilin-chlorhydrat übergeführt. Ausführung analog wie bei den Fettsäuren beschrieben, nur dass, wie schon erwähnt, die erste Abbaustufe durchschnittlich etwas mehr Zeit in Anspruch nahm (Azid *Thiele* $1\frac{1}{2}$ —3 Stunden)⁵⁾. Die Kohlendioxydabspaltung andererseits war in 15 Minuten zu Ende. Aufarbeitung ähnlich wie bei den aliphatischen Amin-chlorhydraten oder durch Extraktion des Anilins aus der alkalisch gemachten Lösung durch Äther, Trocknen desselben und Ausfällen mit trockenem Chlorwasserstoff. Ausbeuten 73%, 74% und 76% der Theorie.

Anilin: Sind die Isocyanate der untersuchten aromatischen Säuren, wie das Phenyl-isocyanat, leicht flüchtig, so werden die Amine, ähnlich wie die freien Amine aus den niederen Fettsäurechloriden, bequemer über die Chlorhydrate gewonnen. Ausführung wie beim

¹⁾ Dasselbe haben wir sogar mit gewissen nach *Thiele* selbst dargestellten Präparaten beobachtet, so dass also schon wegen dieser nur unter günstigen Bedingungen rasch verlaufenden Reaktion die Wahl des Äthers als Lösungsmittel dahinfallen muss.

²⁾ Da das Phenyl-isocyanat mit Wasserdämpfen flüchtig ist, haben wir am Rückflusskühler erhitzt. Vorgelegter Alkohol blieb frei von irgendwelchen flüchtigen Produkten.

³⁾ Welche zwar, wie uns besondere Versuche gelehrt haben, nur langsam aufeinander einwirken.

⁴⁾ Vergl. *E. Mohr*, J. pr. [2] **71**, 146 (1905).

⁵⁾ Gerade beim Benzoyl-chlorid kamen die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der in verschiedenen Ansätzen nach *Thiele* hergestellten Natriumazid-Präparate in den Reaktionszeiten recht deutlich zum Ausdruck.

Heptadecylamin beschrieben. Neben Anilin geht bei der Kalk-Destillation auch etwas Diphenyl-harnstoff in die Vorlage. Dass das Anilin (und auch die übrigen Amine) nicht der primären Harnstoffbildung sein Entstehen verdankt, sondern direkt aus dem Isocyanat entsteht¹⁾, lehrte ein besonderer Versuch mit Diphenyl-harnstoff. Er ging bei der Destillation mit gelöschtem Kalk fast quantitativ als solcher mit den Wasserdämpfen in die Vorlage.

Aus 6 g Benzoyl-chlorid erhielten wir 3 g Anilin (75,5% d. Th.); daneben 0,2—0,4 g Diphenyl-harnstoff (4—9% d. Th.).

Acetanilid: Den Umsatz des Benzoyl-chlorids zu Acetanilid direkt durch Verkochen seiner Eisessig-Lösung mit Natriumazid vorzunehmen, wie das zunächst naheliegend gewesen wäre, geht nicht an. Setzt man nämlich Benzoyl-chlorid in Eisessig um, so verläuft zwar die Reaktion mit Natriumazid sehr rasch, geradezu stürmisch, wenn die Temperatur nicht sorgfältig gesteigert wurde; aber die durch Abdestillieren des Eisessigs unter vermindertem Druck isolierte feste Masse enthält nur wenig Acetanilid neben Diphenyl-harnstoff, Benzoesäure und einem bei seiner Isolierung aus Benzol durch Petroläther, aus Alkohol mit Wasser oder aus Äther zunächst als gelbes bis rotes Öl sich ausscheidenden, bald erstarrenden Körper, dessen meist rechtwinklig begrenzte, quadratische und gestreckte Plättchen darstellende Krystalle nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol oder aus Wasser (in welchem sie sich nur schwer lösen und aus dessen Lösung sie andererseits auch nur sehr langsam wieder erscheinen) bei 103—104° schmelzen, dessen Stickstoffgehalt mit jenem des Diphenyl-harnstoffs übereinstimmt und dessen Löslichkeiten denen des Acetanilids ähnlich sind. Da verschiedene Modifikationen des Versuchs (worunter Verwendung eines Gemisches von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Eisessig als Lösungsmittel, ½—1-stündiges Stehenlassen der vermischten Ausgangsstoffe vor dem Erwärmen, Verwendung berechneter Mengen und überschüssigen Natriumazids) keine wesentliche Änderung der auf die Acetanilid-Ausbeute bezüglichen Resultate zeitigten, das Experiment also in bezug auf unseren damaligen Zweck als misslungen zu betrachten war, hatten wir den Reaktionsverlauf nicht näher verfolgt, werden aber bei der Übertragung des modifizierten Abbauverfahrens auf die aromatischen Säuren näher auf ihn eintreten²⁾.

In einem Versuch, bei welchem Natriumazid (*Raschig*) in berechneter Menge Anwendung gefunden hatte, wurden z. B. neben 0,4 g Acetanilid mehr als 0,3 g Diphenyl-harnstoff, 0,25 g Benzoesäure und 0,4 g eines Gemisches von Acetanilid und dem noch nicht identifizierten Körper erhalten. Das oben erwähnte rote Öl enthält offenbar Phenyl-carbaminsäure-azid³⁾. Wir versuchten, es durch Ausziehen mit heissem Wasser

¹⁾ Vergl. auch *E. Mohr*, J. pr. [2] **71**, 146 (1905).

²⁾ Siehe auch die Diss. der Frau *L. Grüntuch*.

³⁾ Vergl. *Th. Curtius* und *T. S. Hofmann*, J. pr. [2] **53**, 517, 530 (1896); *Th. Curtius* und *A. Burkhardt*, J. pr. [2] **58**, 205 (1898); *E. Oliveri-Mandalà* und *F. Noto*, G. **43**, I, 311 (1913).

vom Acetanilid zu trennen. Der so erhaltene Körper schmolz dann zunächst auch noch zu einem braunroten Öl, nach wiederholtem Umfällen aber farblos, und sein Stickstoffgehalt war bedeutend geringer als derjenige des Phenyl-carbaminsäure-azids (Ber. N 34,56, Gef. 13,15; 13,14; 13,13%)¹⁾. Eigentümlich ist, dass sein Schmelzpunkt genau demjenigen des Phenyl-carbaminsäure-azids entspricht. Er zeigte, nach dem Aufkochen mit konz. Salzsäure, noch eine positive *Runge'sche* Reaktion²⁾; doch könnten auch Spuren von Acetanilid dafür verantwortlich zu machen sein. Wir werden die Verbindung noch genauer untersuchen, da sie für die vollständige Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Bedeutung ist.

Eine mögliche Ursache des unerwarteten Reaktionsablaufs liegt zunächst in der leichten Löslichkeit des Natriumazids in Eisessig, mit welchem es sich schon in der Kälte zu einem gewissen Betrag zu Natriumacetat und Stickstoffwasserstoffsäure umsetzt (Gasblasen, ein über die Lösung gehaltener Tropfen einer Silbernitrat-Lösung trübt sich sofort). In der Wärme (70—80°) ist dieser Umsatz, wie wir durch einen besonderen Versuch nachgewiesen haben, quantitativ, so dass nach einiger Zeit die Essigsäure alle Stickstoffwasserstoffsäure aus ihrem Salz vertrieben hat. Geben wir also zu einer Lösung von Benzoyl-chlorid in Eisessig festes Natriumazid, so löst sich dieses auf, reagiert zwar mit Benzoyl-chlorid unter Bildung von Benzazid, setzt sich aber z. T. auch mit dem Eisessig zu den oben erwähnten Produkten um, so dass wir also zu einem gewissen Zeitpunkt neben dem Benzazid in der Lösung auch Benzoyl-chlorid, Phenyl-isocyanat, Eisessig, Natriumacetat, Stickstoffwasserstoff und event. Chlorwasserstoff finden werden. Damit sind aber eine grosse Reihe von Nebenreaktionen möglich geworden (wie z. B. Reaktionen zwischen Benzoyl-chlorid und Natriumacetat, Benzoyl-chlorid und Eisessig³⁾, Phenyl-isocyanat und Stickstoffwasserstoff⁴⁾, und die sich an die primär stattfindenden Reaktionen anschliessenden Umsetzungen), so dass es eher überrascht, dass aus der Fülle von Reaktionsmöglichkeiten doch nur relativ wenig Reaktionsprodukte hervorgehen.

Offenbar ist doch die Reaktionsgeschwindigkeit in einer oder einigen wenigen bestimmten Richtungen so gross, dass alle die übrigen Reaktionen überhaupt nicht sichtbar werden. Welches diese Reaktionen sind, sollen eben weitere Versuche entscheiden. Jedenfalls ist es nicht das Phenyl-isocyanat, welches, wenigstens in Abwesenheit von Natriumacetat, mit dem Eisessig anormal reagiert; denn die sogleich zu beschreibenden Versuche nach dem gewöhnlichen Verfahren haben, wie erwartet, hierbei Acetanilid ergeben.

Besonders auffallend ist das Auftreten von Diphenyl-harnstoff unter den Reaktionsprodukten, da ja während des ganzen Vorganges weder Benzazid noch Phenyl-isocyanat mit Wasser in Berührung gekommen sind. Einen ähnlichen Fall hat vor einiger Zeit *Lindemann*⁵⁾ beobachtet; denn er erhielt beim Erhitzen von Dinitro-3,5-chlor-4-benzazid in Eisessig den s. Bis-(dinitro-3,5-chlor-4-phenyl)-harnstoff, ohne andere Reaktionsprodukte zu erwähnen. Demnach wäre wohl das Benzazid für den anormalen Reaktionsverlauf verantwortlich zu machen, wofür ebenfalls die Tatsache spricht, dass wir auch bei jenen Versuchen Diphenyl-harnstoff erhielten, bei welchen wir das Gemisch der Ausgangsstoffe vor der Erwärmung erst $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen liessen, wobei also wohl die Verwandlung des Chlorids in das Azid stattfinden konnte, die Einwirkung von Natriumazid auf Essigsäure aber wahrscheinlich nur gering war.

Wir wollen die schon jetzt über die direkte Verarbeitung des Benzoyl-chlorids in Eisessig vorliegenden Versuchsergebnisse in ihren Einzel-

¹⁾ Eine Zersetzung des Phenyl-carbaminsäure-azids durch das heisse Wasser sollte andererseits Diphenyl-harnstoff liefern. Auf diesen stimmt der Stickstoffgehalt, nicht aber das physikalische Verhalten der isolierten Verbindung.

²⁾ Vergl. *Ed. Ritsert*. Pharm. Ztg. **33**, 327, durch Z. anal. Ch. **27**, 666 (1888).

³⁾ *A. Béhal*, C. r. **148**, 648 (1909).

⁴⁾ Vergl. *Ann.* **1**, S. 235.

⁵⁾ *H. Lindemann* und *W. Wessel*, B. **58**, 1221 (1925).

heiten späteren Mitteilungen vorbehalten und geben also im folgenden nur die genaueren Daten für jene Versuche, welche wir nach dem gewöhnlichen Verfahren ausgeführt und welche auch die erwarteten Resultate geliefert haben:

3 g Benzoyl-chlorid in 15 cm³ Benzol und 1,8 g Natriumazid (*Raschig*). 4-stündiges Kochen am Rückflusskühler führte zu einer quantitativen Stickstoffabspaltung (Aufgefangen 610 cm³, Ber. 603 cm³). Filtrieren¹); Filtrerrückstand mit möglichst wenig heissem Benzol gewaschen und mit 10—15 cm³ Eisessig (enthaltend 5% Essigsäureanhydrid) $\frac{1}{2}$ Stunde im Paraffinölbad erhitzt. Isocyanat-Geruch dann vollständig verschwunden. Benzol und überschüssiger Eisessig unter vermindertem Druck entfernt. Rückstand mit siedendem Wasser extrahiert und heiss filtriert. Aus der in Eis gekühlten Lösung schied sich alsdann reines Acetanilid vom Smp. 115° aus. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert; das aus dem Äther erhaltene Acetanilid war aber nicht ganz rein²). Erhalten 2,6 g Acetanilid (90% d. Th.). (Ber. N 10,3, Gef. 10,1%.) Der in siedendem Wasser schwerlösliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und wurde als Benzanilid vom Smp. 160° identifiziert. Erhalten 0,11 g Benzanilid (5,6% d. Th.).

Andere, in gleicher Weise ausgeführte Versuche, ergaben Ausbeuten von 93%, 86% Acetanilid und 7,5 bzw. 6,0% Benzanilid. Versuche, in welchen Eisessig ohne Essigsäureanhydrid-Zusatz Verwendung gefunden hatte, liessen bedeutend mehr Benzanilid entstehen (27% Benzanilid neben 69% Acetanilid, bzw. 22% Benzanilid neben 78% Acetanilid). In einem Versuch erhielten wir auch etwas Diphenylharnstoff, der aber sein Entstehen wahrscheinlich dem Eindringen von Feuchtigkeit in die Lösung zu verdanken hatte. Xylol als Lösungsmittel mit nach *Thiele* gewonnenem Natriumazid liess nach 3 Stunden etwa 90% der berechneten Menge Stickstoff entstehen, und die Aufarbeitung lieferte dann 2,4 g oder 83% d. Th. Acetanilid neben 0,2 g oder 10% d. Th. Benzanilid. Bei einem mit (durch Aceton) umgefälltem *Raschig*'schem Azid ausgeführten Versuche in Benzol erforderte die Stickstoffabspaltung 8 Stunden; sie begann erst nach längerem Erhitzen. Die Ausbeute war aber den oben genannten gleich.

Erwähnen wollen wir noch beiläufig, dass man eine ganz hübsche Ausbeute an Benzanilid erhält, wenn man eine ätherische Benzoyl-chlorid-Lösung mit in Wasser gelöstem Natriumazid behandelt. Neben Benzanilid findet sich natürlich auch etwas Diphenylharnstoff. Wir haben den Versuch nicht quantitativ durchgeführt.

¹) Nur nötig, wenn aus irgendwelchen Gründen Natriumazid im Überschuss Verwendung gefunden hat. Der in diesem Falle nachträglich sich bildende Stickstoffwasserstoff bzw. das gleichzeitig entstehende Natriumacetat werden sonst den Reaktionsverlauf wieder komplizieren. Anwesenheit von viel Natriumacetat ist übrigens bei der Aufarbeitung der Versuche hinderlich, da es sich bei der Gegenwart auch nur geringer Mengen Eisessig in warmem Benzol, Äther usw. auflöst und aus den erkaltenden Lösungsmitteln z. T. wieder auskrystallisiert.

²) Vielleicht mit dem oben erwähnten Körper vom Smp. 103—104° verunreinigt.

Über die mit *m*-Nitrobenzoyl-chlorid ausgeführten Abbaueversuche werden wir nach Abschluss der im Gang befindlichen Untersuchungen Genaueres berichten. Weiter zurückliegende Vorversuche hatten sowohl beim Verkochen der (noch Säureazidhaltigen?) Isocyanatlösung mit konz. Salzsäure wie bei deren Behandlung mit Eisessig unter anderen Produkten den *s*. Bis-(*m*-Nitrophenyl)-harnstoff geliefert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Sur un essai de transposition du pentacétylglucose α en pentacétylglucose β

par Alfred Georg.

(S. II. 29.)

Tandis que chez les sucres réducteurs le passage de l'une à l'autre des deux formes mutamères α et β s'effectue spontanément en solution (phénomène de la mutarotation), il n'en est plus de même pour ceux de leurs dérivés chez lesquels la fonction hydroxyle du groupe pseudoaldéhydrique (ou pseudocétonique) a été bloquée par un substituant. Ainsi les deux pentacétylglucoses, α et β , sont parfaitement stables en solution et ne présentent pas la moindre trace de mutarotation. Celle-ci peut cependant être provoquée par l'adjonction de certains catalyseurs.

En effet, en 1889 déjà, *Ernig et Königs*¹⁾ observaient que le chauffage du pentacétate β (considéré à l'époque comme l'acétate d'un diglucose) avec de l'anhydride acétique en présence d'un peu de chlorure de zinc, le transformait en α -pentacétylglucose, observation qui fut confirmée en 1895 par *Tanret*²⁾. Cette réaction fut étudiée de plus près par *Jungius*³⁾ en 1905. Il trouva qu'en présence de chlorure de zinc il s'établit en solution dans l'anhydride acétique un équilibre mobile entre les formes α et β du pentacétylglucose, équilibre qui est le même que l'on parte de la forme α ou de la forme β (correspondant à environ 90% de la forme α). Un équilibre analogue a été obtenu par *Jungius* en ajoutant un peu d'anhydride sulfurique à une solution chloroformique de ces mêmes acétates.

C'est de cette réaction que s'est servi *Hudson*⁴⁾ dès 1915 pour obtenir les formes α encore inconnues des peracétates de toute une série de sucres (xylose, mannose, galactose, lactose, maltose, gentiobiose, etc.). Tout récemment *Pacsu*⁵⁾ a obtenu le même résultat en traitant par le chlorure stannique les acétates β en solution dans le chloroforme. Sa

¹⁾ B. **22**, 1464 (1889).

²⁾ Bl. [3], **13**, 271 (1895).

³⁾ Z. physikal. Ch. **52**, 97 (1905).

⁴⁾ Am. Soc. **37**, 2748, 1280, 1589, 1270, 1276 (1915); **39**, 1272 (1917).

⁵⁾ B. **61**, 137 (1928).

méthode, au contraire de la précédente, s'applique également aux glucosides β .

En ce qui concerne les acétates, toutes ces méthodes ne permettent cependant d'obtenir que la forme α à partir de la forme β , et non l'inverse, vu que la proportion de cette dernière dans l'équilibre mobile est beaucoup trop faible pour en permettre une isolation avantageuse¹⁾. Amené par d'autres travaux à envisager le problème de la transformation de petites quantités d'acétates α dans les acétates β correspondants, je me suis demandé s'il ne serait pas possible, en changeant certaines conditions de la réaction, de déplacer l'équilibre mobile en faveur des formes β .

Le choix de mes conditions expérimentales a été guidé par les considérations suivantes:

Tandis que l'acétylation du glucose ordinaire (forme α) par l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc fournit presque exclusivement l' α -pentacétylglucose, c'est la forme β que l'on obtient en quantité prépondérante lorsqu'on remplace le chlorure de zinc par l'acétate de sodium anhydre. Ce catalyseur semblait donc agir dans le sens espéré, soit le déplacement de l'équilibre en faveur de la forme β .

J'ai donc chauffé du pentacétylglucose α pur (P. de f. 114°—114°,5) en solution dans l'anhydride acétique avec de l'acétate de sodium, dans les conditions décrites dans la partie expérimentale. A mon étonnement, j'ai retrouvé dans le produit de la réaction presque intégralement le pentacétate α non transformé. Aucune transposition — dans la limite de précision de mes observations — ne semble avoir eu lieu.

Si je publie ce résultat purement négatif, c'est parce qu'il me semble apporter quelque lumière sur le processus de l'acétylation des sucres par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Si le chauffage du glucose α avec ces réactifs donne essentiellement le pentacétate β , alors que le pentacétate α , dans les mêmes conditions, ne subit aucun changement, il me paraît nécessaire d'admettre que le passage de la forme α à la forme β dans le premier cas se fait antérieurement à l'acétylation de l'hydroxyde en position 1. Le processus d'acétylation serait alors sommairement le suivant:

- a) solubilisation du sucre dans l'anhydride acétique par acétylation de plusieurs ou de tous les hydroxyles alcooliques;
- b) transposition, sous l'influence de la chaleur ou des réactifs présents, de ce produit partiellement acétylé en la forme β correspondante;
- c) acétylation complète de cette forme β , impliquant l'hydroxyle pseudoaldéhydique (ou pseudocétonique).

Si ce dernier hydroxyle se trouve déjà acétylé avant le commencement de la réaction, la phase b) ne se produit pas.

¹⁾ Une seule exception existe pour les acétates de la forme furanique (forme γ) du galactose. Cf. *Hudson et Johnson*, *Am. Soc.* **38**, 1223 (1926).

Partie expérimentale.

L' α -pentacétylglucose a été préparé selon la méthode de *Behrend* et *Roth*, en suivant les indications de *Hudson* et *Dale*¹⁾, à partir de 10 gr. de glucose α , 50 gr. d'anhydride acétique et 67 gr. de pyridine. Rendement en produit brut: 17,8 gr. Trois recristallisations successives dans l'alcool absolu ont fait monter le point de fusion à 114°—114°,5 (corr.), chiffre qui n'est plus modifié par des recristallisations ultérieures. Ce point de fusion dépasse d'environ deux degrés celui qui est généralement indiqué dans la littérature pour le pentacétylglucose α (112—113°). Je n'ai trouvé qu'une seule mention d'une valeur supérieure, celle de *Brigl* et *Scheyer*²⁾, qui indiquent 113°,5—115°.

Pouvoir rotatoire en solution chloroformique:

$$c = 7,028; \quad l = 2; \quad t = 28^{\circ}; \quad \alpha = + 14^{\circ},22 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{28} = + 101^{\circ},2$$

Hudson et *Dale*³⁾ indiquent $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 101^{\circ},6$ (dans CHCl_3 , $c = 5$ à 7).

Essai de transposition en l'isomère β . — 5 gr. de pentacétylglucose α pur et 2 gr. d'acétate de sodium fondu ont été dissous dans 25 gr. d'anhydride acétique, et la solution chauffée à l'ébullition pendant deux heures, soit pendant un temps sensiblement plus long que celui exigé par la formation du β -pentacétate à partir du glucose dans les mêmes conditions. L'anhydride acétique a ensuite été chassé par distillation sous pression réduite, le résidu dissous dans 40 cm³ d'alcool chaud et versé, en agitant, dans environ 800 cm³ d'eau froide. Il se forme immédiatement un précipité blanc, en paillettes cristallines. Après filtration à la trompe, lavage à l'eau froide et dessiccation dans le vide sur de la potasse caustique, il pèse 4,0 gr. et fond vers 113°. Recristallisé une fois dans l'alcool absolu, il fond à 113°,5—114°. Mélange avec l' α -pentacétylglucose pur: P. de f. 114°.

Les eaux-mères aqueuses ont été extraites par le chloroforme après neutralisation de l'acide acétique résiduel au moyen de bicarbonate de sodium. La solution chloroformique a laissé, après évaporation, un résidu pâteux, incolore, pesant 0,9 gr. Ce résidu a été redissous dans l'eau chaude. Par refroidissement de la solution, de fines aiguilles blanches se sont déposées. Leur poids, après dessiccation, était de 0,5 gr. et leur point de fusion 111—112°. Mélange avec l' α -pentacétylglucose pur: P. de f. 113°.

J'ai donc retrouvé, à la fin de mon expérience, 4,5 gr. de pentacétylglucose α à peu près pur, soit 90% de la substance utilisée, et les eaux-mères aqueuses en renfermaient certainement encore de petites quantités. Si elles contenaient en outre l'acétate β — moins soluble que la forme α dans les dissolvants usuels — cela n'a pu être qu'en quantités minimes.

Genève, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

¹⁾ Am. Soc. **37**, 1264 (1915). ²⁾ C. **1927**, I, 418. ³⁾ Am. Soc. **37**, 1264 (1915).

Über das Klettern von Krystallen II

von Hans Erlenmeyer.

(12. II. 29.)

In einer vorigen Arbeit¹⁾ wurde die Erscheinung des Kletterns von Krystallen beschrieben und versucht, die hierfür verantwortlichen Kräfte anzugeben. Auf Grund der thermodynamischen Überlegungen von *Gibbs* und an Hand der Messungen von *Heydweiller* wurde die Ursache des Kletterns darin vermutet, dass in den Oberflächenschichten einer Lösung eines einfachen Salzes die Konzentration an nicht dissoziierten Molekeln eine grössere ist als in den übrigen Teilen der Lösung, wodurch erklärt ist, dass die beginnende Krystallisation diese Stellen bevorzugt. Betrifft diese kapillar an den Gefässwänden hochgezogene Flüssigkeitsschichten, so ist damit die Veranlassung zu dem Phänomen des Kletterns gegeben. Die damals gewonnene Vermutung, dass die Dissoziation von Salzen an Grenzflächen eine Verminderung erfährt, hat in einer Arbeit von *D. Deutsch*²⁾ eine Bestätigung erfahren. *Deutsch* kommt auf Grund der Farbumschläge von Indikatoren an Grenzflächen zu dem Schluss, „dass das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation an der Grenzfläche einer wässerigen Lösung zugunsten der undissoziierten Moleküle verschoben ist“.

Was das theoretische Verständnis dieses Vorganges betrifft, so kann man neben der thermodynamischen Formulierung noch versuchen, die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts auf eine Änderung der Dielektrizitätskonstante (D. K.) des Wassers in den Grenzschichten zurückzuführen. Die D. K., die ja bei der isolierten Molekel der Dampfphase das Maximum besitzt, ist in doppelter Weise variabel. Einmal hat, wie aus den Arbeiten von *O. Blüh*³⁾ und *K. Lichten-ecker*⁴⁾ folgt, die Dichte des Wassers einen Einfluss, indem die D. K. mit zunehmender Dichte steigt. Antibat ist jedoch die D. K. des Wassers dem Assoziationsgrad des Wassers, d. h. der Grösse der Wassermolekel, was durch eine gegenseitige Störung der Dipole erklärt werden kann. Eine Verminderung der Dissoziation von Salzen, wie sie die Erfahrungen für die Grenzfläche wahrscheinlich machen, lässt auf eine Abnahme der D. K. schliessen und könnte also durch eine Erhöhung des Assoziationsgrades des Wassers dort hervorgerufen sein. Dass bei reinem Wasser die Oberflächenschichten von stark assoziierten Molekeln besetzt sind, kann aus der Existenz einer dynamischen Oberflächenspannung geschlossen werden⁵⁾.

¹⁾ Helv. **10**, 896 (1927).

³⁾ Physik. Z. **25**, 220 (1924).

²⁾ Z. physikal. Ch. **136**, 353 (1928).

⁴⁾ Physik. Z. **27**, 115 (1926).

⁵⁾ *H. Freundlich*, Kapillarchemie 1922, S. 72.

Wie eine Änderung der D. K. in einer Lösung Krystallisation bewirken kann, lässt sich auch aus den interessanten Beobachtungen von *L. Dede*¹⁾ ersehen, der durch Eintauchen eines durch Reiben elektrisch aufgeladenen Glasstabes in eine übersättigte Lösung sofort eine Krystallisation veranlassen konnte, und der diesen Versuch benützt, um das bekannte Reiben mit dem Glasstab an der Gefässwand zu deuten. Man darf wohl annehmen, dass in beiden Fällen die ionisierende Wirkung des Wassers herabgesetzt wird, da die erzeugten elektrostatischen Felder die Dipole des Wassers zum Teil für sich in Anspruch nehmen.

Im folgenden seien einige Beobachtungen und eine Reihe von Abbildungen zusammengestellt, die über das Klettern von Salzen noch gemacht worden sind, und die einen kleinen Beitrag liefern sollen zu der „Chemie der krystallinen Aggregationsformen“, wie sie *V. Kohlschütter*²⁾ in seinen morphologischen Studien begründet hat.

Es lag nahe, danach zu suchen, wie sich das Verhalten der Grenzschichten von Salzlösungen durch Zusatz anderer kapillaraktiver Stoffe beeinflussen lässt. In den ersten Versuchen wurde zu 100 cm³ einer gesättigten Kaliumchlorid-Lösung 1 cm³ Glycerin zugefügt. Die Lösung befand sich in einer am Rande eingefetteten Glasschale von 80 mm Durchmesser und 35 mm Höhe. In die Lösung tauchte ein Glasstreifen von 30 mm Breite und 2,0 mm Dicke ein.

Vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid lagen vor im Versuch:

	mit Glycerin	ohne Glycerin
geklettert	0,08 g	2,3 g
Bodenkörper	3,25 g	1,8 g

Der Versuch zeigt, dass der geringe Zusatz von 1% Glycerin den Vorgang des Kletterns völlig verhindert. Dass es sich hierbei nicht nur um eine Herabsetzung der Wasserverdunstung handelt, geht aus folgendem quantitativen Versuch hervor, bei dem die Krystallisationsschale auf der Schale einer Wage stand. Eine konstante Temperatur von 30° war durch eine elektrische Heizplatte unter der Wageschale gegeben. Eine zylindrische Hülle aus Asbestpapier, welche Wageschale und Krystallisationsschale in kleinem Abstand umgab, sorgte für den nötigen Schutz. Die Schale hatte die gleichen Dimensionen wie beim vorigen Versuch. Eingetaucht war diesmal ein Glasstab von 5,3 mm Durchmesser. Es wurden vier Versuche, deren jeder sich über 32 Stunden erstreckte, angestellt, zwei mit 100 cm³ Kaliumchloridlösung ohne Glycerin (in der Kurve, Fig. 1, Punkt (I) und Viereck (II)), zwei mit je 1 cm³ Glycerinzusatz (Dreieck (III) und Kreuz (IV)). Der Gewichtsverlust infolge der Verdunstung geht aus den Kurven der Fig. 1 hervor, wo die ausgezogene Linie den ersten Tag (1.—10. Stunde), die gestrichelte Linie den zweiten Tag (23.—32. Stunde) angibt. Es wurde gefunden für:

¹⁾ Z. El. Ch. **28**, 364 (1922).

²⁾ Z. El. Ch. **33**, 272 (1927).

	geklettert		Bodenkörper g	Gesamt KCl g
	Höhe mm	g		
I	62	0,73	9,63	10,36
II	72	0,81	9,30	10,11
III	0	0	10,18	10,18
IV	0	0	10,32	10,32

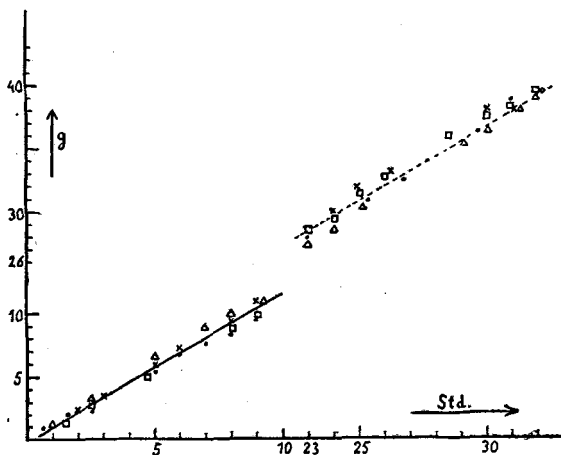


Fig. 1.

Es handelt sich bei der Einwirkung von Glycerin vermutlich um eine Art reziproken Aussalzeffekt¹⁾.

Andere Stoffe wie Rohrzucker oder Thymol zeigen einen ähnlichen hemmenden Einfluss. Harnstoff, der einer gesättigten Kochsalzlösung zugesetzt wurde, um die Abscheidung des Natriumchlorids in Oktaederformen zu erzielen, verlangsamt den Klettervorgang bedeutend und ändert die Tracht des gekletterten Kochsalzes, indem dieses in viel voluminöserer Form den Glasstab bedeckt.

Eine weitere interessante Frage war sodann, wann und wodurch erreicht der Klettervorgang sein natürliches Ende? Bei Ammoniumsulfat war, wie früher erwähnt, eine Höhe von 23 cm erklettert worden. In einem neuen Dauerversuch kletterte Kaliumchlorid aus einer Schale von 150 mm Durchmesser und 45 mm Höhe bei 35° an einem Glasstreifen von 30 mm Breite und 2 mm Dicke. Die verbrauchte Lösung wurde stets ergänzt. Ein Stillstand trat bei 60 cm ein (siehe Fig. 2 auf der Tafel) und ist wohl so zu deuten, dass die grosse Fläche von Kaliumchlorid, die den Streifen bedeckt, eine zu grosse Eigenverdunstung besitzt, so dass keine Lösung mehr bis an die Spitze gelangt. Fig. 3

¹⁾ Siehe auch P. Debye: Das elektrische Ionenfeld und das Aussalzen, Z. physikal. Ch. 130, 56 (1927).

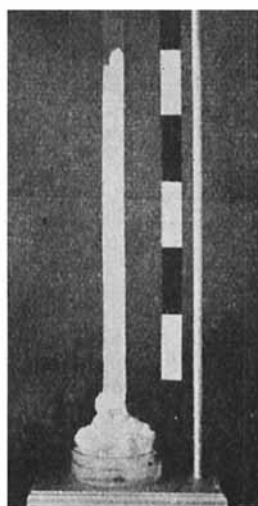


Fig. 2.



Fig. 3.

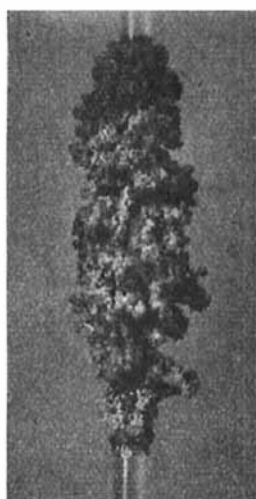


Fig. 4.



Fig. 5.

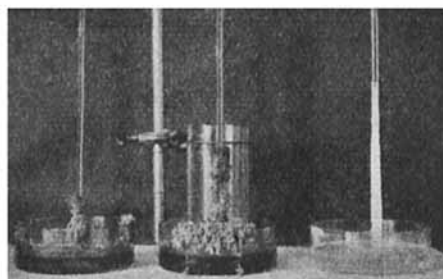


Fig. 6.

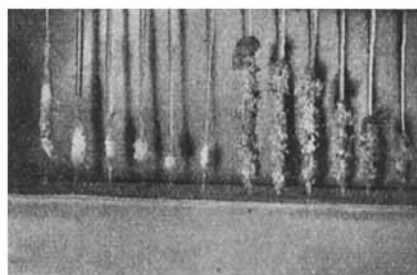


Fig. 7.

zeigt eine Vergrößerung des gekletterten Kaliumchlorids. Man sieht deutlich, wie die einzelnen Höhen in Wellenabschnitten erklettert werden, bei denen es vorübergehend zum Stillstand kommt. An den Rändern des Streifens ist die Substanz zumeist höher als in der Mitte des Streifens.

Versuche, bei anderen stark kletternden Stoffen Ähnliches zu erzielen, führten beim Kaliumferrocyanid (Fig. 4 und 5) zu dem überraschenden Ergebnis, dass es kaum gelingt, die Masse über den Rand der Krystallisationsschale zu heben. Die Beobachtung, dass vom Boden eines Becherglases der viel höhere Rand erklettert wurde, führte dazu, den Glasstab mit einem weiten Glaszylinder zu umhüllen, um so die Verdunstung zu vermindern. Der Erfolg war, dass in der Tat auch am Glasstab eine grössere Höhe erreicht wurde, Fig. 6; in der Mitte steht der Versuch mit dem umhüllten Glasstab, links Kaliumferrocyanid ohne Hülle, rechts Ammoniumsulfat.

Einen bedeutenden Einfluss besitzt auch die Dicke des Glasstabes, da durch diese ja die Höhe der kapillar hochgezogenen Schicht mitbedingt wird. Im Versuch wurden sechs verschieden dicke Glasstäbe in die gleiche Lösung, einmal von Kaliumchlorid, ein anderes Mal von Kaliumferrocyanid eingetaucht. Das Ergebnis zeigt Figur 7. Links stehen die Stäbe mit Kaliumchlorid. In Form einer Tabelle lautet das Ergebnis der Versuche folgendermassen:

KCl		$K_4[Fe(CN)_6]$	
Dicke des Glasstabes mm	Kletterhöhe mm	Dicke des Glasstabes mm	Kletterhöhe mm
4,0	89	5,0	86
2,5	52	3,5	75
2,0	43	2,5	67
1,5	40	2,0	53
1,0	38	1,5	46
0,5	28	1,0	38

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

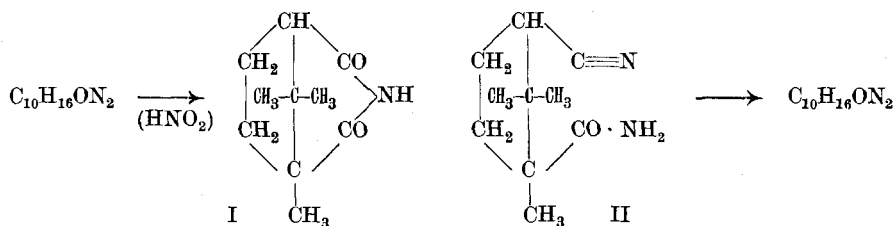
Über einige neue Campherbasen

von Hans W. Egli.

(13. II. 29.)

I. Über zwei isomere Keto-imide des Camphersäure-imids.

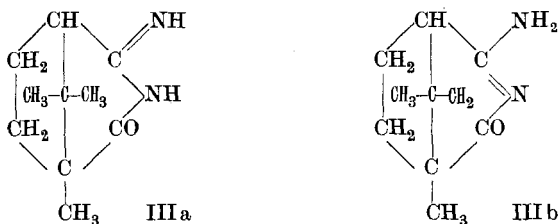
Bei der Darstellung von Isonitroso-campher nach *Bredt*¹⁾ aus Natrium-Campher und Amylnitrit entstand öfters ein sich als grauer Schlamm abscheidender Körper mit ausgesprochen basischem Charakter. Aus Alkohol kristallisierte er in Form weisser Nadeln vom Smp. 278°. Die Analyse ergab als einfachste Zusammensetzung $C_{10}H_{16}ON_2$. Mit Natriumnitrit liess er sich in saurer Lösung in Camphersäure-imid I überführen.



In einer Veröffentlichung in den Berichten gab *Tiemann*²⁾ an, sein Assistent *Kerschbaum* habe durch Behandlung von α -Campher-nitrilsäure-amid II mit Alkali eine Base vom Smp. 280° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}ON_2$ erhalten.

Nähere Angaben über Konstitution und Art der Behandlung mit Alkali waren keine vorhanden. Doch fand ich bald, dass beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von α -Campher-nitrilsäure-amid mit methylalkoholischem Kali unter deutlicher Erwärmung eine Umlagerung zu dem von *Tiemann* erwähnten basischen Körper stattfand.

Synthese wie Abbau zu Camphersäure-imid führten mich zur Annahme folgender Konstitutionsmöglichkeiten (IIIa und IIIb):



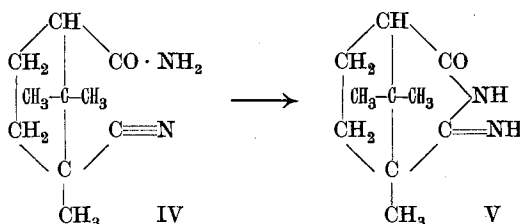
¹⁾ J. pr. [2] 95, 65 (1917).

²⁾ B. 33, 2960 (1900).

Für Formulierung IIIa sprachen die auffallend leichte Löslichkeit des in Alkohol schwer löslichen Körpers bei Zusatz von Alkali (Bildung der Enolform) und die, wenn auch schwierige, Abspaltung der Imidogruppe beim Erhitzen mit Salzsäure. Während bei fast allen bekannten Keto- und Aldo-imiden äusserst leicht hydrolytische Spaltung eintritt — gewöhnlich genügt es, das salzsaure Salz einige Minuten mit Wasser zu kochen —, so werden nach zweistündigem Erhitzen des Chlorhydrates meiner Base in Wasser knapp 50% gespalten. Für Formulierung IIIb sprachen die leichte Bildung eines Phenyl-thioharnstoffderivates und der Abbau der Base mit Natriumnitrit zu Camphersäure-imid.

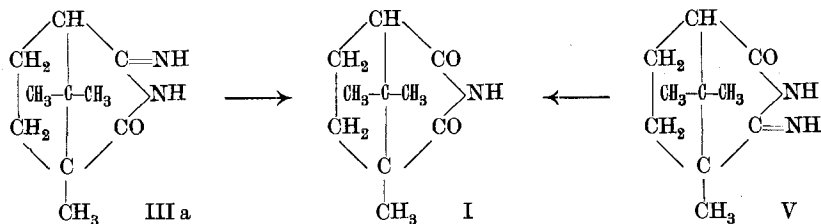
Es machte mir häufig den Eindruck, als ob zwischen beiden Formen Tautomerie bestünde, wie sie *Tschitschibabin*¹⁾ in seinen Arbeiten beim α -Amino-pyridin annahm.

Liess sich der so beschriebene basische Körper als α -Ketimid des Camphersäure-imids auffassen, so musste auch ein isomeres β -Ketimid darstellbar sein. Diese Annahme erwies sich auch als durchaus richtig. Wie das α -Campher-nitrilsäure-amid, so konnte ich auch das β -Campher-nitrilsäure-amid IV mit methylalkoholischem Kali zum β -Ketimid des Camphersäure-imids V umlagern (Smp. 238°).



Eigentümlich waren die Löslichkeitsverhältnisse der beiden isomeren Basen. Während das α -Derivat in Alkohol sehr schwer, in Wasser nur in Spuren und in Chloroform gar nicht löslich war, konnte die β -Base in diesen Flüssigkeiten schon in der Kälte gut gelöst werden.

Beide isomere Basen, die ich als Derivate des Camphersäure-imids auffasste, mussten, falls diese Ansicht richtig war, sich wieder durch Abspaltung der Imidogruppe in dieses überführen lassen, was sich dann auch quantitativ durchführen liess.



¹⁾ B. 57, 1168, 2092 (1924); B. 58, 1704 (1925).

Durch Reduktion versuchte ich noch die Doppelbindung zu sättigen, um so zu einem primären Amin zu gelangen, das sicher gegen Spaltung beständiger gewesen wäre. Unter Ammoniak-Entwicklung fand aber stets Abbau zu Camphersäure-imid statt, sodass ich weitere Versuche in dieser Richtung unterliess.

Experimenteller Teil.

Das α -Campher-nitrilsäure-amid wurde aus Isonitro-campher und Phosphor-pentachlorid und nachheriges Eintragen in stark gekühltes 25-proz. wässrige Ammoniaklösung erhalten.

Darstellung des α -Ketimids des Camphersäure-imids.

100 g α -Campher-nitrilsäure-amid wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 100 cm³ methylalkoholischem Kali (2 : 3) versetzt. Schon nach wenigen Minuten begann sich die α -Base in Form langer weisser Nadeln abzuscheiden. Durch Wasserzusatz wurde sie vollständig gefällt. Aus Alkohol krystallisierte sie als weisse Prismen vom Smp. 278°. Die Ausbeute betrug 95%.

0,1394 g Subst. gaben	0,3403 g CO ₂	und	0,1112 g H ₂ O
0,1578 g Subst. gaben	21,3 cm ³ N ₂	(12°, 738 mm)	
C ₁₀ H ₁₆ ON ₂	Ber. C 66,61	H 8,95	N 15,96%
	Gef. „ 66,60	„ 8,93	„ 15,46%

Chlorhydrat der α -Base.

Aus einer Lösung der α -Base in verdünnter Salzsäure krystallisierte das Chlorhydrat in grossen rhombischen Prismen mit zwei Mol. Krystallwasser. An der Luft verwitterte es rasch und hatte wasserfrei den Smp. 250°.

0,1535 g Subst. gaben	0,1034 g AgCl
0,3045 g Subst. gaben	0,2125 g H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ ON ₂ · HCl · 2H ₂ O	Ber. Cl 16,45 H ₂ O 16,67%
	Gef. „ 16,63 „ 16,29%

Pikrat der α -Base. Die freie α -Base wurde in wenig Wasser aufgeschlemmt und mit einer heissen, konzentrierten Pikrinsäurelösung bis zur vollständigen Lösung versetzt. Beim Abkühlen schied sich das schwer lösliche Pikrat als schöne, gelbe Nadeln vom Smp. 269° ab.

0,0969 g Subst. gaben	14,6 cm ³ N ₂	(11°, 736 mm)
C ₁₀ H ₁₆ ON ₂ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. N 17,12	Gef. N 17,30%

Auf gleiche Art wurden ein Benzoat (Smp. 230°), ein saures Tartrat (Smp. 180°) und ein saures Oxalat (Smp. 146°) erhalten.

Phenyl-thioharnstoff der α -Base. 18,1 g α -Base wurden mit wenig Alkohol versetzt, 13,5 g Phenyl-senföl zugegeben und auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Zuerst trat Lösung ein, dann erstarrte alles zu einer harten Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich kleine, weisse, zu Drusen vereinigte Prismen vom Smp. 234°.

0,2463 g Subst. gaben 28,9 cm³ N₂ (13°, 730 mm)

0,1655 g Subst. gaben 0,1243 g BaSO₄

C ₁₇ H ₂₁ ON ₃ S	Ber. N 13,33	S 10,17%
	Gef. „ 13,25	„ 10,32%

Benzoylderivat der α -Base. 18,1 g fein gepulverte α -Base wurden in 16 g Pyridin aufgeschlemmt und unter guter Kühlung langsam mit 12,4 g Benzoylchlorid in 16 g Pyridin versetzt. Die Reaktion erfolgte unter starker Wärmeentwicklung. Nach einigem Stehen wurde auf Eis gegossen. Das anfangs sich ölig abscheidende Benzoylderivat erstarrte bald zu einer weissen, festen Masse. Aus Alkohol krystallisiert es als feine Nadeln vom Smp. 204°.

0,1455 g Subst. gaben 0,3817 g CO₂ und 0,0939 g H₂O

0,2968 g Subst. gaben 26,0 cm³ N₂ (11°, 732 mm)

C ₁₇ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber. C 71,79	H 7,09	N 9,86%
	Gef. „ 71,55	„ 7,22	„ 10,00%

Abbau des α -Ketimids des Camphersäure-imids.

9 g α -Ketimid wurden mit einem kleinen Überschuss von Salzsäure gelöst und mit 3,5 g Natriumnitrit versetzt. Bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad fand starke Stickstoff-Entwicklung statt und es schied sich reichlich Camphersäure-imid ab. Umkrystallisiert hatte es den richtigen Smp. von 204°.

0,3421 g Subst. gaben 23,6 cm³ N₂ (14°, 726 mm)

C ₁₀ H ₁₅ O ₂ N	Ber. N 7,73	Gef. N 7,68%
--	-------------	--------------

Darstellung des β -Ketimids des Camphersäure-imids.

5 g β -Campher-nitrilsäure-amid wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst, mit 5 cm³ methylalkoholischem Kali (2 : 3) versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abgedampft, das Reaktionsprodukt angesäuert und mit Äther das unveränderte Säureimid extrahiert. Nun wurde mit Natronlauge im Überschuss versetzt und das gebildete β -Ketimid mit Chloroform in der Kälte extrahiert. Nach dem Einengen der Chloroformlösung hinterblieb es als schöne, weisse Krystalle, anscheinend Würfel oder Oktaeder. Aus Wasser umkrystallisiert hatte es den Smp. 238°.

0,1976 g Subst. gaben 0,4808 g CO₂ und 0,1569 g H₂O

0,1701 g Subst. gaben 23,05 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

C ₁₀ H ₁₆ ON ₂	Ber. C 66,61	H 8,95	N 15,56%
	Gef. „ 66,36	„ 8,89	„ 15,50%

Chlorhydrat der β -Base. Die wässrige Lösung der β -Base wurde bis zur schwach-sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb das Chlorhydrat als krystalline, weisse Masse vom Smp. 230°.

0,1749 g Subst. gaben 0,1167 g AgCl

C ₁₀ H ₁₆ ON ₂ · HCl	Ber. Cl 16,45	Gef. Cl 16,50%
---	---------------	----------------

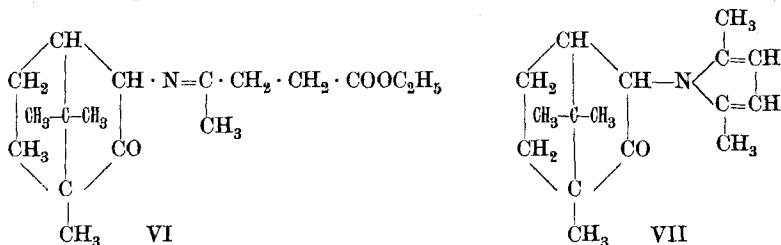
Pikrat der β -Base. Die Base wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Das schwerlösliche Pikrat vom Smp. 293° schied sich sofort ab.

0,1593 g Subst. gaben 24,0 cm³ N₂ (13°, 740 mm)
 C₁₆H₁₉O₈N₅ Ber. N 17,12 Gef. N 17,25%

II. Kondensationen von α -Aminocampher mit γ -Diketonen und γ -Ketosäure-estern.

Angeregt durch die Arbeiten von *Duden*¹⁾ über „Synthetische Pyrrolderivate des Camphers“, die er durch Kondensation von α -Aminocampher mit β -Diketonen und β -Ketosäure-estern erhielt, versuchte ich, γ -Diketonen und γ -Ketosäure-ester mit α -Aminocampher zur Reaktion zu bringen.

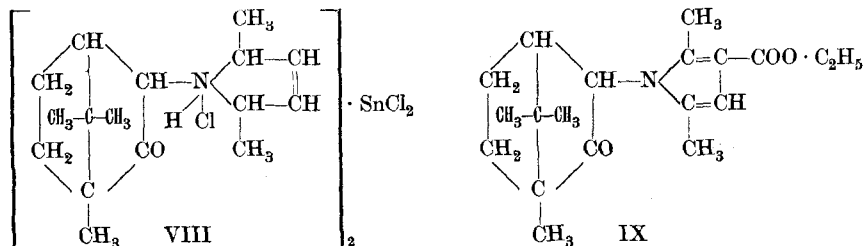
Die Kondensation von α -Aminocampher mit Lävulinsäure-äthylester verlief äusserst träge und lieferte in sehr schlechter Ausbeute einen weissen, krystallinen Körper vom Smp. 150°, der als einfaches Kondensationsprodukt VI aufzufassen war.



Unter sehr starker Wärmeentwicklung verlief hingegen die Reaktion zwischen α -Aminocampher und Acetylaceton²⁾. Es entstand der α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher VII, der sich nur durch sorgfältige Destillation unter vermindertem Druck (Sdp. 176° unter 10 mm) rein erhalten liess. Der reine Körper krystallisierte in Form weisser Blättchen vom Smp. 90°. Auf einem mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan gab er die für Pyrrole charakteristische Rotfärbung. In Berührung mit Luft oder in noch stärkerem Masse mit Säuren färbte er sich bald rotbraun und ging schliesslich in eine harzige Masse über. Analog dem Pyrrol war auch das fast vollständige Fehlen der basischen Eigenschaften. Bei absoluter Trockenheit liess sich in ätherischer Lösung Chlorwasserstoff anlagern. Es krystallisierte ein weisses, nadelförmiges Chlorhydrat, das aber bei der geringsten Berührung mit Feuchtigkeit sofort in eine braune Schmiere überging. Äusserst starken Widerstand setzte der α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher der Reduktion entgegen, nur mit Zinn und Salzsäure gelang es, den Körper zum Pyrrolinderivat zu hydrieren, das sich als weisses Stannochloriddoppelsalz VIII abschied.

¹⁾ A. 307, 207 (1899); A. 318, 32 (1900).

²⁾ L. Knorr, B. 33, 1219, (1900).



Daraus liess sich mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernen, und ich gelangte zum Chlorhydrat. Die freie Base liess sich ihrer Unbeständigkeit wegen nicht isolieren, immerhin erhielt ich aus ihrer ätherischen Lösung ein gut krystallisiertes Pikrat vom Smp. 194°.

Um für die Reduktionsversuche genügend Material zu beschaffen, war ich gezwungen, anstelle des kostbaren Acetylaceton eine bequemer darstellbare γ -Diketoverbindung zu benützen. Als äusserst günstig erwies sich Acetylacetonacetessigester, der sich mit α -Aminocampher zum entsprechenden Pyrrolcarbonsäure-äthylester IX (Smp. 139°) kondensieren liess. Mit methylalkoholischem Kali wurde der Ester zur freien Carbonsäure (Smp. 232°) verseift und daraus durch Kohlendioxyd-Abspaltung der α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher in äusserst reiner Form erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung des α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcamphers.

16,7 g α -Aminocampher wurden in einem Becherglas mit 9 cm³ Eisessig versetzt, 11,4 g Acetylaceton zugegeben und auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Beim Abkühlen schied sich der gebildete α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher als fester Krystallbrei ab. Er wurde abgesogen und im Vakuum gut getrocknet. Der trockene Körper wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 176° unter 10 mm ging der Pyrrolkörper als fast farbloses Öl über. Durch Reiben mit einem Glasstab wurde er zu vollständiger Krystallisation gebracht. Der reine Körper schmolz unzersetzt bei 90°.

0,1637 g Subst. gaben 0,4697 g CO₂ und 0,1368 g H₂O
 0,2176 g Subst. gaben 11,8 cm³ N₂ (20°, 731 mm)

C₁₆H₂₃ON Ber. C 78,31 H 9,45 N 5,17%
 Gef. „ 78,26 „ 9,35 „ 5,68%

Kondensation von α -Aminocampher mit Acetylacetonacetessigester.

16,7 g α -Aminocampher wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst, mit 18,6 g Acetylacetonacetessigester versetzt und 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Bald erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer festen Krystallmasse, die nach dem Erkalten scharf abgesogen wurde. Aus Alkohol erhielt ich weisse Nadeln vom Smp. 139°.

0,1673 g Subst. gaben 0,4392 g CO₂ und 0,1241 g H₂O
 0,4020 g Subst. gaben 16,0 cm³ N₂ (18°, 741 mm)
 C₁₉H₂₇O₃N Ber. C 71,88 H 8,58 N 4,41%
 Gef. „ 71,60 „ 8,30 „ 4,56%

Wurde der Pyrrolcarbonsäure-äthylester kurze Zeit auf dem Wasserbade mit methylalkoholischem Kali (2:3) erwärmt, so verseifte er sich quantitativ zur freien Carbonsäure. Aus Alkohol krystallisierte diese als weisse Nadeln vom Smp. 232°.

0,1734 g Subst. gaben 0,4468 g CO₂ und 0,1302 g H₂O
 C₁₇H₂₁O₃N Ber. C 70,30 H 8,34%
 Gef. „ 70,28 „ 8,40%

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entstand aus der Carbonsäure unter Kohlendioxyd-Abspaltung der α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher.

Stannochloriddoppelsalz des α, α' -Dimethyl- α -pyrrolin-
 camphers.

2 g α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst, 5 g granuliertes Zinn zugegeben, tropfenweise mit 20 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbte sich rasch dunkelrot bis braun. Nach etwa drei Stunden begann sie langsam aufzuhellen, und nach Verlauf von weiteren drei Stunden war sie fast vollständig entfärbt. Beendigt war die Reduktion, wenn eine kleine Probe mit viel Wasser versetzt keine Abscheidung des unreduzierten Pyrrolkörpers mehr ergab. Die noch heisse Lösung wurde filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Stannochloriddoppelsalz krystallin ab. Es hatte den Smp. 149°.

0,2054 g Subst. gaben 0,3807 g CO₂ und 0,1338 g H₂O
 0,4010 g Subst. gaben 13,83 cm³ N₂ (12°, 724 mm)
 0,3145 g Subst. gaben 0,2377 g AgCl
 0,6251 g Subst. gaben 0,1214 g SnO₂
 [C₁₆H₂₅ON · HCl]₂ · SnCl₂ Ber. C 50,73 H 6,92 N 3,70 Cl 18,74 Sn 15,68%
 Gef. „ 50,55 „ 7,02 „ 3,88 „ 18,70 „ 15,29%

Chlorhydrat des α, α' -Dimethyl- α -pyrrolin-
 camphers.

Das Chlorhydrat wurde in heissem Wasser gelöst und in die heisse Lösung wiederholt Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Zinn schlug sich als dunkelbraunes Stannosulfid nieder und nach dem Einengen der Lösung hinterblieb das weisse krystalline Chlorhydrat mit dem Smp. 232°.

0,2131 g Subst. gaben 0,5274 g CO₂ und 0,1748 g H₂O
 0,4631 g Subst. gaben 20,95 cm³ N₂ (14°, 736 mm)
 0,1934 g Subst. gaben 0,0986 g AgCl
 C₁₆H₂₅ON · HCl Ber. C 67,68 H 9,24 N 4,94 Cl 12,50%
 Gef. „ 67,50 „ 9,18 „ 5,13 „ 12,61%

Pikrat des α, α' -Dimethyl- α -pyrrolin-
 camphers.

Das Chlorhydrat der Pyrrolinbase wurde in Äther aufgeschlemmt und unter Schütteln langsam mit Natronlauge versetzt. Sobald Lösung

eingetreten war, wurde die Ätherschicht abgelassen, mit Wasser einige Male gewaschen und mit gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung durchgeschüttelt. Das Pikrat fiel als gelbe Krystalle vom Smp. 194° aus.

0,2190 g Subst. gaben 27,25 cm³ N₂ (24°, 723 mm)
 C₁₆H₂₅ON · C₆H₃O₇N₃ Ber. N 11,77 Gef. N 11,58%

III. Über ein Zinkchlorid-Doppelsalz des α -Aminocamphers.

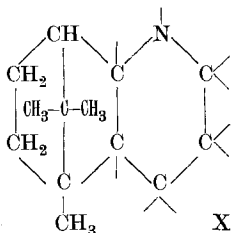
Bei Versuchen, die Kondensationen von α -Aminocampher mit Hilfe von geschmolzenem Zinkchlorid durchzuführen, machte ich die Beobachtung, dass sich ein Zinkchloriddoppelsalz unter starker Wärmenentwicklung bildete. Aus Alkohol krystallisierte es in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln mit einem sehr unscharfen Schmelzpunkt (217—234°). Das Doppelsalz ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Durch Natronlauge wurde es wieder in die Komponenten gespalten. Es stellt eine Verbindung von zwei Molekeln α -Aminocampher mit einer Molekel Zinkchlorid dar.

0,1927 g Subst. gaben 0,3584 g CO₂ und 0,1237 g H₂O
 0,4520 g Subst. gaben 24,23 cm³ N₂ (12°, 736 mm)
 0,2046 g Subst. gaben 0,1238 g AgCl
 0,2622 g Subst. gaben 0,0555 g ZnS

C₂₀H₃₄O₂N₂ · ZnCl₂ Ber. C 51,00 H 7,28 N 5,95 Cl 15,07 Zn 13,89%
 Gef. „ 51,70 „ 7,18 „ 6,13 „ 14,97 „ 14,21%

IV. Versuche zur Darstellung von Acetylderivaten des α -Aminocamphers.

Das Ziel vorliegender Arbeit war, aus darzustellenden Acetylverbindungen des α -Aminocamphers durch weitere Kondensation zu neuen ringförmigen Campherderivaten vom Typus X



zu gelangen.

Die Versuche zur Kondensation von α -Aminocampher mit Monochloraceton führten aber nicht zu den gewünschten Verbindungen. Ich erhielt in Spuren einen weissen, krystallinen, indifferenten Körper vom Smp. 226°, und einen basischen vom Smp. 186°. Bei allen Versuchen konnte ich in der braunschwarzen, harzartigen Reaktionsmasse Campherchinon nachweisen.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe im Chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt. Ich spreche meinem verehrten Lehrer für seine Anregungen und wohlwollenden Unterstützungen meinen besten Dank aus.

Basel, Anstalt für org. Chemie.

Zur Biochemie der Carotinoide

von Beth v. Euler, Hans v. Euler und P. Karrer.

(14. II. 29.)

Das A-Vitamin ist gegenwärtig in erster Linie charakterisiert als der zum normalen Wachstum von Ratten und anderen höheren Tieren notwendige Ergänzungsstoff einer Nahrung, bestehend aus Kohlehydrat, Fett, Eiweiss und Mineralbestandteilen, sowie den B-Vitaminen¹⁾ der Hefe (Marmite), C-Vitamin und D-Vitamin. Man lässt die Versuchstiere dieser Grunddiät zum Wachstumsstillstand kommen und ermittelt dann die Gewichtsmenge A-Material, welche normale Gewichtszunahme hervorruft.

Neben dieser biologischen Probe ist von *Rosenheim* und *Drummond*²⁾ eine chemische, kolorimetrische Probe vorgeschlagen worden, welche dann von *Carr* und *Price*³⁾ modifiziert wurde, nämlich die Ermittlung der Blaufärbung, welche die wasserfreie Chloroformlösung des zu messenden Stoffes auf Zusatz von Antimontrichlorid gibt.

Nach einer Äusserung des von der Hygiene-Kommission des Völkerbundes eingesetzten Subkomitees haben die Untersuchungen mit der kolorimetrischen Methode von Dr. *Rosenheim* bei der Prüfung von Lebertranen auf ihren Gehalt an A-Vitamin analoge Resultate ergeben, wie mit den biologischen Methoden. Auf Vorschlag des *Committee on Accessory Food Factors* wurden auch andere Fette mit dieser Methode geprüft, und zwar von *Rosenheim* und *Webster* mit dem Resultat, dass im allgemeinen mit der biologischen und der kolorimetrischen Methode übereinstimmende Werte erhalten werden⁴⁾ und dass die Farbenreaktion spezifisch für A-Vitamin ist⁵⁾.

Was diese Spezifität betrifft, so hat sich bei der Untersuchung, die in Zusammenarbeit zwischen dem Züricher und dem Stockholmer Universitätslaboratorium ausgeführt wurde, ergeben, dass alle daraufhin geprüften Carotinoide die Antimontrichlorid-Reaktion zeigen, und zwar mit verschiedener Stärke⁶⁾; setzt man nämlich den für Carotin

¹⁾ Siehe hierzu *Chick* und *Roscoe*, *Biochem. J.* **22**, 790 (1928).

²⁾ *Rosenheim* und *Drummond*, *Biochem. J.* **19**, 753 (1925).

³⁾ *Carr* und *Price*, *Biochem. J.* **20**, 497 (1926). — Spektrophotometrische Prüfung: *Euler*, *Myrbäck*, *Fink* und *Hellström*, *Z. physiol. Ch.* **168**, 177 (1927).

⁴⁾ Vergl. auch *Fr. Wokes*, *Biochem. J.* **22**, 997 (1928).

⁵⁾ Siehe auch *Knaffl-Lenz*, Bericht, *Arch. exp. Path. Pharmacol.* **135**, 259 (1928).

⁶⁾ *Karrer*, *B. v. Euler* und *H. v. Euler*, *Svenska Vet. Akad. Arkiv Kemi* **10**, Nr. 2 (1928).

erhaltenen *Lovibond*-Wert = 70, so ergeben sich die folgenden vorläufigen relativen Zahlen¹⁾:

Lycopin	62	Capsanthin	25
Xanthophyll	41	γ -Croctin	350
Bixin	160	Dihydro- α -Croctin	240

Andererseits wurde schon durch die ersten biologischen Versuchsreihen gezeigt, dass die biologische A-Vitaminwirkung keineswegs eine allgemeine Wirkung der natürlichen Carotinoide ist.

Die an Carotin-Präparaten erhaltenen positiven Ergebnisse bedurften also zunächst einer Bestätigung mit weiter gereinigten Präparaten, welche der eine von uns (*P. K.*) aus Karotten hergestellt und vier- bis fünfmal aus Petroläther umkrystallisiert hatte. Da auch hier die Zuwachswirkungen der Tagesdosen von 0,01 mg an deutlich waren, haben wir zunächst die Durchforschung der biologischen Wirkungen des Carotins fortgesetzt. Auch mit unserem reinsten Carotin bestätigt sich bisher ausnahmslos die Wachstumswirkung in Tagesdosen von 0,01—0,03 mg per Ratte (*Fig. 1*). Natürlich bleibt immer noch die Möglichkeit bestehen, dass die Wachstumswirkung unserer Präparate durch chemisch nicht mehr nachweisbare, biologisch noch

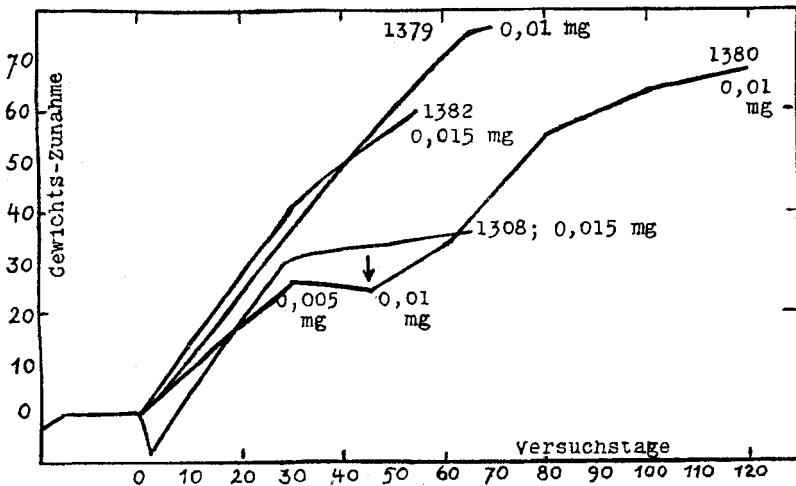


Fig. 1. Carotin.

¹⁾ Was diese relativen Werte betrifft, so ist es vielleicht nicht überflüssig, zu betonen, dass dieselben für die bei der Messung eingehaltenen Konzentrationen von Carotinoid und $SbCl_3$ gelten. Bei anderen Konzentrationen der Komponenten ändern sich entsprechend den verschiedenen Affinitäten zwischen Carotinoid und $SbCl_3$ die Farbintensitäten nicht in gleichem Grade.

Durch obige Zahlen wird der früher von *Euler* und *Helström* (*Biochem. Z.* **203**, 373) ermittelte Carotinwert, sowie die Tabelle in *Svenska Vet. Akad.* **10** B. Nr. 2, korrigiert.

wirksame Beimengungen bedingt ist, ähnlich wie dies bei der Prüfung des Cholesterins hinsichtlich der anti-rachitischen Wirkung der Fall war, dessen Reinigung von Ergosterin nicht unerhebliche Schwierigkeiten bot. Auch kann die Wachstumswirkung des Carotins an eine besondere aktive Form gebunden sein. Jedenfalls folgt die A-Vitaminwirkung (Zuwachswirkung) dem Carotin bei der Isolierung und unsere Aufmerksamkeit ist besonders auf den Inhalt der Mutterlaugen bei den letzten Umkrystallisationen gerichtet.

Auf die Betonung des möglicherweise noch nicht maximalen Reinheitsgrades des hier verwendeten Carotins legen wir um so mehr Gewicht, als Carotin in seiner Eigenschaft als fettlösliches Vitamin schon früher mehrmals in Betracht gezogen worden war. Es sind hier die Versuche von *Steenbock*¹⁾ und seinen Mitarbeitern *Boutwell*²⁾, *Gross*³⁾ und *Sell*⁴⁾ zu erwähnen, welche an Mais und Rüben eine allgemeine Beziehung zwischen der gelben Farbe und der Vitaminwirkung der betreffenden Pflanzenteile zu finden glaubten. Dagegen kamen *Drummond* und *Coward*⁵⁾ bereits 1920 zum Ergebnis, „that the frequent association of the growth factor with pigments of that type must be regarded as accidental“. Bei der von *Drummond*, *Channon* und *Coward*⁶⁾ später vorgenommenen Prüfung von Carotin und Lycopin gab viermal umkrystallisiertes Carotin vom Smp. 167,5⁰ keine wachstumfördernde Wirkung. „We are convinced, that neither carotene nor lycopin is vitamin A“.

Wie diese bezüglich Carotin negativen Resultate der englischen Forscher mit unseren positiven Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen sind, können wir noch nicht entscheiden. Hervorzuheben ist, dass die Versuchstiere damals nicht mit D-Vitamin vorbehandelt wurden⁷⁾; da ferner die englischen Forscher weder über die Dauer der Versuchsperioden noch über die Tagesdosen Angaben machen, so ist es möglich, dass infolge zu grosser Tagesdosen A-Hyper-Vitaminosen eingetreten sind.

1) *Steenbock*, *Science*, **50**, 352 (1919).

2) *Steenbock* und *Boutwell*, *J. Biol. Chem.* **41**, 81 (1920).

3) *Steenbock* und *Gross*, *J. Biol. Chem.* **51**, 63 (1922).

4) *Steenbock*, *Sell*, *Nelson* und *Buell*, *J. Biol. Chem.* **46**, XXXII (1921). „Carotin of constant melting point through a number of crystallisations was always found to induce growth in rats . . . In spite of this it is not meant to infer, that the vitamine is necessarily a pigment as is evident from the fact, that in butter the vitamine content is not of the same order of magnitude as the pigment content.“

5) *Drummond* und *Coward*, *Biochem. J.* **14**, 668 (1920). — Siehe auch *Rosenheim* und *Drummond*, *Lancet*, **1920**, 1; 862.

6) *Drummond*, *Channon* und *Coward*, *Biochem. J.* **19**, 1047 (1925).

7) Was die erwähnte Mitwirkung des D-Vitamins an dem durch Carotin hervorgerufenen Wachstum betrifft, so sind unsere Versuche insofern noch ergänzungsbedürftig, als wir bei zwei Versuchen, welche ohne D-Vitamin-Zusatz angestellt wurden, eine allerdings begrenzte Zuwachswirkung beobachtet haben. Die Prüfung auf den Zustand der Epiphysen ergab keine Anzeichen von Rachitis.

Noch mehr als der biologische Endeffekt der Carotindosen, nämlich die Wachstumsförderung, interessiert uns die Art der biochemischen Wirkung¹⁾ dieser Stoffe im Organismus. Die von uns früher ausgesprochene Vermutung, dass es sich um Oxydo-Reduktions-Katalysen handelt, wird gegenwärtig durch Versuche über das Oxydo-Reduktionspotential und die Reduktionsfähigkeit der Carotinoide geprüft. Im Zusammenhang mit dem erwähnten biochemischen Problem haben wir die Carotinoid-Speicherung in unseren Versuchstieren untersucht. Über diesbezügliche Serum-Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden. Da, wie bekannt, die Leber ein Depot für fettlösliche Vitamine darstellt, so haben wir an einer Reihe von Versuchstieren den Carotinoid-Gehalt der Lebern nach der kolorimetrischen Methode untersucht. Drücken wir die Carotinoid-Konzentration in *Lovibond*-Einheiten per Gramm frischer Leber aus, und zwar berechnet auf 2 cm³ Reaktionslösung, so erhalten wir für

Normalratten, Fütterung mit gemischter Kost	25—35 Lovib. E.
2 mit Carotin-Zusatz und Grundkost gefütterte Ratten	19 u. 29 Lovib. E.

Bei den grossen individuellen Variationen²⁾ kann man hieraus entnehmen, dass die Antimontrichlorid-Reaktion der Lebern der mit genügenden Carotin-Zusätzen gefütterten Ratten mit derjenigen der Normalratten im wesentlichen gleich ist. Die mit anderen Carotinoid-Zusätzen gefütterten Ratten gaben keine *Lovibond*-Reaktion im Leberextrakt.

Andere Carotinoide.

Unter den anderen natürlichen Carotinoiden sind bis jetzt hinsichtlich der Wachstumswirkung, wie auch hinsichtlich der *Carr-Price*-Reaktion geprüft worden: Lycopin, Xanthophyll, Crocetin, Capsanthin, Bixin und Norbixin. Bereits früher ist mitgeteilt worden, dass sich diese Stoffe hinsichtlich der kolorimetrischen A-Vitaminprobe positiv verhalten. Bezüglich der biologischen Untersuchung mag schon hier betont werden, dass die Versuche mit dem gleichen Rattenstamm, in der gleichen Jahreszeit und unter genau den gleichen Umständen vorgenommen worden sind, wie diejenigen an Carotin. Die Tagesdosen waren hier meist grösser, und zwar gingen sie bis zu 0,04 mg.

In erster Linie scheint die Feststellung interessant, dass das mit Carotin isomere Lycopin, gewonnen aus den als reiche A-Vitaminquelle stets hervorgehobenen Tomaten, sich, in gleicher Weise wie

¹⁾ Es bleibt auch die Frage zu erwägen, ob die als A-Vitamine wirksamen Carotinoide als solche die typischen Funktionen ausüben, oder durch gewisse, im Organismus entstehende Derivate.

²⁾ Aus einer im Stockholmer Institut ausgeführten Untersuchung (*B. Rösliö*) scheint hervorzugehen, dass die Carotinoid-Speicherung eine Funktion des Alters der Versuchstiere ist.

Carotin in Öl gelöst, als Wachstumsvitamin vollständig unwirksam erweist. Da dem Lycopin und dem Carotin gleiche Zusammensetzung, $C_{40}H_{56}$, zukommt, scheint die A-Vitaminwirkung an konstitutive oder konfigurative Verschiedenheiten geknüpft zu sein. Das in der folgenden Abhandlung beschriebene Lycopin-carbonsäure-Derivat (0,02 mg) erwies sich unwirksam.

Auch das Xanthophyll hat sich bis jetzt nicht als ein aktives A-Vitamin erwiesen. Allerdings liegen kleine Wachstumseffekte vor, dieselben sind aber unter gleichzeitiger Verfütterung von D-Vitamin nur wenig grösser als bei D-freier Grundkost. Dieses anscheinend negative Ergebnis scheint in Übereinstimmung zu stehen mit demjenigen von *Willimot* und *Moore*¹⁾, welche reines Xanthophyll in Tagesdosen von 3 mg verfütterten (D-Zufuhr durch Bestrahlung), vielleicht auch mit dem Resultat von *Palmer* und *Kempster*²⁾, welche Xanthophyll aus der Kost von jungen Hühnern entfernten, ohne dass sich eine Verminderung des Wachstums zeigte.

Bei Tagesdosen von 0,02—0,04 mg α -Crocetin, welches aus Safran dargestellt wurde, zeigten sämtliche Versuchsratten anfangs (etwa 3 Wochen lang) Gewichtskonstanz und verloren dann, auch mit 0,04 mg Tagesdosis, langsam Gewicht.

Um so auffallender ist das Ergebnis der bis jetzt mit Dihydro- α -crocetin³⁾ durchgeführten Versuche, welche allerdings noch der Bestätigung durch Fortsetzung der in Gang befindlichen Versuche und durch neue Versuche bedürfen⁴⁾. Die beiden während 60 Tagen mit D-Vitamin⁵⁾ durchgeführten Versuche der folgenden Figur 2 zeigen trotz der kleinen Tagesdosen von 0,015 mg einen starken Wachstumseffekt. Derselbe wäre vermutlich noch grösser gefunden worden, wenn die Inaktivierung des auch in der Arachidöl-Lösung leicht oxydierbaren Dihydro- α -crocetins hätte vermieden werden können; bei Verwendung einer frisch bereiteten Lösung (angedeutet durch den Pfeil in der Figur 2) zeigte sich ein neuer Anstieg des Wachstums⁶⁾.

¹⁾ *Willimot* und *Moore*, *Biochem. J.* **21**, 86 (1927).

²⁾ *Palmer* und *Kempster*, *J. Biol. Chem.* **39**, 299; 313 (1919).

³⁾ Betreffend Darstellung und Eigenschaften von Dihydro-crocetin siehe *P. Karrer*, *A. Helfenstein* und *Rose Widmer*, *Helv.* **11**, 1201 uff. (1928).

⁴⁾ Auf die Notwendigkeit länger dauernder Prüfungsperioden bei der A-Vitaminprüfung haben kürzlich *Coward* und *Key*, *Biochem. J.* **22**, 1019 (1928), mit Recht hingewiesen. Siehe auch die sehr gründliche Besprechung über die A-Prüfung von *Hume* und *Henderson-Smith*, *Biochem. J.* **22**, 504 (1928).

⁵⁾ Zur Vermeidung von Missverständnissen sei auch hier nochmals darauf hingewiesen, dass bei diesen Versuchen an mit D-Vitamin vorbehandelten Ratten die durch D-Vitamin stets eintretende Gewichtszunahme (vergl. *H. v. Euler*, *B. v. Euler* und *M. Rydbom*, *Bioch. Z.* **199**, 276 (1928) — ferner *E. M. Nelson* und *D. B. Jones*, *J. Biol. Chem.* **80**, 215 (1928)) zum Stillstand gekommen war.

⁶⁾ Bei allen biologischen Versuchen sind wir von *Frl. Margareta Rydbom* in ausgezeichnete Weise unterstützt worden.

Die beiden unteren Kurven der Fig. 2 zeigen, dass jeder Wachstumseffekt ausblieb, wenn die Tiere nicht mit D-Vitamin (bestrahltem Arachidöl) vorbehandelt bzw. gefüttert wurden. Die histologische Prüfung der Epiphysen-Schnitte dieser mit Dihydro- α -crocetin D-frei ernährten Ratten deutet auf einen hohen Grad von Rachitis hin.

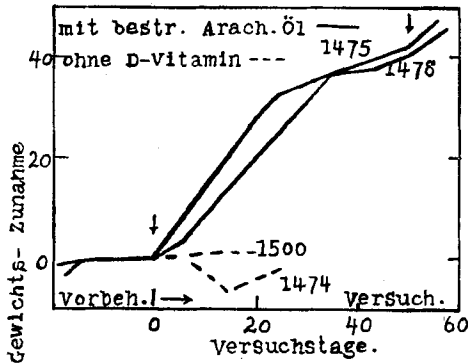


Fig. 2. Dihydro- α -crocetin.

Soviel bis jetzt beurteilt werden kann, scheint die Hydrierung eines an sich unwirksamen Carotinoids zu einem wachstumfördernden Stoff vom A-Vitamin-Typus geführt zu haben. Wir sind damit beschäftigt, diesen Effekt in verschiedener Richtung zu verfolgen.

Ein teilweise reduziertes Lycopin, welches in nicht krystallisierter Form angewandt wurde, und durch Zersetzung von Dinatrium-Lycopin in Wasser entsprechend den Angaben der folgenden Abhandlung hergestellt worden war, erwies sich in den angewandten Mengen von 0,02 mg ebenso unwirksam wie das Lycopin selbst.

Ohne Wachstumswirkung sind zufolge endgültig abgeschlossenen Versuchen Bixin und Capsanthin.

Unsicher sind noch die Ergebnisse mit Norbixin und Dihydro-norbixin¹⁾.

¹⁾ Über die Gewinnung und die Eigenschaften von Norbixin, Dihydro-norbixin und ein aus Norbixin durch Alkalieinwirkung erzeugtes Iso-norbixin soll in einer späteren Abhandlung Ausführlicheres mitgeteilt werden. Dihydro-norbixin ist wie das Dihydro-crocetin eine sehr luftempfindliche ockergelbe Substanz, die in ihrem ganzen Verhalten dem Dihydro-crocetin gleicht. Norbixin, aus Bixin durch kalte alkalische Verseifung dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in langen Nadeln, welche einen Zersetzungspunkt von 254—255° (unkorr.) besitzen; es gibt leicht lösliche Alkalisalze. Iso-norbixin zeichnet sich durch die Bildung eines schwer löslichen, ausgezeichnet krystallisierenden Pyridinsalzes aus, ferner gibt es in Wasser sehr wenig lösliche Alkalisalze. Der Körper gehört infolge seiner ausserordentlichen Krystallisationsfähigkeit zu den schönsten Substanzen der Bixinreihe. Er schmilzt bei 300° noch nicht.

Experimenteller Teil.

Tierversuche¹⁾.

Die Versuche sind mit den zwei ursprünglich von Norwegen übernommenen Rattenstämmen, einem schwarz-weißen und einem Albino-Stamm des Stockholmer Laboratoriums ausgeführt worden. Die Grundkost hatte folgende Zusammensetzung:

Casein (British Drug Houses)	20 Tl.	Marmite	8 Tl.
Reisstärke	50 Tl.	Salzmischung	5 Tl.
Gehärtetes Arachidöl	12 Tl.		

Das Casein wurde hier mit Alkohol extrahiert und dann auf 130° erhitzt; die fettlöslichen Vitamine sind dadurch aus dem Casein vollständig entfernt.

Das C-Vitamin wurde als neutralisierter Zitronensaft mit dem Trinkwasser ad libitum gegeben, und zwar in der bekannten Anordnung. Zwei verschiedene Salzmischungen kamen zur Anwendung, je nachdem die Tiere mit D-Vitamin oder ohne D-Vitamin-Zusatz vorbehandelt wurden:

Salzmischung zur A-Prüfung	{	NaCl	20 Tl.	MgSO ₄ 7 H ₂ O	20 Tl.
		KH ₂ PO ₄	80 Tl.	Ca-Laktat	20 Tl.
		CaH ₄ (PO ₄) ₂	60 Tl.	FeCl ₃	2 Tl.
Salzmischung zur A- und D-Prüfung Rachitis erzeugend	{	CaCO ₃	74 Tl.		
		NaCl	25 Tl.		
		FeCl ₃	1 Tl.		

Sollte nur auf A-Vitamin geprüft werden, so wurden die Ratten auch mit D-Vitamin vorbehandelt, und zwar mit bestrahltem Arachidöl, von welchem wir in früheren Untersuchungen eine vollständige anti-rachitische Wirkung bei Tagesdosen von 3 mg festgestellt hatten. Diese Dosen wurden auch nie wesentlich überschritten, um D-Hypervitaminosen zu vermeiden.

Die Ratten werden zum Versuch erst verwendet, wenn in der Vorbehandlungsperiode ein Wachstums-Stillstand von wenigstens 14 Tagen eingetreten ist.

Kolorimetrie mit Standard-Platten nach Lovibond. Den in England vielfach angewandten, primitiven „Tintometer“ kann man leicht durch einen zweckmässigeren und erheblich billigeren Apparat ersetzen, sofern man nicht das neuere von *Rosenheim* und *Schuster* angegebene Modell benützen will. Jede Farbe kann durch 19 verschiedenen stark absorbierende Glasplatten abgestuft werden; das Resultat wird angegeben durch die kolorimetrischen Werte (*Lovibond-Einheiten*) der Glasplatten, welche zusammen die gleiche Helligkeit und den gleichen Farbton zeigen wie die zu messende Lösung.

¹⁾ Siehe die Monographie: *Euler*, *Vitaminer und Tillväxtfaktorer*, Stockholm, *Wahlström* und *Widstrand*; 1924. — *H. und B. v. Euler*, *Grafe's Handbuch d. org. Waarenk.* V, 1. 71 (1928). — Im übrigen kann auf die Mitteilungen in *Bioch. Z.* **199**, 276 und **203**, 370 (1928) verwiesen werden.

Die Konzentration der in Cuvetten von 10 mm Durchmesser zu messenden Lösungen (hier die Carotinoid-Lösungen) werden (wegen der begrenzten Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes) zweckmässig so gewählt, dass man sich zwischen 2 und 7 *Lovibond*-Einheiten hält.

Bei fast allen Carotinoiden sind die unmittelbar nach Antimontrichlorid-Zusatz auftretenden Farbentöne unbeständig, wodurch die quantitativen Vergleiche zwischen verschiedenen Carotinoiden sehr erschwert werden. Im allgemeinen haben wir versucht, die nach 10 Sekunden auftretende Blaufärbung zu bestimmen.

In mancher Hinsicht hat die spektrophotometrische Charakterisierung der nach Antimontrichlorid-Zusatz farbigen Lösungen Vorteile vor der allerdings einfacheren kolorimetrischen Bestimmungsmethode. Die an Carotin, Dihydro-*a*-crocetin und Bixin begonnenen spektrophotometrischen Untersuchungen¹⁾ werden fortgesetzt und an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Chemische Institute der Universitäten Stockholm und Zürich.

Zur Kenntnis des Lycopins. XI. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe²⁾

von P. Karrer und W. E. Bachmann³⁾.

(14. II. 29.)

Aus den Untersuchungen von *Schlenk* ist bekannt, dass sich Alkalimetalle, insbesondere Natrium und Lithium, bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen anlagern können, wobei farbige Metallderivate entstehen, die sich durch grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Es schien uns von Interesse, zu prüfen, ob auch die natürlichen Carotinoidfarbstoffe, die nach unseren heutigen Anschauungen⁴⁾ Systeme von zahlreichen konjugierten Doppelbindungen enthalten, zur Anlagerung von Alkalimetallen befähigt sind. Bei Carotin, Xanthophyll, γ -Crocetin und Bixin-methylester fielen unsere diesbezüglichen Versuche bisher völlig negativ aus; auch nach wochenlangem Schütteln dieser Pigmente in Benzol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln mit Lithium bezw. Natrium war keine Veränderung zu konstatieren. Dagegen reagiert Lycopin sowohl mit Lithium wie mit Natrium und Kalium leicht. Es war uns überraschend, so grossen Unterschieden in der Reaktionsfähigkeit derart nahe verwandter ungesättigter Stoffe zu begegnen.

¹⁾ P. Karrer, B. v. Euler und H. v. Euler, l. c.

²⁾ Vergl. Helv. II, 1201 (1928).

³⁾ From the University of Michigan, U. S. A., supported by the Rockefeller Foundation, for whose aid thanks are expressed.

⁴⁾ Helv. II, 710 (1928).

Als Lösungsmittel für den Umsatz des Lycopins mit Lithium, Natrium oder Kalium eignet sich besonders eine Mischung von Benzol und Äther; in Äther allein löst sich Lycopin zu wenig, in reinem Benzol braucht die Reaktion unverhältnismässig lange Zeit. Auch *Schlenk* hat bei seinen Arbeiten gefunden, dass in ätherischer Lösung die Aufnahme der Alkalimetalle durch die ungesättigte Verbindung besonders leicht vor sich geht.

Die Reaktion zwischen Lycopin und dem Alkalimetall beginnt erst nach längerem Schütteln der Mischung, manchmal nach Stunden, bisweilen erst nach 1 bis 2 Tagen; ihr Eintritt kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Unter Verwendung von Lycopin und Natrium färbt sich die Benzol-Äther-Lösung zuerst dunkel olivgrün, hierauf grünblau, blau, schliesslich violettblau; bei weiterem Schütteln fällt die Natriumadditionsverbindung in Form eines braun-schwarzen Schlammes aus.

Die Reaktion zwischen Lycopin und Lithium führt zu einer Lösung, deren Farbe zuerst rotbraun, blaugrün, dann blau, aber mit einem Stich ins Grüne, ist. Allmählich scheidet sich die Lithiumverbindung, allerdings nicht vollständig, aus dem Lösungsmittel aus.

Auch beim Umsatz des Kaliums mit Lycopin zeigt sich der Beginn der Reaktion durch Umschlagen der Farbe der Lösung nach braun an; hierauf wird diese violettblau, schliesslich violett. In diesem Fall tritt keine Fällung der Metallverbindung ein.

In den vielen durch *Schlenk* untersuchten Beispielen hat 1 Mol eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs unabhängig von der Zahl der vorhandenen Lückenbindungen höchstens 2 Atome Alkali gebunden; gleiche Verhältnisse scheinen auch bei der Addition der Alkalimetalle an Lycopin vorzuliegen, obwohl dieser Farbstoff nicht weniger als 13 Doppelbindungen enthält¹⁾. Die Titration des Alkalis in der violetten Lycopin-Kaliumlösung zeigte die Aufnahme von ca. 2 Atomen Kalium an; das Lycopin-Natrium ist in dieser Beziehung schwieriger zu untersuchen, da, wie erwähnt, das Addukt schliesslich ausfällt und dann vom Überschuss des vorhandenen Natriums kaum zu trennen ist.

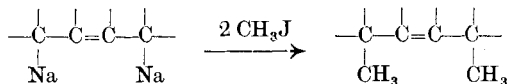
Leider ist es uns bisher nicht geglückt, irgend ein Umsetzungsprodukt dieser Alkali-Lycopinverbindungen in kristallisierter Form zu gewinnen; vom Dihydro-crocetin²⁾ und Dihydro-norbixin³⁾ ist bekannt, wie ungemein oxydabel und veränderlich derartige, durch Aufhebung einer Doppelbindung aus den Carotinoiden hervorgehende Derivate sein können, dies verbietet auch die Ausführung länger dauernder Krystallisationsversuche. Immerhin lassen sich über die in unserem Fall gewonnenen Umsetzungsprodukte Angaben machen, die zur Charakterisierung dieser Reaktion dienlich sind.

¹⁾ *P. Karrer und Rose Widmer, Helv. II, 751, 1205 (1928).*

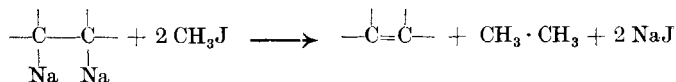
²⁾ *P. Karrer, A. Helfenstein und R. Widmer, Helv. II, 1201 (1928).*

³⁾ Vergl. eine später erscheinende Abhandlung.

Schlenk hat gezeigt¹⁾, dass ein System konjugierter Äthylenbindungen die Alkalimetallatome in zweierlei Art aufnehmen kann: entweder an den Enden dieses Systems oder an einer einzigen Doppelbindung. Im ersteren Fall führt der Umsatz mit Methyljodid zu einem Dimethylderivat,



im zweiten Fall zur Regenerierung des Ausgangsproduktes:



Da aus den Lycopin-Alkali-Verbindungen durch Methyljodid kein Lycopin regeneriert wird, erscheint es wahrscheinlich, dass in ihnen die Alkaliatome nicht an benachbarten C-Atomen haften, sondern weiter auseinander liegen.

Die Einwirkung von Wasser auf die Lycopin-Alkali-Verbindungen führt zu einem orange-gelben amorphen Reduktionsprodukt, das sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin mehr oder weniger leicht auflöst und sehr autoxydabel ist. Es wurde bisher nicht analysenrein gewonnen; da sein Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zusammen nur ca. 97% betragen, muss es Sauerstoff aufgenommen haben.

Trockenes Kohlendioxyd erzeugt aus den Lycopin-Alkali-Verbindungen eine hellgelb gefärbte Carbonsäure, die sich in Ammoniak auflöst und sich so von nichtsauren Beimengungen trennen lässt. Bei dreimaliger Herstellung zeigte die Verbindung immer gleiche prozentuale Zusammensetzung: 73,99% C, 8,50% H. Für eine Lycopin-tetracarbonsäure $\text{C}_{40}\text{H}_{56}(\text{COOH})_4$ berechnen sich C=73,76%, H=8,38%. Trotz dieser Übereinstimmung scheint keine Tetra-, sondern eine Dicarbonsäure vorzuliegen, woraus sich für die übrigen 4 Sauerstoffatome eine andere Bindungsart ergeben würde. Bei der Titration der Säure $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_8$ mit Natriumhydroxyd und Naphtol-phtalein als Indikator verhielt sie sich nämlich ziemlich genau zweibasisch; zur weiteren Kontrolle methylierten wir sie mit Diazomethan und führten in dem amorphen Methylierungsprodukt eine Methoxybestimmung aus, die aber nur 6,1% OCH_3 , statt 8,6% (Dimethylester einer Säure $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_8$) ergab.

Durch die Synthese der aus Lycopin dargestellten Carbonsäure ist ein Übergang von der Gruppe der Lipochrom-Kohlenwasserstoffe (Carotin, Lycopin) zu der Gruppe Lipochrom-Carbonsäuren (Crocetin, Bixin) gefunden. Unsere Verbindung ist äusserst autoxydabel:

¹⁾ A. 463, 6 (1928).

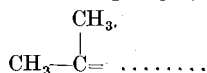
Zeit in Tagen	Gewichtszunahme in % (Präparat im luftgefüllten Exsikkator)
1	2,6
2	5,4
6	9,3
10	11,1
14	12,0
18	12,9
29	14,2
49	14,4

Lösungsfarbe der Lycopin-Umsetzungsprodukte in konz. Schwefelsäure:

Lycopin	Carbonsäure- derivat des Lycopins	Aus Lycopin- natrium mit H ₂ O erzeugt. Produkt	Aus Lycopin- kalium mit JCH ₃ erhaltenes Produkt
tief blau	violett	blauviolett	rotviolett

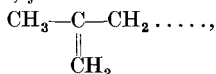
Auch bezüglich des Lycopinabbaues haben wir einige neue Beobachtungen gesammelt, welche einen ersten Einblick in die Konstitution dieses Lipochromfarbstoffes erlauben.

Früher war gezeigt worden, dass Lycopin C₄₀H₅₆ aliphatisch ist und 13 Doppelbindungen enthält¹⁾. Unter der Annahme, dass es ganz, d. h. aus 8, Isoprenresten aufgebaut ist, bleiben in der Hauptkette immer noch 6 Kohlenstoffatome übrig, die gesättigt sein müssen. Wenn diese auf ein Ende oder auf beide Enden der Hauptkette konzentriert wären, müssten beim Ozonabbau höhere Fettsäuren gebildet werden. Dies ist aber, wie uns eingehende Ozonisierungsversuche zeigten, nicht der Fall. Bei der Spaltung des Lycopin-ozonids entstehen grosse Mengen von Acetaldehyd und Essigsäure, mit deren quantitativen Bestimmung wir beschäftigt sind, ferner als besonders wichtiges Spaltstück Aceton, das als p-Nitro-phenylhydrazon isoliert worden ist (0,15 g aus 2 g Lycopin). Durch die Auffindung des Acetons ist das eine Ende der Lycopinmolekel konstitutionell festgelegt²⁾:



¹⁾ P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. 11, 751, 1205 (1928).

²⁾ Nicht ganz ausgeschlossen, jedoch recht unwahrscheinlich ist die isomere Atomgruppierung



die nach der Auffassung einzelner Forscher ebenfalls zur Bildung von Aceton Veranlassung geben kann, wobei während der Ozonisierung eine Wanderung der Doppelbindung erfolgen müsste.

Dieser Befund, sowie das Nichtauftreten höherer Fettsäuren zeigen, dass die 13 Doppelbindungen des Lycopins nicht alle konjugiert sein können, vielmehr muss die Konjugation unterbrochen sein. In dieser Beziehung liegt ein prinzipiell anderer Fall vor als beim Safranfarbstoff, bei welchem von dem einen von uns (*P. K.*) zum ersten Mal für einen Carotinoidfarbstoff ununterbrochene Konjugation der Doppelbindungen postuliert worden ist¹⁾. Die tiefe Farbe des Lycopins lässt andererseits vorausschen, dass seine Molekel doch noch eine grössere Zahl von Doppelbindungen konjugiert enthält, da erst mehr als 4 konjugierte Doppelbindungen solchen Poly-enen Farbe verleihen²⁾.

Wir stellen uns daher die Lycopinmolekel etwa in folgender Weise vor:



wobei die mit einem Kreis bezeichneten gesättigten C-Atome auch etwas weiter in das Molekelinnere verschoben, oder in zwei aufeinander folgenden Isoprenresten enthalten sein könnten. Dagegen ist es unwahrscheinlich, dass C-Atome der Hauptkette, welche Methylgruppen tragen, völlig abgesättigt vorliegen, weil sie sonst Asymmetriezentren wären, und zu optischer Aktivität Veranlassung geben müssten, während hydriertes Lycopin optisch inaktiv ist.

Bei einem Molekularbau, wie ihn vorstehende Formel zeichnet, ist das Auftreten von Lävulinsäure nach der Ozonisierung des Lycopins möglich; wir haben auch in ersten Versuchen, die mit kleinen Materialmengen durchgeführt werden mussten, neben Essigsäure eine Säure nachgewiesen, welche Jodoformreaktion und die für Lävulinsäure beschriebene Nitroprussidnatriumreaktion gibt. Deren weitere Untersuchung ist im Gang.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Lycopin-Alkali-Verbindungen.

Die Herstellung der Lycopin-Alkali-Verbindungen geschah in ähnlicher Art und in ähnlichen Apparaten, wie sie *Schlenk* für solche Zwecke empfohlen hat³⁾.

Die Füllung einer Glastube bestand z. B. aus

- a) 0,21 g Lycopin, 0,21 g Natriumpulver, 12 cm³ absolut trockenem Äther, 28 cm³ gereinigtem, absolut trockenem Benzol.
- b) 0,20 g Lycopin, 0,5 g in kleine Stückchen geschnittenem Lithium, 13 cm³ Äther, 26 cm³ Benzol.
- c) 0,212 g Lycopin, 0,5 g Kaliumpulver, 20 cm³ absolutem Äther, 20 cm³ Benzol.
- d) 0,14 g Lycopin, 1 g Natriumpulver, 40 cm³ trockenem Benzol (reagierte langsam).

¹⁾ Vergl. *Helv.* **11**, 513 (1928).

²⁾ Vergl. z. B. das farblose Dibenzyl-okta-tetraen von *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, *Helv.* **11**, 134 (1928).

³⁾ *W. Schlenk* in *Houben-Weyl*, Die Methoden der org. Chemie, II. Auflage, Bd. 4, S. 959—964, 968.

Beim Schütteln dieser, mit der Reaktionsmischung und trockenem, reinem Stickstoff gefüllten Tuben setzt die Reaktion frühestens nach einigen Stunden, öfters auch erst nach 1 bis 3 Tagen ein, äusserlich kenntlich an der damit verbundenen Farbenveränderung. Schwaches Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Die Farbe der Lösung durchlief dann die in der Einleitung beschriebene Skala. Schien sie sich nicht weiter mehr zu verändern oder war die Alkalimetall-Additionsverbindung ausgefallen (bei Natrium, z. T. auch bei Lithium), so wurden die Reaktionsgemische ihrer Bestimmung, d. h. dem Umsatz mit Wasser, Kohlendioxyd, Methyljodid usw., zugeführt. In der Regel geschah dies nicht vor beendigem 14tägigem Schütteln.

Umsatz der Lycopin-Natriumverbindung mit Kohlendioxyd.

In die vom überschüssigen Natrium durch Dekantieren¹⁾ getrennte Aufschlammung des Lycopin-Natriums wurde absolut trockenes, sauerstoffreies Kohlendioxyd geleitet. Die Reaktion tritt sehr schnell ein, kenntlich an der starken Farbaufhellung der Mischung. Das dunkle Pulver von Lycopin-Natrium verschwindet, die Lösung wird klar und nimmt eine hellgelbe Farbe an. Die Flüssigkeit gossen wir jetzt in Wasser, wobei zwei gelb gefärbte Schichten, eine untere, wässrige, und eine obere, aus Benzol-Äther bestehende, auftraten. Die letztere wurde mit verdünntem Ammoniak extrahiert, dieser Extrakt mit der anderen wässrigen Schicht vereinigt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel die aus Lycopin entstandene Carbonsäure aus. Wir ätherten sie aus, trockneten die Ätherlösung kurze Zeit und verdampften hierauf das Lösungsmittel, wobei das Lycopin-carbonsäurederivat fest, aber amorph zurückblieb. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, wässrigem Ammoniak; von Petroläther wird es fast gar nicht aufgenommen. Zur Analyse wurde es bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

0,00974 g Subst. gaben 0,025680 g CO₂ und 0,00720 g H₂O.

C ₄₄ H ₆₀ O ₈	Ber. C 73,76	H 8,38%
	Gef. „ 73,99	„ 8,50%

Umsatz von Lycopin-Lithium mit Wasser.

Man dekantiert die Lycopin-Lithium-Lösung unter Luftabschluss vom Lithium in etwas ausgekochtes Wasser, wobei die tief blaugrüne Farbe der Lösung fast momentan in hellgelb umschlägt. Von den beiden Schichten der Reaktionsflüssigkeit enthält die obere, aus Benzol und Äther bestehende, den gesamten Farbstoff; die wässrige Schicht ist nahezu farblos. Wir trockneten die Äther-Benzolschicht kurz mit Calciumchlorid, verdunsteten hierauf das Lösungsmittel im Vakuum, nahmen den Rückstand in einigen cm³ leichtsiedendem Petroläther auf und dunsteten diese Lösung nach Filtration im Vakuum zu Trockene ein.

¹⁾ Betreffs der Arbeitsweise siehe W. Schlenk, Houben-Weyl, Bd. 4, S. 959—964.

Das orange-gelbe Produkt konnte nicht krystallin erhalten werden; es löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht.

Seine Darstellung aus Lycopin-di-lithium $C_{40}H_{56}Li_2$ lässt erwarten, dass es im wesentlichen ein Dihydro-lycopin oder ein Gemisch von Dihydro-lycopinen ist. Doch ergab die Analyse ein Manko von ca. 3%, was bei der Unmöglichkeit, die Verbindung durch Krystallisation zu reinigen, und bei ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht überrascht (Gef. C=86,39% H=10,5%).

Ähnlich waren die Ergebnisse bei Zersetzung von Lycopin-Natrium durch Wasser.

Umsatz von Lycopin-Kalium mit Methyljodid.

Die dunkelviolette Benzol-Ätherlösung von Lycopin-Kalium wurde im Stickstoffstrom vom Überschuss des Kaliums in ein zweites Gefäß, in welchem trockenes Methyljodid war, dekantiert. Hierbei erfolgte sogleich Reaktion, die sich im Farbumschlag der Lösung nach orange und dem Ausfallen von Kaliumjodid kund tat. Die Flüssigkeit wurde im Stickstoffstrom vom Kaliumjodid abfiltriert und nachher unter vermindertem Druck verdunstet. Den halbfesten Rückstand nahmen wir in Leichtpetroläther auf, filtrierten die Lösung und dampften sie zur Trockene. Das orange-farbige Reaktionsprodukt liess sich weder aus absolut. Alkohol, noch Aceton, Chloroform, Petroläther und Äther krystallin gewinnen. Es löst sich in allen diesen Flüssigkeiten sehr leicht. Lycopin wurde bei diesem Umsatz nicht zurückerhalten.

Der Umsatz von Lycopin-Kalium mit trockenem Sauerstoff

verläuft unter teilweiser Regenerierung von Lycopin; gleichzeitig treten aber nicht krystallisierende Nebenprodukte (Oxydationsprodukte?) auf.

Titration des Alkalis in Lycopin-Kalium.

Wir filtrierten die violette Lycopinkaliumlösung in einem trockenen Stickstoffstrom, behandelten das Filtrat mit Wasser, trennten die wässrige von der benzol-ätherischen Schicht und wuschen letztere mehrmals mit Wasser aus. Die vereinigten wässrig-alkalischen Extrakte erforderten zur Neutralisation $4,5 \text{ cm}^3$ 0,1-n. HCl, während nach Verdunsten der Äther-Benzolschicht ein Rückstand von Dihydro-lycopin zurückblieb, welcher 0,130 g wog (im Hochvakuum getrocknet).

Ber. f. Neutralisation von	0,13 g $C_{40}H_{58}$
	4,85 cm^3 0,1-n. HCl
Gef.	4,50 cm^3 HCl

Bei einer zweiten Titration wurde gefunden:

Ber. f. Neutralisation von	0,089 g $C_{40}H_{58}$
	3,31 cm^3 0,1-n. HCl
Gef.	3,10 cm^3 .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Konstitution des Monardaeins und Salvanins.

XII. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe ¹⁾

von P. Karrer und Rose Widmer.

(14. II. 29.)

In früheren Arbeiten über Monardaein²⁾, den Farbstoff der Goldmelissen, haben wir zu wiederholten Malen betont³⁾, dass seine Zusammensetzung noch nicht völlig erkannt sei, da er einen nicht unbeträchtlichen Methoxylgehalt besitzt (ca. 6%), welcher beim Monardin, dem Produkt der alkalischen Verseifung, die mit der Abspaltung von p-Oxyzimtsäure verbunden ist, fehlt. Es war daher wahrscheinlich, dass dem Monardaein noch irgend eine zweite, methoxylhaltige Gruppe eigen ist, die bei der alkalischen Hydrolyse ebenfalls der Verseifung anheimfällt.

Die Versuche, die wir zur Klärung dieser Frage einleiteten, zeigten uns schliesslich, dass Monardaein ausser Monardin und p-Oxyzimtsäure als dritte Komponente Malonsäure führt, die bei der alkalischen Verseifung des Goldmelissenfarbstoffs in der Kälte zusammen mit p-Oxyzimtsäure abgespalten wird; verseift man dagegen Monardaein mit Salzsäure unter gemässigten Bedingungen, so wird fast nur Malonsäure frei, während die Oxyzimtsäure mit dem Farbstoff verbunden bleibt. So ist es leicht möglich, die Malonsäure rein zu fassen.

Es war bereits ein Anthocyanfarbstoff bekannt, an dessen Aufbau Malonsäure teilhat, nämlich das von *Willstätter* und *Bolton* aus *Salvia coccinea* L. und *splendens* Sello isolierte Salvanin⁴⁾. Nach diesen Forschern setzt es sich aus 1 Mol. Salvinin, einem Pelargonidin-diglucosid und ca. 25% Malonsäure zusammen. Zum Vergleich mit Monardaein haben wir diesen Farbstoff nun ebenfalls hergestellt. Es zeigte sich, dass er ausser den von den Entdeckern aufgeführten Spaltstücken noch p-Oxyzimtsäure, ausserdem einen Methoxylgehalt von ca. 6% besitzt und mit Monardaein identisch ist. Allerdings schien diese Identität anfangs fraglich, da das Monardin, d. h. das von Oxyzimtsäure und Malonsäure befreite Pelargonidin-diglucosid aus Monardaein wesentlich andere Eigenschaften hat, als sie für Salvinin (Pelargonidin-diglucosid aus Salvanin) in der Literatur beschrieben sind⁵⁾. Dem letzteren wird sehr starke Fluorescenz nachgesagt und ein Schmelzpunkt von 168°

¹⁾ Vergl. vorstehende Abhandlung.

²⁾ P. Karrer und Rose Widmer, Helv. **10**, 67 (1927); **11**, 837 (1928).

³⁾ Helv. **10**, 69 (1927); **11**, 838 (1928).

⁴⁾ A. **412**, 113 (1927).

⁵⁾ Willstätter und Bolton, A. **412**, 113 uff. (1917).

beigelegt, während die Lösungen von Monardin-hydrochlorid schwach fluorescieren und die Verbindung bei 184° schmilzt¹⁾.

Der tiefere Schmelzpunkt und die starke Fluorescenz der Salvininpräparate rühren indessen von Verunreinigungen her, die sich daraus erklären, dass jene Präparate durch saure Verseifung des Salvianins erzeugt worden sind. Diese bewirkt bereits eine partielle Hydrolyse des Disaccharidrestes, wobei, wie bekannt, stärker fluorescierende Produkte entstehen²⁾. Gleichzeitig erfährt der Schmelzpunkt eine Depression.

Wenn man die Malon- und p-Oxy-zimtsäure aus Salvianin alkalisch entfernt, so wie wir beim Monardaein taten, entsteht ein Salvinin, das mit Monardin völlig identisch ist:

	$[\alpha]_D$ in 1-proz. wässrig. Salzsäure	Smp.	Fluorescenz in Alkohol
Monardin-chlorid.	-241° ($\pm 20^\circ$)	184°	schwach
Salvinin-chlorid .	-236° ($\pm 20^\circ$)	184°	schwach
		Misch. Smp. 184°	

Herr Prof. *R. Robinson* hatte die Güte, die beiden Farbstoffe auch hinsichtlich ihrer Farbnuancen in verschiedenen p_H -Konzentrationen zu vergleichen und stellte dabei ebenfalls ihre Identität fest.

Was die Konstitution des Monardaeins = Salvianins betrifft, so können hierüber heute etwa folgende Angaben gemacht werden: der Diglucosidrest des Monardins befindet sich nach unserer Auffassung in 3-Stellung der Pelargonidinmolekel³⁾, der p-Oxy-zimtsäurerest muss aus den früher eingehend diskutierten Gründen eine Hydroxylgruppe des Phloroglucinrestes (5 oder 7) verestern⁴⁾. Im Salvianin hat *Willstätter* ca. 25% Malonsäure gefunden; für dieselben bleiben als Haftstellen nur alkoholische Hydroxyle des Zuckerrestes übrig, da Monardaein = Salvianin nach der Methylierung in neutraler Lösung und hierauf folgender alkalischer Verseifung einen Monardin-dimethyläther, dieser bei der sauren Abspaltung des Zuckerrestes einen Pelargonidin-dimethyläther liefert⁴⁾. Es müssen daher im Monardaein = Salvianin selbst zwei dem Anthocyanidinkomplex zugehörige OH-Gruppen frei sein, und als Sitz der Malonsäuremolekel bleiben nur Hydroxylgruppen des Zuckerrestes übrig.

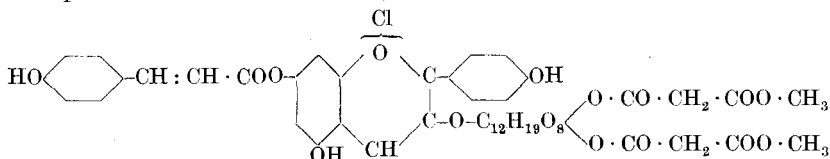
¹⁾ *P. Karrer* und *Rose Widmer*, *Helv.* **10**, 72 (1927). Der dort angegebene Smp. 180° konnte durch weiteres Umkrystallisieren auf 184° gebracht werden.

²⁾ *Willstätter* und *Bolton*, *A.* **412**, 116 (1917); vergl. Pelargoninin.

³⁾ Vergl. *Helv.* **10**, 729 *uff.* (1927), **11**, 837 (1928). *R. Robinson* zieht in einer interessanten Arbeit als Sitz des Zuckerrestes auch Hydroxyl 5 in Betracht. Wir gedenken in einer späteren Abhandlung darauf zurückzukommen.

⁴⁾ *P. Karrer* und *R. Widmer*, *Helv.* **11**, 837 (1928).

Wir nehmen an, dass die beiden Malonsäuregruppen nur mit je einem Carboxyl in den Zuckerrest eingreifen und das zweite Carboxyl methyliert ist, worin der Methoxygehalt des Monardaeins=Salvianins seine Erklärung findet. So entsteht für Monardaein=Salvianin folgendes provisorische Formelbild¹⁾:



Es ist gewiss bemerkenswert, dass ein solch komplex gebauter Farbstoff in verschiedenen Pflanzen vorkommt, die sich allerdings systematisch sehr nahe stehen²⁾.

Obige Formel erfordert:

$$C = 54,05 \quad H = 4,64 \quad Cl = 3,6 \quad OCH_3 = 6,3 \quad \text{Malonsäure} = 21,3\%$$

Gefunden:

$$C = 54,67 \quad H = 5,39^3) \quad Cl = 4,04 \quad OCH_3 = 6,1^3) \quad \text{Malonsäure} = 24-26\% \text{ im Rohzustand.}$$

54,64³⁾

Nachtrag zum experimentellen Teil.

Nachweis der p-Oxy-zimtsäure im Salvianin und Darstellung des Salvianins.

1 g Salvianin-chlorid gelöst in 10 cm³ 10-proz. Natronlauge, blieb 1 Stunde zur Verseifung stehen. Hierauf wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert.

Der Ätherextrakt hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, der nach dem Anreiben mit Wasser krystallin wurde und sich hierauf aus heissem Wasser leicht umkrystallisieren liess. Die Verbindung ist p-Oxy-zimtsäure, charakterisiert durch den Smp. von 206° und durch den Mischschmelzpunkt mit genannter Verbindung.

Aus der mit Äther extrahierten sauren Farbstofflösung krystallisierte beim Stehen im Eisschrank das von Oxy-zimtsäure und Malonsäure freie Anthocyan, das Salvianinchlorid, in Form von feinen roten Nadelchen aus. Wir nutschten sie ab, lösten sie in wenig heissem Wasser, filtrierten die Lösung und fügten nach dem Erkalten so viel konz. Salzsäure hinzu, dass eine 5-proz. HCl-Lösung entstand. Darauf krystallisierte Salvianinchlorid alsbald in denselben feinen Nadeln aus. Nach dreimaligen weiteren Umkrystallisationen lag der Smp. bei 184°, und der Mischschmelzpunkt mit Monardin-chlorid liess keine Depression erkennen.

Methoxygehalt des Salvianin-chlorids:

0,007560 g Substanz gaben 0,00342 g AgJ (Methoxybest.).

Gefunden: OCH₃ = 5,97%.

¹⁾ Der Oxy-zimtsäurerest kann auch in 5-Stellung stehen.

²⁾ *Salvia* und *Monarda*, zwei Gattungen der Labiäten, gehören der Unterfamilie der Stachyoideae an.

³⁾ P. Karrer und R. Widmer, Helv. **10**, 70 (1927).

Polarisation von Salvinin-chlorid und Monardin-chlorid:

- A. Salvinin-chlorid: 0,00530 g Subst. gelöst in 10,883 g 0,1-proz. HCl, 1 dm Rohr,
 $\alpha_D = -0,115^\circ (\pm 0,01^\circ)$ $[\alpha]_D = -236,2^\circ$.
- B. Monardin-chlorid: 0,00530 g Subst. gelöst in 11,123 g 0,1-proz. HCl, 1 dm Rohr,
 $\alpha_D = -0,115^\circ (\pm 0,01^\circ)$ $[\alpha]_D = -241,5^\circ$.

Isolierung der Malonsäure aus Monardaerin.

1,5 g Monardaerin werden in 100 cm³ 20-proz. Salzsäure 3 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten nutsch man den Niederschlag ab, dampft das Filtrat bei 45° im Vakuum auf ein kleines Volumen ein, extrahiert dieses wiederholt mit Äther und verdampft schliesslich den letzteren. Der zurückbleibende Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser angerieben und vom Ungelösten abgenutscht. Das wässrige Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen einen krystallisierten Rückstand, den man mit etwas Äther anreibt und hierauf absaugt. In ihm liegt schon ziemlich reine Malonsäure mit allen für diese Substanz charakteristischen Eigenschaften vor (z. B. mit Essigsäure-anhydrid gekocht Braunrotfärbung mit grüner Fluoreszenz). Smp. 131°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Verzögerungszeit bei Selbstentzündungen und Explosionen.

von **Max Brunner.**

(14. II. 29.)

Bei Bestimmungen des Selbstentzündungs- oder Entflammungspunktes von Gasgemischen beobachtet man, dass die Entzündung, die unter bestimmten Bedingungen auch von Explosion oder Detonation begleitet sein kann, nicht mit beliebiger Geschwindigkeit nach Erreichen der „Selbstentzündungstemperatur“ eintritt, sondern erst nach mehr oder wenig langer, unter sauberen Versuchsbedingungen gut reproduzierbarer Zeitspanne, der sogenannten Verzögerungszeit τ . Je nach Art des Gasgemisches und der gewählten Versuchsbedingungen variiert diese Grösse von weniger als $\frac{1}{1000}$ Sek. bis zu mehreren Minuten. Die Frage drängt sich auf, was ereignet sich während dieser Zeit und warum tritt nicht sofort nach Erreichen einer bestimmten, passenden Temperatur Entflammung oder Explosion ein. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, für diese interessante Erscheinung eine Erklärung zu geben.

A. Allgemeines.

Die neueren Untersuchungen über die Kinetik vieler Gasreaktionen, die bei tieferen Temperaturen in heterogener Phase verlaufen, zeigen,

dass ein und dieselbe Reaktion mit steigender Temperatur wachsende Tendenz äussert, sich in homogener Phase abzuwickeln; der Einfluss der Wandungen der Reaktionsgefässe als „positive Katalysatoren“ für die Reaktion tritt dabei immer mehr zurück, ja es kann sogar Umkehr der katalytischen Wirksamkeit eintreten: Die Gefässwände, die bei tieferen Temperaturen ausschliesslich oder zum grössten Teile die Bildung von Reaktionszentren katalysieren, übernehmen bei höheren Temperaturen in zunehmendem Masse die Rolle von „Desaktivatoren“ der nun grösstenteils in homogener Phase gebildeten Reaktionszentren. Ein instruktives Beispiel dieser Art liegt in der neuerdings von *Gibson* und *Hinshelwood*¹⁾ bei verschiedenen Temperaturen untersuchten Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff vor; auch die Oxydation von Kohlenwasserstoffen weist ähnliche Erscheinungen auf.

Mit zunehmender Annäherung der Temperatur an die Selbstentzündungstemperatur des Gasgemisches erfährt der Reaktionsmechanismus eine weitere Komplikation, die sich in einer derart starken Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten äussert, wie sie sich auf Grund der *Arrhenius*'schen Gleichung für die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht mehr erklären lässt. Die Theorie der Kettenreaktionen, wie sie von *Christiansen* und *Kramers*²⁾ entwickelt wurde und heute auf eine grosse Anzahl bekannter Reaktionen autokatalytischen Charakters mit Erfolg angewandt wird (vgl. *Bäckström*³⁾ u. a.) ermöglichte es, in solchen Fällen eine anschauliche und einleuchtende Erklärung für diese merkwürdigen Erscheinungen zu geben. Einen weiteren Ausbau der Reaktionsketten-Theorie gestatteten neuerdings die interessanten Arbeiten von *Semenoff*⁴⁾ und seinen Mitarbeitern und von *Hinshelwood* (l. c.). Eingehende Untersuchungen über die Oxydation von Phosphordämpfen führten *Semenoff* in der Folge zu einer Theorie der Verbrennungsprozesse, die in den vorliegenden Darlegungen besonders berücksichtigt werden muss.

Nach diesen Forschern erfolgt die Bildung von Reaktionszentren, die (nicht immer notwendigerweise) als Ausgangspunkte für Reaktionsketten dienen können, bei höheren Temperaturen hauptsächlich in homogener Phase. Als „Reaktionszentrum“ betrachtet man z. B. bei der Oxydation des Phosphors Sauerstoffatome (*Semenoff*) und sauerstoffhaltige, reaktionsfähige Zwischenverbindungen, bei Kohlenwasserstoffen wohl auch Mol- und Peroxyde, allgemein meist reaktionsfähige Atome oder Verbindungen, die sich in Primärreaktionen bilden und die ihre Energie wieder an andere, noch nicht aktivierte Molekeln abgeben können usw. *Rideal*⁵⁾ andererseits wies darauf hin, dass bei der

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **119** A, 591 (1928).

²⁾ Z. physikal. Ch. **104**, 451 (1923).

³⁾ Am. Soc. **49**, 1460 (1927); Medd. K. Vet. Nobelinst. **6**, No. 15 und 16 (1927).

⁴⁾ Z. Physik, **46**, 109 (1928) und **48**, 571 (1928).

⁵⁾ Faraday **24**, 571 (1928).

Semenoff'schen Formulierung der Reaktionszentren die Rolle des Wassers als Bestandteil oder Herd für Reaktionszentren nicht berücksichtigt sei, da bekanntlich Oxydationen wie auch viele andere Reaktionen ohne Anwesenheit von Wasser nicht vor sich gehen.

In jedem Falle führt aber bei dieser Art von Reaktionen die Primäraktivierung relativ weniger Molekeln zu einer Sekundäraktivierung einer äusserst grossen Anzahl anderer Molekeln (Stösse zweiter Art) und demnach in der Regel auch zu einer starken Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten, das augenfälligste Merkmal der Kettenreaktionen.

Alle Faktoren, welche Bildung und Lebensdauer der Reaktionszentren und den Verlauf der Reaktionsketten beeinflussen, sind natürlich für die Grösse der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten von grösster Bedeutung. Bei den bei höheren Temperaturen verlaufenden Oxydationen muss angenommen werden, dass Bildung der Reaktionszentren und Beginn der Reaktionsketten in homogener Phase stattfindet, treffen sie in ihrem Verlaufe auf die Wandung des Reaktionsgefässes auf, so tritt Desaktivierung der Zentren und Unterbrechung der schon vorhandenen Ketten ein; dasselbe bewirken auch bestimmte zugesetzte Fremdstoffe. Andererseits werden alle Faktoren, welche die Diffusion der Zentren und die Ausbreitung der Ketten zu den Gefässwänden einschränken, ohne dabei desaktivierend zu wirken (z. B. die Edelgase), Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeiten herbeiführen (*Semenoff, Hinshelwood* l. c.).

Die starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich als autokatalytisches Verhalten der Reaktion äussert, kann auch auf andern Wege als durch reine Kettenbildung (z. B. bei der Oxydation von Phosphordampf) herbeigeführt werden. Dies ist dann der Fall, wenn die zu Beginn der Reaktion entwickelte Reaktionswärme derart gross ist und in so kurzer Zeit entwickelt wird, dass sie nur zum kleinen Teil an die Umgebung übergeht, zum grössern aber zu einer starken Temperatursteigerung des Gasmisches, das sich noch nicht vollständig umgesetzt hat, führt. Daraus ergibt sich eine erneute starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten, die Reaktion kann dabei explosiven Charakter annehmen. Solche Reaktionen kommen hauptsächlich in Verbindung mit Kettenreaktionen vor. Die Selbstentzündungen und Explosionen beim Erhitzen organischer Verbindungen mit Sauerstoff, des Knallgases und anderer Gasmische können beispielsweise dazu gezählt werden. *Semenoff* bezeichnet sie als „Wärmeexplosionen“.

B. Die Ursache der Verzögerungszeit.

Auf Grund der entwickelten Anschauungen ist eine befriedigende Vorstellung über das Zustandekommen einer Verzögerungszeit bei Selbstentzündungen und Explosionen möglich: Während dieser Zeit

tritt deshalb noch keine Entzündung und Explosion ein, weil es der desaktivierenden Wirkung der Gefäßoberflächen wegen nicht zur Anreicherung einer genügenden Zahl von Reaktionszentren und nicht zur Bildung von Reaktionsketten kommen kann. Dieser Zustand, der von *Semenoff* mathematisch formuliert wurde, ist dadurch charakterisiert, dass „die Ausbeute an neuen Zentren im statistischen Mittel nicht grösser als 1 ist. Während dieser Phase geht langsame Reaktion vor sich, deren Geschwindigkeit durch die Nachlieferung neuer primärer aktiver Zentren bestimmt wird.“ Ein typisches Beispiel dieser Art ist die „langsame Verbrennung¹⁾“ von Kohlenwasserstoffen, der stets zu beobachtende Vorläufer von Selbstentzündung und Explosion. Vor der Selbstentzündung eines Hexan-Sauerstoffgemisches kann diese während der Verzögerungszeit vor sich gehende Reaktion leicht manometrisch verfolgt werden²⁾.

Die Desaktivierung braucht nicht immer ausschliesslich in einer direkt wahrnehmbaren chemischen Reaktion vor sich zu gehen, man kann sich auch vorstellen, dass sie teilweise einfach unter Rückbildung der inaktiven Ausgangskomponenten des Gasgemisches stattfindet. Solche Verhältnisse dürften z. B. bei der Verbrennung von Phosphordampf (*Semenoff*) vorliegen; hier tritt vor der Explosion, soweit man aus der Verfolgung des Druckes schliessen kann, keine Reaktion ein.

Die Desaktivierung der Reaktionszentren wird nur solange mit unveränderter Geschwindigkeit vor sich gehen, als die Wände des Reaktionsgefässes ihre ursprüngliche Aktivität bewahren. Erfahrungsgemäss sind zur „Vergiftung“ aktiver Bezirke, die in der Regel nur einen sehr geringen Bruchteil der Gesamtoberfläche darstellen, schon Quantitäten an Fremdstoffen oder Reaktionsprodukten hinreichend, die analytisch kaum nachweisbar sind, da schon unimolekulare Adsorptionsschichten die katalytische Wirksamkeit vollständig aufheben können. Die Gründe, welche die Annahme rechtfertigen, dass es bei vielen Selbstentzündungen und Explosionen die während der Verzögerungszeit gebildeten Reaktionsprodukte sind, welche die Wirksamkeit der desaktivierenden Bezirke der Gefäßoberfläche vermindern, werden später dargelegt werden.

Die Verminderung der Ausdehnung der desaktivierenden Bezirke wird zur Folge haben, dass die „Ausbeute“ an Reaktionszentren grösser und grösser wird und schliesslich den Wert 1 überschreitet und nun schnell anwächst. Dann wird die langsame Reaktion fast plötzlich in eine Selbstentzündung oder in eine Explosion übergehen. In bestimmten Fällen kann dabei die in kurzer Zeit freiwerdende Reaktionswärme eine Wärmeexplosion der Reaktanden, die sich noch nicht oder

¹⁾ Die langsame Einwirkung des Sauerstoffs auf Kohlenwasserstoffe und andere Verbindungen, bei Temperaturen, die unter der Selbstentzündungstemperatur des Gasgemisches liegen.

²⁾ Vergl. *Brunner und Rideal, Soc. 1928, 1162.*

noch nicht vollständig umgesetzt haben, veranlassen. Infolge der Temperatursteigerung werden auch thermische Dissoziationsprozesse mit anschliessenden neuen Reaktionsmechanismen eintreten, die bei der langsamen Reaktion während der Verzögerungszeit keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielten. (Vgl. die Verhältnisse z. B. bei der Selbstentzündung von Kohlenwasserstoff-Sauerstoffgemischen.)

Es soll noch bemerkt werden, dass die Wandungen des Reaktionsgefässes nicht jeder beliebigen Reaktion gegenüber dieselbe desaktivierende Wirkung ausüben werden, wie man andererseits auch anzunehmen hat, dass die Reaktionsprodukte von verschiedenen Reaktionen nicht immer gleich stark vergiftend wirken. So wird verständlich, dass die Verzögerungszeit bei verschiedenen Reaktionen, auch wenn sie vom gleichen Typus sind, im allgemeinen sehr verschieden ausfallen kann.

C. Die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von den Versuchsbedingungen.

Es soll nun an Hand einiger Beispiele untersucht werden, wie sich die bei Selbstentzündungen und Explosionen beobachteten Erscheinungen mit den entwickelten Vorstellungen vertragen. Dazu betrachten wir die Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ von verschiedenen Faktoren:

1. Von der Temperatur. Darüber finden sich viele Angaben in der Literatur¹⁾.

Eine kleine Auswahl ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Einige der Selbstentzündungstemperaturen wurden auf die betreffenden Verzögerungszeiten interpoliert.

Tab. 1. Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur von der Verzögerungszeit τ .

τ Sek.	Knallgas ²⁾	Methan/ Sauerstoff ²⁾	Gasolin/ Sauerstoff ³⁾
0,5	618° C	732° C	
1	610	697	
2	595	660	315° C
5	565	633	303
10	546	621	292

Wie nach der Theorie zu erwarten, verkürzt sich τ mit zunehmender Temperatur, weil infolge der rascheren Produktion von Reaktionsprodukten die Vergiftung der Wandungen des Reaktionsgefässes schneller erfolgt, ebenso natürlich auch die Bildung von Reaktionszentren. Die Ausbeute an letzteren wird deshalb rascher den zur Einleitung des

¹⁾ Vergl. z. B. *Bridgeman und Marvin*, *J. Ind. and Eng. Chem.* **20**, 1219 (1928).

²⁾ *Dixon, Harwood und Higgins*, *Faraday* **22**, 271 (1926).

³⁾ *Moore*, *J. Inst. Petr. Techn.* **6**, 186 (1919/20).

Entflammungs- und Explosionsmechanismus nötigen Wert 1 übersteigen. Im folgenden wird noch oft von der wechselseitigen Beziehung zwischen der Selbstentzündungstemperatur und τ Gebrauch gemacht werden.

2. Vom Gesamtdruck der Reaktanden. Aus anderen von *Dixon* (l. c.) ausgeführten Messungen, von denen ein Teil in Tabelle 2 zusammengestellt wurde, kann ersehen werden, dass bei konstantem (nicht zu kleinem) τ die Selbstentzündungstemperatur mit zunehmendem Gesamtdruck der Reaktanden (bei konstanter prozentualer Zusammensetzung) sinkt; d. h. wenn die Selbstentzündungstemperatur konstant gehalten würde, müsste τ mit zunehmendem Gesamtdruck abnehmen. Die Gründe dafür sind dieselben wie die unter 1 angeführten.

Tab. 2. Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur t vom Gesamtdruck p der Reaktanden.

$\tau = 10$ Sek., Methan/Sauerstoff.

t	p mm
633° C	100
621	200
611	400
602	760

3. Von der Zusammensetzung des Gasmisches. Untersuchungen über die Oxydation des Phosphordampfes und Selbstentzündungen von Kohlenwasserstoffen zeigen, dass das Gebiet maximaler Reaktionsgeschwindigkeiten auf ein bestimmtes, relativ engbegrenztes Intervall der prozentualen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beschränkt ist. Dies äussert sich u. a. auch darin, dass der zur Entzündung gerade noch hinreichende Druck bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gasmisches ein ausgesprochenes Minimum aufweist; mit zunehmender Entfernung von diesem Punkt in dieser oder jener Richtung steigt er rasch an¹⁾. Die Verzögerungszeit muss demnach einen ähnlichen Verlauf aufweisen; ihr Minimum muss bei derselben prozentualen Zusammensetzung liegen. Vollständige Versuche darüber sind bis jetzt allerdings noch nicht angestellt worden, doch kann aus dem bereits vorliegenden Versuchsmaterial die Richtigkeit dieser Folgerungen ersehen werden. Vergleiche Tabelle 3.

Tab. 3. Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ von der Zusammensetzung des Gasmisches. Temp. 550°²⁾.

% Pentan/Sauerstoff	τ Sek.
8,80	1,55
5,35	2,40
2,35	6,67
1,80	11,37

¹⁾ Vergl. *Sagulin*, Z. physikal. Ch., **1**, 205, Abt. B. (1928).

²⁾ *Mason* und *Wheeler*, Soc. **125**, 1875 (1924).

Maximale Werte nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten erst bei viel höheren Sauerstoffkonzentrationen an.

Die schon lange bekannte Erscheinung, dass viele Oxydationen unterhalb einem bestimmten kritischen Druck eines der Reaktanden überhaupt nicht erfolgen, gehört ebenfalls unter diesen Abschnitt. Der Grund für dieses eigenartige Verhalten, das sich übrigens auch bei Anwendung tiefer Temperaturen zeigt (bei sonst hohem Gesamtdruck der Reaktanden), ist leicht zu finden: Unter solchen Versuchsbedingungen ist die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionszentren derart gering, dass ihr gegenüber ihre Desaktivierung unter Zersetzung in die Ausgangskomponenten (durch die Wandungen des Reaktionsgefässes) stark in den Vordergrund tritt. Infolgedessen wird eine Bildung von Reaktionsketten nicht erfolgen.

4. Von der Beschaffenheit, Ausdehnung und Form der an das Reaktionsgemisch grenzenden Gefässoberflächen. Bei Bestimmungen der Selbstentzündungstemperatur fällt stets auf, dass bei gleichen Stoffen, je nach den angewandten Versuchsbedingungen, ganz verschiedene Werte erhalten werden (Vgl. z. B. die Zusammenstellung von *Bridgeman* und *Marvin*, l. c.). Dies liegt zum Teil daran, dass Reaktionsgefässe aus verschiedenem Material (Glas, Quarz, Metall) verschiedene desaktivierende Wirkung auf die Reaktionszentren ausüben. Der Wert 1 der Ausbeute an Reaktionszentren und nachfolgende Entzündung oder Explosion wird demnach je nach Aktivität der Gefässoberfläche verschieden schnell überstiegen werden, d. h. die Verzögerungszeit wird bei sonst identischen Versuchsbedingungen verschieden ausfallen. Diesbezügliche Untersuchungen wurden bis jetzt noch nicht ausgeführt; meist wird immer die für die Technik wichtigere Selbstentzündungstemperatur und nicht die mehr untergeordnete Verzögerungszeit in Abhängigkeit aller möglicher Faktoren bestimmt.

Von grosser Bedeutung für die Lage von Selbstentzündungstemperaturen (unter Innehalten konstanter Verzögerungszeiten) bzw. die Grösse der Verzögerungszeit (unter Innehalten konstanter Entzündungstemperaturen) ist auch die Ausdehnung der desaktivierend wirkenden Bezirke der Gefässoberfläche. Die Wahrscheinlichkeit einer Desaktivierung der Reaktionszentren, bevor sie weitere Reaktionen auslösen, wird durch Vergrösserung der Oberfläche (Zufügen von Glaswolle, Glaspulver etc.) stark erhöht. In Übereinstimmung damit fanden *Egerton* und *Gates*¹⁾, dass Glaswolle die Entzündungstemperatur eines Gasolins von 405 auf 505° erhöhte. Auch die vor der Selbstentzündung von Paraffinkohlenwasserstoffen stattfindende langsame Verbrennung wird durch Glaspulverzusatz stark gehemmt²⁾. Die Vermutung liegt nahe, dass feinverteilte Metalle, wie sie etwa durch thermische Zersetzung

¹⁾ J. Inst. Petr. Techn. **13**, 244 (1927).

²⁾ Brunner, Helv. **11**, 896 (1928).

von Metallalkylen und -Carbonylen entstehen¹⁾, in ähnlicher Weise bei der Verhinderung der Detonation (Klopfen) von Benzin-Luftgemischen wirken, ebenso vermutlich die anderen Klopfhinderer wie Anilin, Diphenylamin etc.

Es wurde angenommen, dass die Wirksamkeit der desaktivierenden Bezirke der Wandungen des Reaktionsgefäßes durch Adsorption von Reaktionsprodukten allmählich aufgehoben oder stark vermindert wird. Werden schon von Anfang an teilweise vergiftete Oberflächen benutzt, so muss die Verzögerungszeit τ kürzer werden, oder anders ausgedrückt, es muss bei konstantem τ die Selbstentzündungstemperatur tiefer liegen oder es reicht bei konstanter Entzündungstemperatur schon ein bedeutend geringerer Gesamtdruck der Reaktanden zur Entzündung aus. In Übereinstimmung damit beobachtete *Sagulin* (l. c.) bei der Bestimmung der kleinsten Drucke, bei denen Selbstentzündung eines Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemisches eintrat, folgendes: Wenn die Wandung des Reaktionsgefäßes nicht vollständig von den Reaktionsprodukten, die von vorherigen Versuchen herrührten, befreit wurde, genügten schon abnormal niedere Drucke zum Erreichen der Selbstentzündung. Erst durch längeres Evakuieren der Reaktionsgefäße auf 10^{-4} bis 10^{-5} mm gelang eine Entgiftung der Oberflächen.

Fast vollkommene Analoga zu diesen interessanten Erscheinungen treten bei der Autoxydation des Benzaldehyds auf: Der Verfasser konnte zeigen²⁾, dass bei Anwesenheit geringer Mengen (0,02—0,03 g) Blutkohle während mehr oder weniger langer Zeit (sie ist abhängig von der zugesetzten Menge Blutkohle) eine Sauerstoffaufnahme nicht zu beobachten ist, d. h. es entstehen Induktionsperioden. Man hat sich vorzustellen, dass die unter den angewandten Versuchsbedingungen an aktiven Stellen der Reaktionskolbenwandung sich bildenden Reaktionszentren und -Ketten bald nach ihrem Entstehen durch die Kohle desaktiviert werden, event. teilweise unter chemischer Reaktion mit Kohle als Akzeptor. Kohleoberflächen spielen hier demnach dieselbe Rolle wie Glasoberflächen bei Selbstentzündungen und Explosionen von Kohlenwasserstoff-, Schwefelkohlenstoff- und Phosphordampf-Sauerstoffgemischen. Auch beim Benzaldehyd muss die Kohlenoberfläche durch Reaktionsprodukte (Benzoessäure) zuerst vergiftet werden, ehe die Hauptreaktion einsetzen kann. Wird schon zu Beginn des Versuches Benzoessäure zugegeben, so wird die Vergiftung der desaktivierenden Bezirke der Blutkohle rascher erreicht und die Induktionsperiode, die der Verzögerungszeit τ an die Seite zu stellen ist, wird kürzer.

Analoge Vorstellungen lassen sich auch auf die Polymerisationen organischer Verbindungen übertragen, z. B. des Styrols, Isoprens,

¹⁾ Vergl. *Sims* und *Mawdes*, *Faraday* **22**, 363 (1926).

²⁾ *Helv.* **10**, 726 (1927).

Butadiens¹⁾ u. a., welche als autokatalytische Reaktionen überraschende Ähnlichkeiten mit Oxydationen aufweisen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionszentren durch Aufprallen auf die Wandung des Reaktionsgefäßes deaktiviert werden, bevor sie weitere Reaktionen auslösen, variiert auf Grund der von *Semenoff* angestellten Versuche u. a. stark mit der Form des Reaktionsgefäßes. Bei der Verbrennung des Phosphordampfes äussert sich dies in einer Abhängigkeit des kritischen Sauerstoffdruckes, bei dem gerade noch Leuchten stattfindet, vom Durchmesser d des Reaktionsgefäßes. *Semenoff* gelang zur Beziehung $p_{kr} \cdot d^2 = \text{konst.}$

Bei Entzündungen von Äther-Luftgemischen wurde von *White* und *Price*²⁾ beobachtet, dass die Selbstentzündungspunkte bei feiner Eintrittsöffnung (durch welche das Gasgemisch in das auf bestimmte Temperatur erhitzte Reaktionsgefäß eingeführt wurde) höher lagen als bei weiterer.

Auch bei den Oxydationsprozessen in Verbrennungsmotoren erkannte man schon lange den Einfluss der Gestalt der Reaktionsräume auf den Gang der Verbrennung. Es liegt nahe, auch dort beim Suchen nach der Ursache dieser Erscheinungen die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung von Reaktionszentren zu berücksichtigen.

In allen diesen Fällen müsste konstatiert werden können, dass die Verzögerungszeit bei engern Röhren, in denen die Reaktion stattfindet, länger ist als bei weiteren, unter sonst identischen Versuchsbedingungen.

Könnte der Einfluss der Wandungen der Reaktionsräume vollständig ausgeschaltet werden, so müsste die Verzögerungszeit bei nicht zu geringen Drucken der Reaktionsteilnehmer fast unmessbar kleine Werte annehmen (falls nicht noch andere deaktivierende Faktoren mitwirken), die Erscheinung des sog. Restdruckes (des minimalen Druckes bei der z. B. Phosphordampf nicht mehr mit Sauerstoff reagiert) müsste verschwinden. In obiger, von *Semenoff* angegebenen Gleichung drückt sich dieses Verhalten dahin aus, dass bei unendlich grossem Durchmesser des Reaktionsgefäßes Reaktion schon bei beliebig geringen Drucken eines der Reaktanden erfolgen müsste.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die Verzögerungszeit, die man vor dem Eintritt vieler wichtiger Selbstentzündungen und Explosionen beobachtet, sich auf Grund der neueren Vorstellungen über den Mechanismus von Kettenreaktionen erklären lässt.

Darnach wird die Verzögerungszeit hauptsächlich dadurch hervorgerufen, dass anfänglich Desaktivierung von Reaktionszentren durch

¹⁾ Vergl. *Lebedew* und *Filonenko*, B. **58**, 163 (1925).

²⁾ Soc. **115**, 1471 (1919).

aktive Stellen der Oberfläche des Reaktionsgefäßes in solchem Masse erfolgt, dass die „Ausbeute“ an neuen Reaktionszentren sich während mehr oder weniger langer Zeit (der Verzögerungszeit) nicht über den Wert 1 zu erheben vermag, oberhalb dessen, als Hauptreaktion, Selbstentzündung oder Explosion eintritt.

Da die Aktivität der desaktivierenden Stellen durch Adsorption von während der langsamen Reaktion gebildeten Reaktionsprodukten verringert wird, wird die Produktion neuer Reaktionszentren ihre Desaktivierung schliesslich überholen, worauf Selbstentzündung oder Explosion erfolgt.

An Hand einiger Beispiele wird gezeigt, dass die entwickelten Anschauungen mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang stehen.

Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Eidgen. Techn. Hochschule.

Über die Verwendung von methylalkoholischem Bariumhydroxyd von C. Neuberg.

(16. II. 29.)

Vor kurzem hat *H. H. Escher*¹⁾ Herstellung und Anwendung von methylalkoholischen Bariumhydroxyd-lösungen angegeben; er bemerkt dazu, dass er hierüber nichts in der Literatur gefunden, möglicherweise jedoch vorhandene Angaben übersehen habe. Diese letzte Annahme trifft zu. *C. Neuberg* und *M. Behrens*²⁾ haben bereits gezeigt, dass sich Bariumhydroxyd reichlich in Methanol löst und dass die Benutzung dieser Lösung manche Vorteile gewährt. Sie haben die methylalkoholische Barytlauge zur Isolierung von Zuckerarten empfohlen, die dadurch augenblicklich und quantitativ gefällt werden. Dieselben Autoren haben zugleich hervorgehoben, dass sich die entstehenden Baryt-verbindungen in besonders gut filtrierbarer Form abscheiden, und sie haben auch auf andere Vorzüge aufmerksam gemacht, die das Reagens bietet.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie.

¹⁾ Helv. **12**, 103 (1929).

²⁾ Bioch. Z. **170**, 258 (1926).

Oxydationen mit Fluor XII. Einwirkung von Fluor auf Salpetersäure, Perchlorsäure und verwandte Verbindungen

von Fr. Fichter und Ernst Brunner.

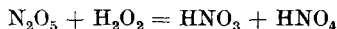
(10. II. 29.)

In unseren beiden letzten Mitteilungen¹⁾ haben wir gezeigt, dass die Oxydation von Salzlösungen mit Kationen von einer niedrigen zu einer höhern Valenzstufe durch Fluor vielleicht bei den Fluoriden als einfache Ionenumladung aufgefasst werden kann, während bei den Sulfaten, wo diese Oxydation gerade besonders glatt verläuft, offenbar ein Peroxyd der Schwefelsäure, vermutlich das durch die Einwirkung von Fluor entstehende Schwefeltetroxyd, SO_4 oder S_2O_8 , die Oxydation vermittelt. Es ergab sich daraus die Forderung, andere Sauerstoffsäuren zu suchen, die mit Fluor nicht reagieren und damit keine Peroxyde oder Persäuren geben, um eine richtige Ionenumladung zu verwirklichen. Da selbstverständlich nur oxydationsbeständige Säuren in Frage kommen, so wählten wir zunächst Salpetersäure und Perchlorsäure.

1. Fluor und Natriumnitrit.

*F. Raschig*²⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, dass aus einer Mischung verdünnter Lösungen von Wasserstoffperoxyd, Natriumnitrit und Kaliumbromid durch Schwefelsäure augenblicklich Brom freigemacht wird. Da weder verdünntes Wasserstoffperoxyd noch verdünnte salpetrige Säure allein im Stande sind, Bromwasserstoff rasch in Brom zu verwandeln, so muss durch die Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf salpetrige Säure ein neuer Stoff von grossem Oxydationsvermögen entstanden sein. *Raschig* nahm an, dass es sich um die Salpeter-persäure („Übersalpetersäure“) der Formel HNO_4 handle.

J. d'Ans und *W. Friedrich*³⁾ stellten die Salpeter-persäure aus Stickstoffpentoxyd und wasserfreiem Wasserstoffperoxyd dar nach



und beobachteten, dass sie, abgesehen von ihrer sonstigen Unbeständigkeit, in wässriger Lösung leicht hydrolysiert wird zu Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd. Sie erörtern auch die Möglichkeit eines weiteren, der Perschwefelsäure entsprechenden Salpetersäureperoxyds.

*I. Trifonow*⁴⁾ hat dann die sauerstoffreicheren Verbindungen aus Salpetersäure einem näheren Studium unterzogen und eine Analysenmethode zur Bestimmung der Salpeter-persäure angegeben. Er vermutet, dass primär eine „Dipersäure“ $\text{N}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

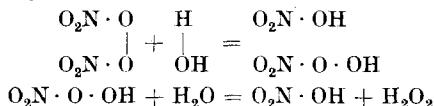
¹⁾ Soc. **1928**, 1862 und XI. Mitt., Helv. **12**, 214 (1929).

²⁾ B. **42**, 4586 (1907).

³⁾ Z. anorg. Ch. **73**, 244 (1911); vergl. dazu *J. Schmidlin* und *P. Massini*, B. **43**, 1170 (1910), denen der Versuch nicht gelang.

⁴⁾ Z. anorg. Ch. **124**, 123 (1922).

entstehe, die wohl am richtigsten als Di-nitryl-peroxyd $O_2N \cdot O \cdot O \cdot NO_2$ zu bezeichnen ist, und die dann in zwei Stufen hydrolysiert¹⁾ wird, zuerst zu Salpeter-persäure und schliesslich zu Wasserstoffperoxyd:



Alle diese Körper sind aber sehr kurzlebig und verschwinden bald unter Sauerstoffverlust.

Wir begannen unsere Versuche in Anlehnung an *Raschig* mit der Einwirkung von Fluor auf Natriumnitrit.

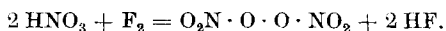
Lässt man Fluorgas in eine 10-proz. Natriumnitrit-Lösung eintreten, so spielt sich eine äusserst lebhaft oxydation mit fahlgelber Feuererscheinung an der Mündung des Platinröhrchens und unter Entwicklung roter Dämpfe ab. Erst durch Anwendung verdünnter Lösungen und durch Herabsetzen der Temperatur lässt sich die Reaktion mässigen, und mit einer 2-proz. eisgekühlten Natriumnitritlösung bekommt man nach dem Fluorieren die typischen Reaktionen der Salpeter-persäure, augenblickliches Freimachen von Brom aus angesäuertem Kaliumbromid und dunkelbraune Fällung beim Zusatz eines Tropfens Anilin. Bei längerer Einwirkung von Fluor nehmen diese Reaktionen ab, die Salpeter-persäure verschwindet wieder.

Gegen diese Versuche mit Nitrit sind zwei Bedenken geltend zu machen. Fluor liefert mit Wasser Wasserstoffperoxyd, es ist also denkbar, dass die Salpeter-persäure nur sekundär aus dem Wasserstoffperoxyd und dem Nitrit entstanden war.

Andrerseits setzt die aus dem Fluor sich bildende oder mit ihm eingeschleppte Flussäure salpetrige Säure in Freiheit, was infolge ihres Zerfalls unübersichtliche Verhältnisse schafft.

2. Fluor und wässrige Salpetersäure.

Die Oxydationskraft des Fluors muss aber völlig genügen, um das Di-nitryl-peroxyd unmittelbar aus Salpetersäure selbst zu erzeugen, nach



Eine abgemessene Menge titrierter Salpetersäure befand sich in einem Platintiegel, der von aussen mit Eis gekühlt war; das Rühren wurde durch den Gasstrom bewerkstelligt. Trotz guter Kühlung lässt sich die Temperaturerhöhung besonders an der Mündung des Platinröhrchens, wo das Fluor austritt, nicht vermeiden, sodass ein grosser Teil des Di-nitryl-peroxyds gerade wieder zerstört wird.

¹⁾ Die grosse Leichtigkeit, mit der das Di-nitryl-peroxyd zur Persäure aufgespalten wird, ist durchaus verständlich auf Grund der Regel von *J. Boeseken* und *H. Gelissen*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 627 (1925), wonach die Hydrolysierbarkeit der Peroxyde mit der Hydrolysierbarkeit der entsprechenden Säureanhydride Hand in Hand geht.

Die Bildung der sauerstoffreicheren Produkte gibt sich, wie das auch von den früheren Bearbeitern angegeben wurde, durch einen eigentümlichen stechenden Geruch zu erkennen, der vielleicht von der Salpeter-persäure herrührt.

Die Bestimmung der Ausbeute wurde nach *I. Trifonow* durchgeführt, indem die oxydierte Salpetersäure zu einer Mischung aus 20 cm³ n. Kaliumbromidlösung und 10 cm³ 2-n. Schwefelsäure zugesetzt wurde unter Verdünnen mit soviel Wasser (einschliesslich des zum Auswaschen des Tiegels verwendeten), dass das Volumen des Ganzen 120 cm³ betrug. Unter diesen Umständen machen nur die Peroxyde der Salpetersäure Brom frei, Salpetersäure und allfällig vorhandenes Wasserstoffperoxyd reagieren auch bei längerer Versuchsdauer nicht. Nun wird durch einen Luftstrom das freie Brom aus der Waschflasche in eine Zehnkugelhöhre mit 10-proz. Kaliumjodidlösung übergeführt, bis der Inhalt der Waschflasche völlig entfärbt ist, und hierauf die braune Lösung aus der Zehnkugelhöhre mit Natriumthiosulfat titriert.

In Tabelle 1 steht in der zweiten Kolonne die Stärke des Fluorstromes, gemessen in cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat, die für die in drei Minuten ausgeschiedene Jodmenge verbraucht wurden. Nur mit verdünnter Salpetersäure ist eine nennenswerte Ausbeute an Dinityl-peroxyd oder Salpeter-persäure zu erzielen, wir lassen deshalb die Versuchsserien mit 7,01-n., 3,05-n. und 1,99-n. Salpetersäure¹⁾ gänzlich weg. Es kamen jeweils 10 cm³ Salpetersäure in Anwendung.

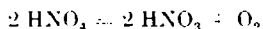
Tabelle 1.

Vers. No.	Stärke des Fluorstroms, cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ in 3 Min.	Stärke der HNO ₃	Dauer der Fluorierung in Min.	N ₂ O ₆ oder HNO ₄ cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
29	14,4	1,3-n.	30	2,52
30	13,5	„	30	1,75
31	23,4	„	30	9,54
32	21,7	„	30	3,87
33	22,2	„	60	9,9
34	13,5	„	20	8,91
35	14,4	„	90	7,65
36	13,5	„	135	12,6
37	19,8	„	180	3,6
38	18,9	„	30	13,1
39	17,3	„	90	18,95
41	13,5	0,8-n	30	1,44
43	18,9	„	30	12,85

Es handelt sich also um eine recht launenhafte Reaktion; zu den Tücken und Unregelmässigkeiten des Fluorerzeugers kommen die Willkürlichkeiten im Verlauf der Oxydation der Salpetersäure, und vor allem die Unbeständigkeit des Di-nityl-peroxyds und der Salpeter-

¹⁾ Sie sind in der handschriftlichen Diss. *Ernst Brunner*, Basel 1929, zusammengestellt.

persäure, die schon bei niedriger Temperatur nach kurzer, kaum nach Stunden zu bemessender Zeit unter Sauerstoffabgabe wieder zerfallen, z. B. nach



Darum sind längere Versuche meist schlecht, siehe Nr. 37.

Trifonow hat nun vielfach so gearbeitet, dass er den zu oxydierenden Stoff zu der Mischung von Natriumnitrit und Wasserstoffperoxyd brachte und erst dann ansäuerte. Wir können die Wirksamkeit dieser Massregel durch eigene Beobachtungen bestätigen.

Ein Ansatz aus 10 cm³ 3-proz. Natriumnitrit, 10 cm³ verd. Wasserstoffperoxyd und 20 cm³ 2-n. Schwefelsäure ergibt bei sofortigem Zusatz von 10 cm³ n. Kaliumbromid eine Brom-Ausscheidung entsprechend 5,48 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat. Setzt man das Kaliumbromid erst 2½ Stunden nach dem Zusammenmischen der Reagentien zu, so bekommt man überhaupt kein Brom. Wird die Mischung der Reagentien unter Kühlung mit Eis 2½ Stunden lang aufbewahrt, so verbraucht die danach freiwerdende Brommenge noch 2,7 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat. Wird aber die Reihenfolge der Reagentien geändert, indem die Schwefelsäure zuletzt, erst nach dem Kaliumbromid, dazu gegossen wird, so schießt der Verbrauch an 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung auf 27,5 cm³ herauf.

Begreiflicherweise ist es leider untunlich, die mit Fluor erzeugte Menge von Di-nitryl-peroxyd dadurch zu vergrössern, dass eine Mischung von Kaliumnitrat und Kaliumbromid mit Fluor behandelt wird.

Wir haben zum Schluss noch einige Titrationen ausgeführt, um auch das durch Hydrolyse entstandene Wasserstoffperoxyd zu bestimmen. Einer fünfeinhalb Stunden lang mit Fluor behandelten n.-Salpetersäure wurden drei Proben entnommen und in drei Arten titriert: I. Die dem Di-nitryl-peroxyd resp. der Salpeter-persäure entsprechende Oxydationskraft nach der Einwirkung auf Kaliumbromid; II. das Wasserstoffperoxyd mit Kaliumpermanganat; III. die Gesamtoxydationskraft jodometrisch. Die Zahlen der Tabelle bedeuten cm³ 0,1-n. Lösungen; die Übereinstimmung von Kolonne III mit der Summe von I und II erscheint genügend.

Tabelle 2.

Vers. No.	I	II	I + II	III
52	0,18	0,176	0,356	0,36
53	0,45	0,134	0,584	0,54
54	0,81	0,132	0,942	0,90

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass Fluor aus Salpetersäure Di-nitryl-peroxyd erzeugt, das durch Wasser in zwei Stufen zu Salpeter-persäure und schliesslich zu Wasserstoffperoxyd hydrolysiert wird. Wenn bei der Oxydation von Nitraten mit Fluor das Kation einerseits durch die intermediäre Bildung von Di-nitryl-peroxyd leicht aus einer niederen auf eine höhere Valenzstufe oxydiert werden kann,

so ist andererseits das letzte Hydrolysenprodukt, das Wasserstoffperoxyd, ein unerfreulicher, den Oxydationseffekt in vielen Fällen wieder vernichtender Begleiter. Die Oxydation von Thallium(I)nitrat durch Fluor leidet, namentlich beim Zusatz freier Salpetersäure, sehr unter diesem Übelstand, wie in der XI. Mitteilung auseinandergesetzt worden ist.

3. Fluor und Kaliumchloratlösung.

Angesichts des weitgehenden Parallelismus zwischen den Oxydationen mit Fluor und den Oxydationen an einer Platinanode haben wir, vor Inangriffnahme der Versuche mit Perchlorsäure, geprüft, ob die Oxydation von Kaliumchlorat zu Kaliumperchlorat mit Fluor möglich ist.

Während man nun bei der anodischen Oxydation¹⁾ in schwach saurer Lösung arbeitet, war dies bei der Verwendung von Fluor untunlich, denn die Lösung wird durch die Flussäure in steigendem Masse sauer, und es treten erhebliche Störungen durch den Zerfall der Chlorsäure auf. Wir mussten uns also dazu entschliessen, in alkalischer Lösung zu oxydieren, und haben aus einem gleich zu erörternden Grunde das Kaliumchlorat als Ausgangsmaterial gewählt.

0,3693 g Kaliumchlorat und 10 g Kaliumhydroxyd werden zusammen in 50 cm³ warmen Wassers gelöst, auf 0° abgekühlt und unter tüchtigem Rühren drei Stunden lang mit Fluor oxydiert, während der Platintiegel mit Eis gekühlt wird. Es entweicht viel Sauerstoff; die vorhandenen Kryställchen von Kaliumchlorat verschwinden und machen einem viel feiner pulvrigen Niederschlag von Kaliumperchlorat Platz. Dann wurde eingedampft und nach einstündigem Stehen bei 0° der Niederschlag von Kaliumperchlorat und Kaliumchlorat in einem Glasfiltrertiegel abgesaugt; das Volumen des Filtrats betrug 21 cm³. Das noch unreine Kaliumperchlorat wurde nun durch Eindampfen mit Salzsäure von Kaliumchlorat resp. Chlorsäure befreit, von etwas Kieselsäure abfiltriert, auf 200 cm³ aufgefüllt und nach dem Abkühlen mit Eis durch einen Überschuss von Nitronacetat gefällt²⁾. Bei dieser Fällung würde nun ein irgend erheblicher Gehalt an Chloriden ausserordentlich stören; denn schon bei einer Konzentration von nur 0,5-n. Kaliumchlorid entsteht mit Nitronacetat eine dicke Gallerte³⁾, in welche die Nitronperchloratnadelchen eingebettet sind, und die sich wohl beim Erwärmen verflüssigt, jedoch beim Abkühlen immer wieder auftritt; bei der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit des Nitronperchlorats muss man aber in eiskalter Lösung arbeiten. In dieser Schwierigkeit erwies sich nun das Kaliumchlorat als Ausgangsmaterial günstig, denn die Schwerlöslichkeit des Kaliumperchlorats erlaubt eine erste schon ziemlich gründliche Trennung von den anderen Salzen; es muss nicht mehr viel Chlorat durch die Salzsäure zerstört werden, und es entsteht nur wenig Chlorid, sodass die Störung bei der Nitronfällung wenigstens in dem angewandten Volumen von 200 cm³ ausbleibt.

¹⁾ Vergl. die klare Darlegung in *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Aufl. (1922), S. 870 ff.

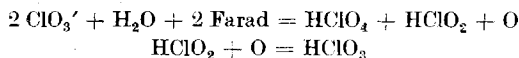
²⁾ Über Bestimmung von Perchlorat-ion mit Nitronacetat vgl. *Fr. Fichter* und *Max Schmid*, Z. anorg. Ch. **98**, 141 (1916); *Fr. Fichter* und *Ernst Jenny*, Helv. **6**, 226 (1923); *O. Loebich*, Z. anal. Ch. **68**, 34 (1926); *Fr. Fichter*, ebendasselbst, 298.

³⁾ Weder *M. Busch*, B. **38**, 861 (1905), noch *A. Gutbier*, Z. angew. Ch. **18**, 494 (1905), noch *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analyt. Chemie, II. Bd., XI. Aufl., S. 382 (1923) machen auf diesen Fehler aufmerksam.

Der Nitronperchlorat-niederschlag wurde bei 0° im Glasfiliertiegel abgesaugt, mit kaltgesättigter Nitronperchloratlösung ausgewaschen und schliesslich bei 105° getrocknet. Wir erhielten 0,2625 g $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_4$, entsprechend 0,0881 g $KClO_4$, oder also eine Stoffausbeute von 21,1% aus dem angewandten Kaliumchlorat. Korrigiert man das gefundene Gewicht in dem Sinne, dass man erstens dazu zählt die Menge von Kaliumperchlorat, die in den zuerst abfiltrierten 21 cm³ noch steckte, und zweitens die Menge von Nitronperchlorat, welche bei dem Fällungsvolumen von 200 cm³ in Lösung blieb, so erhöht sich die Kaliumperchloratausbeute auf ca. 0,1050 g $KClO_4$, was einer Stoffausbeute von 25% gleichkommt. Ein zweiter Versuch verlief ähnlich.

Wenn auch diese Ausbeute nicht als gut bezeichnet werden darf — weitere Versuche müssten zeigen, ob durch Veränderung von Konzentration, Temperatur, Dauer der Fluorierung usw. eine bessere Ausnutzung der Oxydationskraft des Fluors zu erzielen ist, die sich bei der oben beschriebenen Anordnung zum grossen Teil in nutzloser Sauerstoffentwicklung verzehrte — so scheint uns die neue Methode der Oxydation von Chlorat zu Perchlorat doch in theoretischer Beziehung bedeutsam.

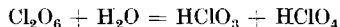
Man kann den Versuch mit Fluor in Gegenwart überschüssiger Kalilauge kaum so deuten, wie dies *W. Oechsli*¹⁾ für die elektrochemische Perchlorat-Darstellung getan hat, wonach die entladene Chloratanionen eine Disproportionierung erleiden und die chlorige Säure dann wieder zu Chlorsäure oxydiert wird:



Vorausgesetzt, dass es sich bei der Perchloratdarstellung mit Fluor nicht um eine einfache Zufuhr von Sauerstoff handelt, so könnte viel eher die aus ganz anderen Beobachtungen abgeleitete Hypothese von *N. V. S. Knibbs*²⁾ in Betracht kommen, wonach aus der Chlorsäure oder aus den Chloraten an der Anode in erster Linie das unbeständige Chlorsäure-peroxyd, Cl_2O_6 , Chlorhexoxyd, entsteht. Eine derartige Reaktion kann natürlich auch mit Fluor verlaufen, nach



Das explosive Chlorhexoxyd haben *M. Bodenstein*, *P. Harteck* und *E. Padelt*³⁾ durch photochemische Zerlegung von Chlordioxyd oder durch Oxydation von Chlor mit Ozon am Licht in Substanz gefasst; es wird durch Wasser augenblicklich zu Chlorsäure und Perchlorsäure hydrolysiert:



Die *Knibbs*'sche Hypothese erlaubt, die Oxydation von Chlorat zu Perchlorat nach den verschiedenen Methoden unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen, und bringt sie ausserdem

¹⁾ Z. El. Ch. **9**, 807 (1903); siehe auch *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, II. Aufl., S. 870 (1922).

²⁾ Faraday **16**, 424 (1921).

³⁾ Z. anorg. Ch. **147**, 233 (1925).

in Parallele mit dem Verhalten der Schwefelsäure an der Anode oder gegen Fluor, und mit dem Verhalten der Essigsäure an der Anode und gegen Fluor.

4. Fluor und Perchlorsäure.

Angesichts der so häufig beobachteten Ähnlichkeit im Verhalten der Perchlorsäure zu dem der Schwefelsäure hofften wir, durch die Einwirkung von Fluor auf Perchlorsäure das Peroxyd Cl_2O_8 zu erhalten, das *M. Gombert*¹⁾ durch die Reaktion zwischen Jod und einer ätherischen Lösung von Silberperchlorat dargestellt hat, allerdings ohne den Körper selbst isolieren zu können. Die Ähnlichkeit zwischen Schwefelsäure und Perchlorsäure bei energischer Oxydation geht auch aus dem Umstand hervor, dass beide an der Platinanode reichlich Ozon entwickeln. Diese Tatsache haben *Franz Fischer* und *Karl Massenez*²⁾ beobachtet, aber bei der Perchlorsäure nicht weiter verfolgt, weil sie zur elektrolytischen Ozondarstellung aus Furcht vor korrodierenden Einflüssen die chlorfreie Schwefelsäure vorzogen. Ein Handversuch mit 2,3-n. Perchlorsäure und einer Platindrahtanode liess auch uns die starke Ozonentwicklung bestätigen.

Nun ist das *Gombert*'sche Perchlorsäure-peroxyd Cl_2O_8 sehr empfindlich gegen Wasser, mit dem es sofort Perchlorsäure zurückbildet, indem die zunächst entstehende Perchlorpersäure HClO_5 offenbar leicht Sauerstoff verliert. Es ist verständlich, dass ein Peroxyd Cl_2O_8 , angesichts der Neigung des Chlorheptoxyds, Wasser aufzunehmen, sich als leicht hydratisierbar erweist, nach der schon weiter oben beim Di-nitrylperoxyd angeführten Regel von *Boeseken* und *Gelissen*.

Bei der Einwirkung von Fluor auf wässrige Perchlorsäure-Lösungen kann darum das Peroxyd Cl_2O_8 höchstens ganz vorübergehend entstehen, wir durften dafür mit dem Auftreten der Perchlorpersäure HClO_5 rechnen.

Eine mit Fluor behandelte Perchlorsäure-Lösung zeigt nun qualitativ folgendes Verhalten:

1. sie besitzt einen stechenden Geruch wie viele Persäuren;
2. sie macht nicht nur aus Kaliumjodid Jod frei, sondern auch aus Kaliumbromid Brom; die letztere Reaktion zeigt mit Fluor behandeltes Wasser nicht;
3. sie enthält Wasserstoffperoxyd, das mit Chromsäure und Äther oder mit schwefelsaurer Titan(IV)sulfatlösung nachgewiesen werden kann, aber sie entwickelt kein Ozon.

Da reines Wasser beim Behandeln mit Fluorgas Wasserstoffperoxyd bildet, so erhebt sich die Schwierigkeit, zu beurteilen, ob das mit

¹⁾ Am. Soc. 45, 398 (1923); er hält auch die Formel ClO_4 und die Auffassung als freies Radikal für möglich.

²⁾ Z. anorg. Ch. 52, 244 (1907).

Perchlorsäure-lösung erhaltene Wasserstoffperoxyd durch Reaktion mit dem Lösungswasser, oder durch Reaktion mit der Perchlorsäure, oder durch beide zugleich entstanden ist. Eine grosse Zahl¹⁾ von Vergleichsmessungen mit Perchlorsäure-Lösungen von verschiedener Konzentration wurde in folgender Art durchgeführt:

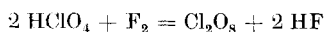
Je 50 cm³ Wasser oder Perchlorsäure-Lösung wurden im Platintiegel, der von aussen mit Eis gekühlt war, unter lebhafter Bewegung mit einem Platinrührer fluoriert, und nach gemessenen Zeiten je 2 cm³ herausgenommen und mit Kaliumpermanganat titriert. In der Tabelle 3 sind die auf 50 cm³ Gesamtlösung und auf cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung umgerechneten Werte angeführt. Beim Wasser tritt am Schluss des Versuchs Ozon auf²⁾, bei den Perchlorsäure-Lösungen nicht.

Tabelle 3.

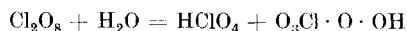
Dauer in Minuten		15	30	45	60	90	120	150
Vers. No.	2 H ₂ O	41,5	48,6	33,8	24,4	—	9,4	3,8
„	6 HClO ₄ 3,6-n.	17,3	18,0	20,3	20,3	24,0	25,5	21,0
„	7 „ „	18,0	18,0	18,9	19,9	21,0	24,0	22,5
„	9 „ 1,44-n.	24,0	24,8	26,3	30,6	32,3	32,3	31,5
„	11 „ 0,716-n.	34,5	—	—	—	—	—	—
„	13 „ 0,356-n.	44,3	69,0	80,3	79,5	—	48,4	—
„	16 „ 0,175-n.	3,0	21,8	—	62,3	51,8	31,5	0,8
„	17 „ „	4,5	54,0	—	61,5	39,7	20,3	6,8
„	18 „ 7,13-n.	0,0	0,0	—	0,0	—	—	—

Beim reinen Wasser wird in 30 Minuten³⁾ ein Maximum der Wasserstoffperoxydbildung erreicht, bei den Perchlorsäure-Lösungen erscheint der maximale Wert später und fällt langsamer ab; bei den verdünnten Lösungen ist das Maximum an sich höher als bei reinem Wasser, bei den konzentrierteren bis 3,6-n. ist es niedriger, aber es hält sich lange auf derselben Höhe. Die 7,13-n. Perchlorsäure scheint nicht zu reagieren.

Diesen Beobachtungen wird vielleicht folgende Deutung gerecht. Fluor gibt mit Perchlorsäure in erster Linie vorübergehend das Peroxyd Cl₂O₈:



das durch Wasser augenblicklich hydrolysiert wird unter Bildung von Perchlorsäure und Perchlor-persäure



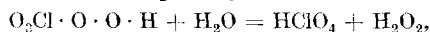
Dieser letzteren Verbindung ist der stechende Geruch und die Reaktion mit Kaliumbromid zuzuschreiben; aber sie ist sehr unbeständig, ähnlich

¹⁾ Vgl. handschriftl. Diss. E. Brunner, Basel 1929.

²⁾ Über gegenseitige Reaktion von Ozon und Wasserstoffperoxyd vgl. F. Fischer und M. Wolf, B. **44**, 2961 (1911); F. Rothmund und A. Burgstaller, M. **34**, 665, 693 (1913); **38**, 295 (1917).

³⁾ Bei Fr. Fichter und W. Bladergoens nach 20 Min., Helv. **10**, 553 (1927).

der Salpeter-persäure, und zerfällt namentlich bei höherer Konzentration so rasch in Sauerstoff und Perchlorsäure, dass sich von ihr nichts mehr finden lässt. Andererseits ist sie leicht hydrolysierbar zu Perchlorsäure und Wasserstoffperoxyd



das deshalb aus Lösungen mittlerer Konzentration, aber auch noch aus recht verdünnten Perchlorsäure-Lösungen erhalten wird, und zwar im letzteren Fall reichlicher als aus reinem Wasser.

Was nun endlich das in der Einleitung aufgestellte Problem betrifft, so erweist sich nach unseren Beobachtungen auch die Perchlorsäure als ungeeignet, um die reine Ionenumladung beim Behandeln eines Perchlorats mit Fluorgas zu prüfen, weil in ihren Lösungen Wasserstoffperoxyd, und zwar noch reichlicher als bei der Salpetersäure, gebildet wird.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Januar 1929.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Prof. *Pietro Falcioni*, Trattato di chimica analitica qualitativa, Volume primo; Soc. an. Istituto editoriale scientifico, Milano (3), 1929, L. it. 75.—.

Bericht des Vorstandes über das Jahr 1928.

Die Mitgliederzahl der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ist vom 1. Januar bis zum 31. Dezember 1928 von 898 auf 920 gestiegen. Davon sind Ehrenmitglieder 3, ordentliche Mitglieder 774 und ausserordentliche Mitglieder 143. Hinzugekommen sind 55 Mitglieder. Den Austritt erklärt haben 10, gestrichen wurden 15 Mitglieder.

Durch den Tod hat die Gesellschaft die folgenden acht Mitglieder verloren: Prof. Dr. *W. J. Baragiola*, Zürich; Dr. *Wilhelm Föhrenbach*, Basel; Dr. *Rudolf Hagenbach*, Basel; Dr. *Karl Jedlička*, Vitznau; Prof. Dr. *Roberto Lepetit*, Mailand; Dr. *Eugen Spoerri*, Zürich; Dr. *Walter Wenk*, Basel; Stud. chem. *Arnold Wessner*, Zürich.

Die Gesellschaft hat im Berichtsjahr, wie üblich, zwei Tagungen veranstaltet: am 25. Februar in Neuenburg und am 31. August und 1. September bei Anlass der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lausanne. In den beiden Sitzungen wurden insgesamt 26 wissenschaftliche Vorträge gehalten.

Dank der Bundessubvention von Fr. 2500.— durch die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, Aarau, und einer Zuwendung im gleichen Betrag von Seiten der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, konnte der Band XI der „*Helvetica Chimica Acta*“ mit 133 wissenschaftlichen Arbeiten von insgesamt 1272 Seiten veröffentlicht werden.

Die Kosten für den Band XI belaufen sich auf Fr. 27,010.23.

Während des Berichtsjahres sind fünf „*plis cachetés*“ deponiert worden und zwar von: Dr. *M. Sandoz*, Lausanne; Dr. *P. Ferrero*, Vernier; *L. Givaudan & Co.*, Vernier; *L. Givaudan & Co.*, Vernier; Dr. *P. Gonset*, Nancy. Von Dr. *M. Sandoz* ist sein pli cacheté zur Publikation in den „*Helvetica Chimica Acta*“ zurückgezogen worden.

Der Vorstand setzte sich im Berichtsjahr zusammen aus: *W. D. Treadwell*, Zürich, Präsident; *E. Briner*, Genf, Vizepräsident; *Fr. Fichter*, Basel, Präsident des Redaktionskomitees; *G. Engi*, Basel, Schatzmeister; *H. de Diesbach*, Tribourg.

Im Ausland ist die Gesellschaft vertreten worden: an der Réunion internationale de la Société de Chimie physique in Paris vom 8.—11. Oktober durch *E. Briner*, Genf; an der Liebig-Wöhler-Feier in Darmstadt am 7. Juli durch *P. Karrer*, Zürich.

Zürich, den 23. Februar 1929.

Für den Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft,

Der Präsident:

(sign.) *W. D. Treadwell*.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1928.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1928 beträgt **Fr. 93,184.18** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1928	Fr. 9,975.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1928	„ 118.90
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1928	„ 12,810.—
Guthaben auf Postcheck-Konto per 31. Dezember 1928	„ 7,309.48
Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1928	„ 61,136.40
Ausstehende Rechnungen für Inserate H.C.A. per 31. Dezember 1928	„ 1,570.40
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1928	„ 264.—
	<u>Fr. 93,184.18</u>

Der Wertschriftenbestand, zum Börsenkurs per 31. Dezember 1928 bewertet, ergab einen Kursgewinn von **Fr. 110.—**, welche zu Gunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1928 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1929 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von **Fr. 93,184.18** der unter den Passiven eingesetzte Betrag von **„ 8,386.—** in Abzug zu bringen, sodass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1928 **Fr. 84,798.18** beträgt.

Das Vermögen per 31. Dezember 1927 betrug	Fr. 72,197.72
Das Vermögen per 31. Dezember 1928 betrug	„ 84,798.18
Das Vermögen hat zugenommen um	<u>Fr. 12,600.46</u>

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden vier Fonds, sowie den per 31. Dezember 1928 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1929 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 68,001.37
Allgemeiner Fonds	„ 7,847.56
Spezial-Fonds	„ 6,760.90
Werner-Fonds	„ 2,188.35
Beiträge für das Jahr 1929	„ 8,386.—
	<u>Fr. 93,184.18</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1928 hat mit einem Saldo von **Fr. 55,930.50** begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno Beiträge per 1928	Fr. 7,564.—
Beiträge und Abonnements	„ 33,506.60
Diverse Zuwendungen laut folgender Aufsteilung	„ 5,000.—
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank	„ 2,136.40
Inserate in der H.C.A. per 1928	„ 6,939.70
Ausstehende Rechnungen für Inserate in der H.C.A. per 31. Dezember 1928	„ 1,570.40
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1928	„ 226.—
	<u>„ 56,943.10</u>

Übertrag **Fr. 112,873.60**

	Übertrag	Fr. 112,873.60
Die Ausgaben erforderten	Fr.	34,563.43
Storno ausstehende Beiträge per 1927	„	590.40
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 31. Dezember 1927	„	1,332.40
Per 31. Dezember 1928 eingegangene Beiträge für das Jahr 1929	„	8,386.—
sodass per 31. Dezember 1928 ein Saldo von		<u>Fr. 68,001.37</u>

verbleibt.

Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:

Bundessubvention durch Schweiz. Naturforschende Gesellschaft, Aarau	Fr. 2,500.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„ 2,500.—
	<u>Fr. 5,000.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um **Fr. 12,070.87** zugenommen.

Die Kosten der Zeitschrift erforderten Fr. 5,500.— mehr als im Vorjahre, unter Berücksichtigung der Neudrucke von Band I und II, sowie Ankauf von Band VII in der Jahresrechnung von 1927. Zur Deckung genügten die Eingänge der Beiträge, Nachlieferungen, Tauschverkehr, Konto-Korrent-Zinsen und Abrechnung der Verlagsbuchhandlung. Es sei hier noch die erfreuliche Zunahme von Fr. 1,100.— der Verlagsabrechnung erwähnt.

Zum diesjährigen günstigen Ergebnisse haben beigetragen: die Zuwendungen von Fr. 5,000.— sowie die Inserate mit Fr. 7,100.—.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1928 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . . .	Fr. 7,656.77
Die Einnahmen betragen	Fr. 2,647.74
Kursgewinn auf Wertschriften	„ 110.—
	<u>Fr. 10,414.51</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„ 2,566.95
Saldo per 31. Dezember 1928	<u>Fr. 7,847.56</u>

Dieser Fonds hat um **Fr. 190.79** zugenommen. — Die Ausgaben für Drucksachen, Porti und Honorar sind im gleichen Verhältnisse wie in den Vorjahren.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1928 ergab sich ein Saldo von	Fr. 6,526.30
Die Einnahmen per 1928 aus Anteil an Beiträgen betragen . . .	„ 234.60
sodass per 31. Dezember 1928 ein Saldo von	<u>Fr. 6,760.90</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme: **Fr. 234.60.**

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1928 betrug	Fr. 2,084.15
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„ 104.20
Saldo per 31. Dezember 1928	<u>Fr. 2,188.35</u>

Zunahme: **Fr. 104.20.**

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

23. Januar 1929.

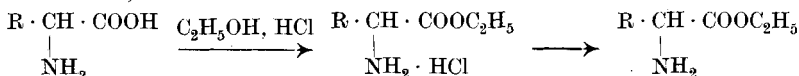
Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse de protides.

II. Les éthers acétylés des amino-acides¹⁾.

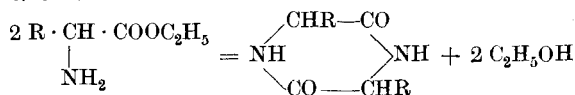
par E. Cherbuliez et Pl. Plattner.

(26. II. 29.)

La séparation du mélange d'acides α -aminés qui prend naissance au cours de l'hydrolyse des protides est une étape indispensable dans l'étude de ces derniers. Les méthodes de séparation habituelles, précipitations, recristallisations, ne s'appliquent avec succès qu'à un très petit nombre d'acides aminés (les bases hexoniques séparées selon *Kossel*, l'acide glutamique cristallisant comme chlorhydrate d'une solution chlorhydrique concentrée, la tyrosine et la cystine libres peu solubles cristallisant par concentration de la liqueur d'hydrolyse neutralisée); leur emploi n'a pas permis de se faire une idée exacte de la composition même qualitative du mélange des produits d'hydrolyse. C'est au savant qui a inauguré la chimie moderne des matières protéiques, à *Emil Fischer*, qu'on doit le premier procédé général de séparation des amino-acides, procédé qui est resté classique²⁾. Il repose sur la suppression du caractère amphotérique des amino-acides par leur transformation en éthers-sels, selon le schéma:



Les amino-acides, solubles dans l'eau, insolubles dans les dissolvants organiques, non volatils, sont transformés ainsi en bases solubles dans les dissolvants organiques et distillables. Leur fractionnement, suivi d'une saponification qui régénère les amino-acides primitifs, permet de les séparer approximativement. Cette belle méthode, qui a permis à son auteur de découvrir toute une série d'acides aminés nouveaux, donne cependant des résultats insuffisants au point de vue quantitatif. On retrouve à l'état de substances pures à peine la moitié du mélange initial. Les pertes très considérables sont dues d'abord à des difficultés d'ordre pratique dans la mise en liberté des bases de leurs chlorhydrates sous forme desquels on les obtient, ensuite au fait que les éthers libres des amino-acides ont une tendance fâcheuse à se condenser, avec production de dicéto-pipérazines; cette réaction qui se fait déjà lentement à froid, est assez marquée aux températures élevées qu'on est obligé d'atteindre au cours de la distillation:



¹⁾ I, *Helv.* **8**, 571. (1925).

²⁾ *Z. physiol. Ch.* **33**, 151 (1901).

A ces inconvénients se joint encore celui de la longue durée de toutes les opérations nécessaires.

Plus récemment, *Dakin*¹⁾ a introduit un procédé qui représente un grand progrès sur celui que nous venons d'évoquer. Cet auteur a recours, pour la séparation des amino-acides, à une extraction systématique de leur solution aqueuse neutre par un alcool tel que l'alcool butylique. L'extrait alcoolique contient presque tous les acides mono-amino-mono-carboniques. De ces derniers, la proline, la tyrosine et la leucine peuvent être séparées directement. Pour les autres, *Dakin* fait encore intervenir le procédé d'étherification de *Fischer*. Cette méthode présente l'avantage de séparer les amino-acides d'abord en deux groupes par un traitement qui se fait à basse température et qui n'entraîne aucune décomposition; mais *Dakin* finit par avoir néanmoins recours à l'éthérification, et son procédé est entaché ainsi de tous les inconvénients de la méthode de *Fischer* que nous venons d'exposer.

Il nous a semblé qu'il serait intéressant de chercher un procédé de séparation évitant les désavantages inhérents à la méthode des éthers qui, jusqu'à présent, s'imposait toujours en dernier lieu. Ces inconvénients sont dus à la présence d'une fonction amino libre. Voilà pourquoi nous avons tâché de modifier, dans la molécule des acides aminés, non seulement la fonction carboxyle, mais encore la fonction amino, en préparant des éthers acylés des amino-acides.

Notre première idée a été de nous adresser aux éthers benzoylés, puisque l'un de nous a pu montrer, en collaboration avec M. *Wahl*²⁾, qu'on pouvait obtenir le mélange des amino-acides benzoylés avec un fort bon rendement, à partir de la solution aqueuse résultant d'une hydrolyse. M. *Muhleman*³⁾ a examiné le problème de l'éthérification de ce mélange d'amino-acides benzoylés. Il a constaté que cette éthérification ne se faisait avec de bons rendements que par l'action du diazométhane. La séparation des éthers méthyliques benzoylés les uns des autres est malheureusement assez difficile; ces corps ne cristallisant pas, on ne peut les séparer que par distillation fractionnée. Or, même dans un vide très poussé, les points d'ébullition de ces corps sont trop élevés pour permettre une distillation nette sans décomposition, dès qu'il s'agit d'amino-acides de poids moléculaire élevé.

Nous avons envisagé alors la substitution du radical acétyle au radical benzoyle. Les dérivés acétylés des amino-acides et leurs éthers sont peu connus. En principe, les deux opérations nécessaires pour obtenir ces derniers à partir des acides aminés, acétylation et éthérification, peuvent se succéder dans un ordre quelconque. *Curtius* et *Radenhausen*⁴⁾ ont préparé l'éther acétylé du glyco-colle par acétylation de

¹⁾ *Biochem. J.* **12**, 290 (1918).

²⁾ Ire. communication, loc. cit.

³⁾ Thèse Genève 1927; *Am. Chem. Abstracts* **22**, 1756 (1928).

⁴⁾ *B.* **17**, 1664 (1884); *Radenhausen*, *J. pr.* [2] **52**, 437 (1895).

l'acide à l'aide d'anhydride acétique et étherification du dérivé acétylé par l'alcool en présence de gaz chlorhydrique à basse température. D'une façon analogue, *A.-W.-K. de Jong*¹⁾ a préparé l'éther acétylé de l'alanine. La voie utilisée par ces auteurs ne mène aux produits désirés avec un rendement suffisant que lorsqu'on part de produits purs et qu'on utilise notamment pour l'acétylation les quantités théoriques d'anhydride acétique²⁾. Ce sont là des conditions irréalisables lorsqu'il s'agit du mélange d'acides aminés (et d'autres produits) qui se forme lors de l'hydrolyse d'un protide.

L'acétylation des amino-acides libres rencontre des difficultés; il n'en est pas de même pour celle de leurs éthers libres qui se fait très bien, par exemple par l'anhydride acétique. *E. Fischer* a déjà préparé ainsi l'éther acétylé de la leucine³⁾ et de l'alanine⁴⁾; récemment, *Karrer*⁵⁾ a acétylé ainsi des mélanges d'éthers d'acides aminés. Mais, cette méthode impose l'obligation de libérer les éthers de leurs chlorhydrates, si l'on veut utiliser le procédé d'étherification le plus simple; et cette opération entraîne précisément des pertes allant jusqu'à 20%.

Par opposition aux éthers libres, les chlorhydrates des éthers des amino-acides peuvent être obtenus facilement avec un excellent rendement. Une bonne méthode de préparation des éthers acétylés doit donc partir des chlorhydrates des éthers eux-mêmes. Nous avons constaté qu'il suffisait de traiter ces chlorhydrates par de l'anhydride acétique en présence d'un excès d'acétate de sodium anhydre pour obtenir avec de fort bons rendements les éthers acétylés qu'il est facile de séparer des sels (chlorure de sodium provenant de l'action de l'acétate de sodium sur le chlorhydrate utilisé, acétate de sodium anhydre) en reprenant les produits de cette acétylation par du chloroforme ou de l'éther sec. On sépare alors les sels par simple filtration; la distillation du dissolvant, de l'excès d'anhydride acétique utilisé et de l'acide acétique qui s'est formé au cours de la réaction, conduit à un résidu qui est essentiellement l'éther acétylé cherché. Ce dernier peut alors être purifié par distillation dans le vide.

Il est très intéressant de voir que ces éthers acétylés sont suffisamment stables pour que même l'éther diacétylé de la tyrosine soit distillable sans décomposition dans le vide d'une trompe à mercure. Nous avons examiné tout d'abord le comportement d'un certain nombre d'acides aminés choisis de manière à avoir des représentants des principaux types. Nous avons fait abstraction des acides diaminés, nos essais

¹⁾ R. 19, 288 (1900).

²⁾ Un excès d'anhydride acétique provoque la formation abondante de résines, comme *E. Mohr*, J. pr. [2] 82, 62 (1910), l'a déjà constaté avant nous lors de ses travaux sur la formation d'oxazols par cyclisation d'acides aminés acétylés.

³⁾ B. 34, 449 (1901).

⁴⁾ *Fischer* et *Otto*, B. 36, 2114 (1903).

⁵⁾ *Helv.* 4, 99 (1921).

préliminaires nous ayant montré que l'on ne pouvait pas obtenir de produits distillables à partir de ces corps; d'autre part, *Kossel* et ses collaborateurs ont étudié d'excellents procédés de dosage et de séparation quantitative de ce groupe de ces corps; leurs travaux rendent superflue une nouvelle étude du problème de leur séparation.

Dans le tableau suivant, on trouvera l'indication des propriétés physiques des dérivés acétylés préparés.

Amino-acide utilisé	Corps obtenu	Point de fusion	Point d'ébullition
Glycocolle	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	48°	106° (2 mm) 145° (11 mm)
Alanine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	38-39° (rac.) (crist. très lentement)	96° (1 mm)
Leucine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{NH}-\text{COCH}_3$	liq.	100° (1 mm) 114° (2 mm)
Acide aspartique	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	liq.	124° (1-2 mm) 180° (15 mm)
Acide glutamique	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	liq.	142° (2 mm)
Phénylalanine	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	68-69° (rac.)	156° (2 mm)
Tyrosine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	90° (act.) 102-103° (rac.)	184° (2 mm)
Proline	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}-\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	liq.	107-110° (1-2 mm) 155° (13 mm)
Oxyproline	$(\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_6\text{N}-\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	liq.	142° (2 mm)
Cystine	$\left(\begin{array}{c} -\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}-\text{COCH}_3 \end{array} \right)_2$	123-124° (act.)	décomposé
Cystéine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \qquad \\ \text{S}-\text{COCH}_3 \text{ NH}-\text{COCH}_3 \end{array}$	liq.	150° (3 mm)

Dans tous les cas examinés, l'acétylation porte non seulement sur les fonctions amino primaire ou secondaire, mais aussi sur les fonctions hydroxyle alcoolique ou phénolique, ainsi que sur la fonction

sulphydryle; par conséquent, quoique nous n'ayons examiné ni l'acide oxyglutamique, ni la sérine (oxy-alanine), on peut admettre que ces deux amino-acides seront eux aussi transformés en éthers complètement acétylés, et que ces derniers seront distillables. Les rendements ont toujours été très bons, sauf dans le cas de l'oxyproline, le produit obtenu dans ce cas particulier n'étant pas homogène, et il y aura lieu d'examiner encore ce point de plus près.

Le seul amino-acide étudié par nous qui n'a pas donné naissance à un dérivé distillable a été la cystine. L'éther acétylé de la cystine cristallise fort bien, mais se décompose déjà à partir de 130°, température qui est bien en-dessous encore de la température d'ébullition de ce corps même dans un vide très poussé. Ce qui est intéressant, c'est que le dérivé de la cystine fournit au cours de la chauffe un produit de décomposition très caractéristique que nous avons retrouvé lorsque nous avons appliqué ce procédé à des produits d'hydrolyse de protides.

Les éthers acétylés sont des liquides cristallisant très difficilement — l'éther de l'acétylalanine purifié par distillation a mis 3 mois à cristalliser — à l'exception du dérivé de la cystine et des dérivés renfermant le noyau aromatique. Ils sont généralement facilement solubles dans les dissolvants organiques usuels, et assez solubles dans l'eau, à l'exception de nouveau des dérivés nommés il y a un instant, dont la solubilité est beaucoup moins grande.

L'examen du pouvoir rotatoire a montré, et ceci est évidemment un certain inconvénient du procédé proposé, que la distillation entraînait, pour les fractions à point d'ébullition élevé, une racémisation assez considérable, mais non point quantitative. Mais comme les points d'ébullition des racémiques sont identiques à ceux des composants actifs, ceci n'est pas un obstacle à la séparation par distillation fractionnée.

Voici la description du procédé opératoire: l'acide est éthérifié comme de coutume par traitement avec de l'alcool absolu et du gaz chlorhydrique, opération que l'on peut répéter au besoin. Le résidu de la distillation de l'alcool chlorhydrique après l'éthérification est mélangé à son poids d'acétate de sodium fondu, et au double de son poids d'anhydride acétique. Généralement, les chlorhydrates des éthers se dissolvent dans l'anhydride acétique avec une légère élévation de température et avec précipitation simultanée de chlorure de sodium. On achève l'acétylation en chauffant une heure au bain-marie; on élimine l'excès d'anhydride acétique et l'acide acétique formé dans le vide de la trompe à eau; on reprend le résidu à l'éther ou au chloroforme, et on distille cette solution, d'abord à la trompe à eau, puis à la trompe à mercure. — On trouvera plus bas la description des opérations faites avec des amino-acides purs.

Dans un prochain article, nous exposerons les résultats de l'application de ce procédé à des procédés d'hydrolyse de matières protéiques.

Ether acétylé du glyocolle.

7 gr. de chlorhydrate de l'éther glyocollique ont fourni ainsi 6 gr. d'un produit qui a passé sous 11 mm. à 145°. Cette quantité correspond à un rendement de 84%; sous un vide de 2 mm., ce produit passe à 106°. Les propriétés de ce produit correspondaient en tous points à la description qu'en a faite *Curtius*.

Ether acétylé de l'alanine.

2,3 gr. d'alanine synthétique (racémique) ont été étherifiés une fois avec 20 cm³ d'alcool absolu. Par distillation du produit obtenu comme il est indiqué plus haut, on obtient 4,0 gr. (95% de la théorie) d'un produit passant sous 3 mm. à 115—120°. Dans le ballon, il ne restait pratiquement pas de résidu. *De Jong*¹⁾ a obtenu ce corps sous forme d'aiguilles fondant à 38—39°. Comme notre produit ne cristallisait pas, nous l'avons identifié, non seulement par un dosage d'azote, mais encore par sa transformation en acétyl-alanine.

Pour l'analyse, l'éther acétylé a été redistillé, et a passé cette fois-ci, sous 1 mm. de pression, à la température constante de 96°, de nouveau sans laisser de résidu.

0,4200 gr. de subst. ont neutralisé 26,62 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*)

$C_7H_{13}O_3N$	Calculé N 8,80%
	Trouvé „ 8,87%

La saponification partielle de l'éther acétylé, selon *Fischer et Otto*¹⁾, a fourni l'acétyl-alanine fondant à 136—137° (*Fischer et Otto* indiquent 137°). Au bout de trois mois de repos, l'éther avait cristallisé spontanément, fondant alors à 38—39°, et correspondant en tous points à la description que *de Jong* en a faite. La lenteur avec laquelle cette substance, pourtant homogène, a cristallisé, est caractéristique pour ces amino-acides acétylés.

Ether acétylé de la leucine.

Nous avons utilisé pour la préparation de ce corps une leucine brute obtenue à partir d'ovalbumine, selon *Emil Fischer*, par saponification de la fraction des éthers correspondant à la leucine. Il est évident que le produit de cette opération ne peut pas être homogène, parce que la matière première ne l'était pas. Aussi, cette expérience avait-elle pour but de vérifier avec un mélange d'amino-acides dans lequel il y avait une quantité prépondérante d'un corps à poids moléculaire élevé, si le rendement en éthers acétylés obtenus par distillation était toujours convenable.

3,7 gr. de leucine brute, étherifiés une fois et acétylés, ont fourni 4,6 gr. d'éthers acétylés, passant sous 2 mm. à 110—115°, ce qui correspond à un rendement de 80% dans l'hypothèse que le produit originel

¹⁾ loc. cit.

fût de la leucine pure. De nouveau, la distillation s'est faite sans la moindre décomposition.

1 gr. de leucine pure (*Kahlbaum*) a fourni avec un rendement de 80% un éther acétylé passant sous 2 mm., à 114°, et passant lors de la redistillation sous 1 mm. à 101—103°.

0,1281 gr. de subst. ont donné	0,2780 gr. CO ₂	et	0,1033 gr. H ₂ O
0,1330 gr. de subst. ont neutralisé	6,78 cm ³ d'acide 0,1-n.	<i>(Kjeldahl)</i>	
C ₁₀ H ₁₉ O ₃ N	Calculé C	59,67	H 9,52
	Trouvé „	59,19	„ 9,02
			N 6,96%
			„ 7,14%

Ether acétylé de l'acide aspartique.

Nous sommes partis de 30 gr. de l-asparagine que nous avons saponifiés au bain-marie par de l'acide chlorhydrique concentré. Le résidu d'évaporation de cette opération a été directement éthérifié et acétylé. Par distillation du produit brut, sous 15 mm., nous avons obtenu 25 gr. d'un produit passant à 180°, ce qui correspond à un rendement de 60% par rapport à l'asparagine. Pour l'analyse, ce produit a été distillé encore une fois avec la trompe à mercure. Sous 1 à 2 mm. de pression, cet éther a passé à 124° sans laisser de résidu.

0,1089 gr. de subst. ont donné	0,2054 gr. CO ₂	et	0,0725 gr. H ₂ O
0,2047 gr. de subst. ont neutralisé	9,01 cm ³ d'acide 0,1-n.	<i>(Kjeldahl)</i>	
C ₁₀ H ₁₇ O ₃ N	Calculé C	51,92	H 7,41
	Trouvé „	51,74	„ 7,45
			N 6,06%
			„ 6,16%

Le pouvoir rotatoire de l'éther acétylé distillé est très faible. A 20°, on a observé dans un tube de 0,25 dm. une déviation de + 1,33°. Nous avons considéré comme inutile de déterminer le pouvoir rotatoire spécifique, car l'examen de l'acide aspartique régénéré a montré que la substance avait subi une racémisation très considérable.

5 gr. d'éther acétylé ont été portés pendant 3 heures à l'ébullition avec 40 cm³ d'acide chlorhydrique à 10%. Après décoloration au noir animal et évaporation, le résidu cristallin incolore de chlorhydrate de l'acide aspartique a été dissous dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique à 4%. Par dosage de l'azote dans une partie aliquote de la solution, on a déterminé sa teneur en acide aspartique qui était de 10,83% (= 95% de la quantité théorique). La détermination du pouvoir rotatoire de cette solution a donné un pouvoir rotatoire spécifique de + 3,92°, tandis que le pouvoir rotatoire d'acide l-aspartique dans de l'acide chlorhydrique dilué est de + 25,16°. La majeure partie de la substance a donc été racémisée.

Ether acétylé de l'acide glutamique.

23 gr. de chlorhydrate brut de l'acide glutamique (provenant d'une hydrolyse de caséine) ont été éthérifiés 2 fois, puis acétylés. Par distillation du produit d'acétylation, on a obtenu sous un vide de 4 mm. une fraction de tête de 2 gr. passant en-dessous de 150°, suivie d'une fraction principale passant entre 150 et 160° (la pression n'était pas très constante au cours de cette distillation). Les 25 gr. de la fraction prin-

cipale correspondent à un rendement de 80%. Pour l'analyse, cette fraction principale a été redistillée; elle a passé sous 2 mm. de pression à la température constante de 142°.

0,1442 gr. de subst. ont donné 0,2846 gr. CO₂ et 0,0992 gr. H₂O
 0,1852 gr. de subst. ont neutralisé 7,87 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*)

C₁₁H₁₉O₅N Calculé C 53,81 H 7,81 N 5,71%
 Trouvé „ 53,71 „ 7,70 „ 5,95%

Pouvoir rotatoire: $t = 20^{\circ}$ $l = 0,25$ dm. $a_D = -2,73^{\circ}$

$[\alpha]_D^{20} \sim -10^{\circ}$ (homogénéité optique non vérifiée).

Ether acétylé de la phényl-alanine.

La préparation de ce produit, par l'action de l'acide azothydrique sur des éthers acétyl-acétiques substitués¹⁾, a déjà fait l'objet d'un brevet²⁾; d'après les indications de ce brevet, on obtient un produit fondant à 60°. Nous avons obtenu, à partir de phényl-alanine pure, avec un rendement de 90%, un produit passant sous 2 mm. à 155—157° et cristallisant spontanément. Par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on obtient de belles aiguilles fondant à 68°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu solubles dans la ligroïne à chaud, insolubles dans l'éther de pétrole.

0,1242 gr. de subst. ont neutralisé 5,47 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*)

C₁₃H₁₇O₃N Calculé N 5,96%
 Trouvé „ 6,17%

Ether diacétylé de la tyrosine.

L'éther diacétylé de la tyrosine naturelle est obtenu directement à l'état cristallisé lors de l'éthérisation et acétylation d'après notre procédé, lorsqu'on extrait le produit acétylé d'abord au chloroforme, et que l'on reprend le résidu de cet extrait chloroformé à l'éther. Il suffit d'évaporer cette solution pour obtenir un résidu cristallisant par refroidissement, fondant à 90° après recristallisation dans beaucoup d'éther. Le produit distille sans décomposition, il passe à 184° sous 2 mm. Cette distillation entraîne une racémisation plus ou moins complète qui se traduit par l'élévation du point de fusion qui est monté dans une expérience à 102—103°. La tyrosine régénérée de ce dernier produit par saponification était dépourvue d'activité optique; l'éther diacétylé de la tyrosine fondant à 102—103° peut donc être considéré comme étant le dérivé racémique.

L'éther diacétylé de la tyrosine est très facilement soluble dans l'alcool et le chloroforme, assez soluble dans l'eau, très peu dans l'éther, et insoluble dans l'éther de pétrole. Le réactif de *Millon* est coloré assez rapidement lorsqu'on chauffe la solution. Pour fixer la composition de ce corps, nous ne nous sommes pas contenté de l'analyse élémentaire;

¹⁾ *K.-Fr. Schmidt*, B. 57, 704 (1924).

²⁾ C. 1926, II, 2116.

les chiffres calculés pour le dérivé mono-acétylé se rapprochant de ceux du dérivé diacétylé, nous avons encore fait un dosage du groupe acétyle qui a confirmé que, dans les conditions de l'expérience, la fonction phénolique était acétylée.

0,1103 gr. de subst. ont donné 0,2485 gr. CO₂ et 0,0623 gr. H₂O
 0,1982 gr. de subst. ont neutralisé 7,00 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*)
 0,1452 gr. de subst. ont neutralisé 10,09 cm³ soude caustique 0,1-n. (groupes acétyle)

C ₁₅ H ₁₉ O ₅ N	Calculé C 61,40	H 6,53	N 4,78	acétyle 29,34%
	Trouvé „ 61,45	„ 6,32	„ 4,94	acétyle 29,86%

Pour la détermination du pouvoir rotatoire, on n'a utilisé naturellement qu'un produit non soumis à la distillation. Dans de l'alcool absolu, on trouve pour $c = 6,381$, $l = 1$ dm., à 29°, $\alpha_D = -1,04^\circ$, ce qui donne $[\alpha]_D^{29^\circ} = -16,80^\circ$.

Là encore, ce chiffre n'est qu'un chiffre minimum. Nous n'avons pas déterminé le pouvoir rotatoire de la tyrosine régénérée par saponification.

Ether acétylé de la proline.

On pouvait prévoir que la fonction amino secondaire de la proline se laisserait acétyler aussi bien que les fonctions amino primaires des amino-acides déjà examinés. L'expérience a confirmé cette prévision.

1 gr. de l-proline (*Hoffmann-La Roche*) a fourni 1,30 gr. = 85% d'un produit passant sous 1 à 2 mm. à 107—110°. Pour l'analyse, le produit a été redistillé à la trompe à eau où il a passé à 155° sous 13 mm. Ce produit distillé 2 fois présentait encore une légère réaction acide. Ce n'était donc pas encore un produit absolument pur; aussi ne faut-il pas s'étonner si les chiffres obtenus à l'analyse laissent un peu à désirer. Il est cependant intéressant de montrer qu'il est possible d'obtenir avec un si bon rendement un produit à peu près pur à partir d'une si petite quantité de matière première, surtout puisqu'il s'agit d'un dérivé qui ne peut être purifié que par distillation, procédé toujours beaucoup plus onéreux qu'une cristallisation, lorsqu'il s'agit de faibles quantités.

0,1122 gr. de subst. ont donné 0,2367 gr. CO ₂ et 0,0746 gr. H ₂ O			
0,1211 gr. de subst. ont donné 0,2566 gr. CO ₂ et 0,0823 gr. H ₂ O			
0,1551 gr. de subst. ont neutralisé 8,03 cm ³ d'acide 0,1-n. (<i>Kjeldahl</i>)			
C ₉ H ₁₅ O ₃ N	Calculé C 58,33	H 8,17	N 7,57%
	Trouvé „ 57,73; 57,80	„ 7,44; 7,60	„ 7,25%

Comme le point d'ébullition de l'éther acétylé de la proline n'est pas très élevé, on pouvait espérer que sa racémisation fût peu considérable. En effet, son pouvoir rotatoire est assez élevé, mais comme nous n'avons pas examiné le pouvoir rotatoire de la proline récupérée, le chiffre indiqué ne correspond pas nécessairement à un produit optiquement pur. En solution dans de l'alcool absolu, nous avons observé pour $c = 11,60$, $l = 1$ dm., $t = 24^\circ$: $\alpha_D = -9,33^\circ$, ce qui donne $[\alpha]_D^{24^\circ} = -80,43^\circ$.

Ether diacétylé de l'oxy-proline.

L'étude de l'oxy-proline était intéressante, tout d'abord parce que nous avons affaire à un acide oxy-aminé. La possibilité de le transformer par des opérations d'une exécution facile en un corps distillable présentait encore un autre intérêt, celui de pouvoir rendre son obtention beaucoup plus facile, car la séparation de cet acide aminé a toujours été une opération très pénible¹⁾.

1 gr. d'oxy-proline (*Hoffmann-La Roche*), traité selon notre procédé habituel, a fourni 1½ gr. d'un produit passant sous 2 mm. aux environs de 140°. Considérée comme éther diacétylé, cette quantité de produit correspond à un rendement de 80%. L'inconstance du point d'ébullition pouvait provenir d'une acétylation incomplète. La répétition de l'opération d'acétylation n'a cependant eu aucun effet sur le point d'ébullition qui est resté très inconstant. Les dosages ont donné des chiffres passablement trop élevés pour le carbone. Par un nouveau fractionnement, on a obtenu finalement un produit de point d'ébullition plus constant, passant à 142° sous 2 mm., qui présente à peu près la composition centésimale de l'éther diacétylé, et qui ne décolore plus le permanganate de potassium en solution alcaline. La difficulté d'obtenir un dérivé homogène était due, soit à la matière première qui pouvait être souillée d'autres amino-acides, soit à la formation de dérivés non saturés par déshydratation du noyau hydroxylé de l'oxyproline, comme les résultats des premières analyses et le caractère non saturé du premier produit obtenu pouvaient le faire croire. Cette réaction fera l'objet d'une étude plus complète.

0,1239 gr. de subst. ont donné 0,2460 gr. CO₂ et 0,0743 gr. H₂O

C ₁₁ H ₁₇ O ₅ N	Calculé C 54,29	H 7,05%
	Trouvé „ 54,16	„ 6,71%

Ether acétylé de la cystine.

En abordant l'étude de la cystine, nous n'avions pas espéré pouvoir obtenir un produit distillable. Le groupement disulfure étant relativement peu stable, il était exclu qu'un éther acétylé de cette substance fût distillable, mais les résultats acquis dans l'examen des produits de décomposition du dérivé acétylé de la cystine ont été précieux, car ils ont permis de comprendre des phénomènes imprévus que nous avons rencontrés dans l'étude des éthers acétylés obtenus à partir de produits d'hydrolyse de certaines matières protéiques. — L'éthérisation de la cystine pure par l'alcool chlorhydrique se fait très lentement, vu la très faible solubilité de son chlorhydrate dans l'alcool. Mais il suffit de prolonger la durée de la chauffe de la suspension de cystine dans de l'alcool chlorhydrique pour obtenir finalement une transformation presque intégrale en chlorhydrate de l'éther.

¹⁾ Voir *E. Fischer*, B. **35**, 2660 (1902).

3 gr. de cystine pure suspendue dans 20 cm³ d'alcool absolu ont été saturés de gaz chlorhydrique, puis mélangés à 30 cm³ d'alcool absolu et chauffés pendant 15 heures à l'ébullition à reflux. L'opération d'acétylation a été conduite comme précédemment, le produit d'acétylation est repris dans le chloroforme, le résidu de cette extraction chloroformée est mélangé à de l'éther. L'huile résiduelle se dissout en partie dans l'éther. La solution éthérée abandonne par concentration 0,9 gr. d'éther acétylé pur fondant à 123°. L'huile résiduelle finit par se solidifier également; par dissolution dans de l'alcool et précipitation par l'éther, on en a pu retirer encore environ 2,5 gr. d'un produit moins pur. Les 3,4 gr. obtenus correspondent à un rendement de 75%.

L'éther acétylé de la cystine se présente sous forme de belles aiguilles, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, presque insoluble dans l'éther. La solution aqueuse portée à l'ébullition en présence de potasse caustique donne après quelques instants déjà une très forte réaction au sulfure de plomb.

0,1474 gr. de subst. ont donné 0,1780 gr. de BaSO₄¹⁾

0,1054 gr. de subst. ont neutralisé 7,53 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*)

$C_{14}H_{20}O_6N_2S_2$	Calculé S 16,86	N 7,36%
Trouvé „	16,60	„ 7,40%

En solution alcoolique, le pouvoir rotatoire observé pour: $c = 2,680$, $l = 1$ dm., $= 29^\circ$ est de $\alpha_D = -2,74^\circ$.

Donc $[\alpha]_D^{29^\circ} = -102,3^\circ$.

Lors d'un essai de distillation à la trompe à mercure, on observe une décomposition très forte, débutant à une température du bain d'environ 150°. Cette décomposition se manifeste par un dégagement de gaz accompagné de la distillation d'une huile jaunâtre. Cette distillation se continue jusqu'à une température du bain d'environ 200°. La fraction, qui a passé à une température des vapeurs de 83 à 130°, est un liquide incolore, parfaitement fluide, d'une odeur âcre caractéristique. La fraction distillée primitive, facilement soluble dans les dissolvants organiques, se transforme après quelques jours de repos en une masse visqueuse, soluble dans le chloroforme, précipitée par l'éther sous forme de gomme.

Ne voulant pas discuter ici la constitution de ce produit qui ne contient plus de soufre, nous enregistrons sa polymérisation au repos en une gomme insoluble dans l'éther, parce que cette transformation très caractéristique s'est produite au cours de la distillation des éthers acétylés obtenus à partir de produits d'hydrolyse de protides, et que nos observations avec la cystine nous ont expliqué des phénomènes sur lesquels nous comptons revenir.

¹⁾ Dosages de soufre par calcination avec du peroxyde de sodium en présence de potasse caustique, selon *Asboth*, Ch. Z. 1895, 2040, et *Warumis*, Ch. Z. 1910, 1285.

Ether acétylé de la cystéine.

Pour préparer le dérivé de la cystéine, nous avons transformé en cystéine 2 gr. de cystine en solution chlorhydrique par réduction à l'aide d'étain en feuilles. Après élimination de l'étain (par l'hydrogène sulfuré), on obtient, par distillation dans le vide de cette solution chlorhydrique, le chlorhydrate de cystéine comme résidu cristallin. L'éthérisation par de l'alcool en présence de gaz chlorhydrique conduit au chlorhydrate de l'éther qui est obtenu à l'état pur, sous forme de petites aiguilles incolores, par recristallisation dans un mélange de peu d'alcool et beaucoup d'éther.

Le chlorhydrate de l'éther éthylique de la cystéine se présente sous forme de petites aiguilles fondant à 115°. Comme ce produit n'a pas encore été décrit, nous donnons les résultats des analyses.

0,1572 gr. de subst. ont donné	0,1952 gr. de BaSO ₄
0,1267 gr. de subst. ont neutralisé	7,11 cm ³ d'acide 0,1-n. (<i>Kjeldahl</i>)
$C_5H_{12}O_2NCIS$	Calculé N 7,55 S 17,27%
	Trouvé „ 7,81 „ 16,82%

L'acétylation a été faite en suivant la technique habituelle, avec cette seule différence que nous avons chauffé au bain d'huile à 140°.

L'extrait chloroformé laisse un résidu qui ne cristallise pas. Par reprise à l'éther, on sépare le produit d'un peu de résine insoluble. L'extrait étheré a été purifié par distillation dans le vide où il a passé sous 4 mm. de pression à 150—152°. Pour l'analyse, ce produit a été fractionné une deuxième fois sous 3 mm., il a passé alors à 150—151° sans laisser de résidu, et avec une très faible tête de quelques gouttes jusqu'à 142°. L'éther diacétylé de la cystéine se présente sous forme d'une huile colorée légèrement en jaune, possédant une odeur très particulière, facilement soluble dans les dissolvants organiques, peu soluble dans l'eau. En présence de soude caustique concentrée à chaud, on obtient rapidement la réaction au sulfure de plomb.

0,1967 gr. de subst. ont donné	0,1921 gr. de BaSO ₄
0,1474 gr. de subst. ont neutralisé	6,15 cm ³ d'acide 0,1-n. (<i>Kjeldahl</i>)
$C_9H_{15}O_4NS$	Calculé N 6,10 S 13,75%
	Trouvé „ 5,84 „ 13,42%

L'éther diacétylé de la cystéine est parfaitement stable; la petite fraction de tête par contre s'est polymérisée comme la fraction distillée obtenue à partir du dérivé de la cystine; sa présence doit être ramenée à une réduction incomplète de la cystine.

Ces études préliminaires ont montré que la transformation des amino-acides en éthers acétylés pouvait se faire avec d'excellents rendements par des opérations relativement simples, et que la stabilité de ces éthers acétylés était suffisante pour permettre un fractionnement répété. Avant d'étudier l'application de ce procédé au mélange d'amino-

acides résultant de l'hydrolyse de matières protéiques, disons encore quelques mots sur l'identification des éthers acétylés. Il est évident que l'analyse élémentaire est précieuse, mais dans beaucoup de cas, lorsqu'il s'agira de petites quantités de substances, il sera difficile d'obtenir par un fractionnement une séparation rigoureuse de deux liquides dont les points d'ébullition pourront être assez rapprochés. Nous avons donc cherché à obtenir à partir de ces éthers acétylés qui, malheureusement, ne cristallisent que très exceptionnellement, des dérivés cristallisés plus caractéristiques que les chlorhydrates des amino-acides qu'on obtient facilement par saponification complète. Nous avons étudié notamment l'hydrolyse partielle conduisant aux acides aminés acétylés. La saponification partielle des éthers acétylés, avec production des acides acétylés, a déjà été appliquée, soit par *Curtius* dans la préparation de l'acide acéturique, soit par *Emil Fischer*, dans la préparation analogue de l'acétyl-alanine et de l'acétyl-leucine, opérations que nous avons mentionnées plus haut.

Nous avons remplacé la soude caustique employée par ces auteurs par une solution aqueuse de baryte, puisque l'ion baryum peut être éliminé facilement sous forme de son sulfate insoluble. La saponification partielle se fait par cet agent aussi bien que par la soude caustique.

Comme exemple, citons le résultat suivant qui montre en même temps qu'en milieu alcalin, le groupement amino acétylé est relativement très stable.

Acide acéturique.

16 gr. d'éther acéturique sont portés à l'ébullition pendant 3 heures avec une solution de 20 gr. de baryte cristallisée dans 100 cm³ d'eau.

Après précipitation quantitative de l'ion baryum par de l'acide sulfurique, la solution filtrée a été évaporée dans le vide; le résidu a été extrait à l'alcool qui a abandonné 8 gr. d'acide acéturique cristallisé; un résidu de 2 gr. de glycocolle est resté insoluble dans l'alcool.

Le rendement en acide acétylé est de 62%.

Le rendement en amino-acide complètement saponifié est de 24%.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Erwiderung zu den Notizen von G. Mie und J. Hengstenberg¹⁾ und H. Staudinger und R. Signer²⁾ zu meiner Arbeit: Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen³⁾.

von Emil Ott.

(26. II. 29.)

Zur Erklärung des Umstandes, dass die zweite Publikation von J. Hengstenberg⁴⁾ in meiner genannten Arbeit nicht berücksichtigt ist, sei mir folgende Aufklärung gestattet. Ich verliess Zürich Ende Juli 1927, um nach Californien zu verreisen (da ich mich gegenwärtig noch in den U. S. A. aufhalte, ist auch diese Erwiderung etwas verzögert) und liess meine Arbeit⁵⁾ druckfertig zurück; aus mir nicht näher bekannten Gründen hat sich aber die Einsendung an die Redaktion bis zum 5. Januar 1928 verzögert. Da die Arbeit J. Hengstenberg's am 11. August 1927 bei den Annalen eingegangen ist, hatte ich naturgemäss keine Kenntnis von ihr (da ich begreiflicherweise die Korrekturen nicht persönlich vornahm, ist auch leider nachträglich keine Berücksichtigung erfolgt).

Was die Kritik an der Reflexionslinie vom Glanzwinkel $\frac{\theta}{2} = 6^\circ 18'$ (sin $\frac{\theta}{2} = 0,1097$) anbetrifft, ist folgendes zu sagen:

In den erwähnten Abbildungen von G. Mie und J. Hengstenberg (Z. physik. Ch. **126**, 436, Fig. 3) ist allerdings eine entsprechende Schwärzung vorhanden, welche als Absorptionskante gedeutet werden muss; bei unsern Aufnahmen (z. B. deutlich auch in der Reproduktion von Fig. 5 ersichtlich) ist die Sachlage aber wesentlich anders!

In qualitativer Hinsicht sind Absorptionskanten von den zugehörigen Linien durch grössere Breite ausgezeichnet, wie dies ja deutlich bei den Abbildungen von Mie und Hengstenberg der Fall ist, bei meiner Figur aber durchaus nicht zutrifft.

Die Absorptionskanten sind nur scharf gegen aussen und verschwommen gegen den Primärfleck; dies trifft wiederum in unserem Falle nicht zu (wohl aber bei Mie und Hengstenberg).

In quantitativer Hinsicht ist folgendes zu erwähnen:

Vorausgesetzt, dass auch in unserm Falle die erwähnte Linie die Bromabsorptionskante darstellen sollte, so müsste (entsprechend dem allgemeinen Verhalten der Absorptionskanten) auch die Silberkante deutlicher als die Bromkante auftreten. Ihr sin-Wert berechnet sich zu $\sin \frac{\theta}{2} = 0,0616$. Eine solche Linie hätte aber der Beobachtung nicht entgehen können, da in den analogen Diagrammen der Poly-oxymethylen-diacetate von uns Linien bis $\sin \frac{\theta}{2} = 0,0177$ mit Zuverlässigkeit ermittelt wurden.

Wäre die erwähnte fragliche Linie die Bromabsorptionskante (entsprechend der sehr starken Linie $\sin \frac{\theta}{2} = 0,1976$, $\frac{\theta}{2} = 11^\circ 24'$), so müsste die Kante liegen bei $\sin \frac{\theta}{2} = 0,1180$. Der sin. für die fragliche Linie ist aber $\sin \frac{\theta}{2} = 0,1097$; allerdings muss dabei noch eine Verschiebung nach aussen vorgenommen werden (welche maximal gleich der halben Linienbreite sein kann), da bei der Vermessung der Linien die Schwerpunktslinie der Schwärzung gemessen wird, während bei der Vermessung der Kante der nach aussen liegende Beginn der Schwärzung verwendet wird. Dem Unterschied der sin-Werte entspricht auf dem Original (die Abbildg. sind ca. $\frac{1}{2}$ natürliche Grösse) eine Verschiebung von ca. 0,9 nm, was sicherlich mehr als die halbe zu berücksichtigende Linienbreite ist.

¹⁾ Helv. **11**, 1052 (1928). ²⁾ Helv. **11**, 1047 (1928). ³⁾ Helv. **11**, 300 (1928).

⁴⁾ J. Hengstenberg, Ann. Physik [4] **84**, 245 (1927). ⁵⁾ Diss. E. T. H., Zürich.

Es scheint mir deshalb aus allen diesen Gründen auch weiterhin berechtigt, die fragliche Linie als für das Diagramm der Poly-oxymethylene charakteristische Linie anzusehen (selbstverständlich sollen, so bald sich dazu Gelegenheit bieten wird, neue Experimente in bezug auf diese Linie vorgenommen werden).

Da in den Aufnahmen von *Mie* und *Hengstenberg* die Absorptionskanten so stark hervortreten, würde natürlich die Linie, vorausgesetzt, das. sie wirklich existiert, überdeckt werden. Der Grund für das, im Gegensatz zu meinen Aufnahmen, so starke Hervortreten der Kanten bei den genannten Autoren, dürfte vielleicht durch das Vorhandensein einer im allgemeinen härteren kontinuierlichen Strahlung zu erklären sein.

Die fragliche Linie, welche bei allen Poly-oxymethylenen auftritt, ist bei den niedern Poly-oxymethylen-diacetaten nicht vorhanden; dafür treten aber neue Linien (in vier Ordnungen) auf, welche mit der Länge der Molekeln in Zusammenhang stehen. Es ist deshalb angezeigt, auch im Falle der Poly-oxymethylene die entsprechende Linie mit der Länge der Molekeln zu verknüpfen; der Grössenordnung nach wäre danach ein Vierer-komplex anzunehmen. Diese Möglichkeit wird wesentlich unterstützt durch die Tatsache, dass in konzentrierten wässrigen Lösungen des Formaldehyds der drei- und vierfach polymeren Form die wesentliche Bedeutung zukommt. Aus solchen Lösungen werden durch Eindampfen, bezw. Zusatz von konz. Schwefelsäure, die festen Polymeren erhalten (vergl. die erwähnten Arbeiten von *Auerbach* und *Barschall*).

Diese Tatsache kommt in der *Staudinger*'schen Formulierung durchaus nicht zum Ausdruck. Welche Konstitution einem solchen Viererkomplex (vorausgesetzt, dass man seine Bedeutung anerkennt) zuzuschreiben ist, muss bei der gegenwärtigen Sachlage rein chemischen Untersuchungsmethoden überlassen bleiben. Wenn eine Konstitution der Form $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—O—CH=O}$ vorgeschlagen wurde, sollte damit nur angedeutet werden, wie man etwa vorgehen könnte (dass dieser speziellen Formulierung keine allzu grosse Bedeutung beigelegt wurde, ist ja schon aus dem Umstand ersichtlich, dass die angenommene Struktur nicht völlig rhombisch-holoedrischer Symmetrie entspricht; doch schien es beim gegenwärtigen Stand der Kenntnisse nicht angezeigt, weiter verfeinernd vorzudringen. Dieser Umstand hätte vielleicht deutlicher ausgedrückt werden sollen!)

Was die „irrtümliche Annahme, dass bei allen Stoffen in der Elementarzelle mindestens eine Molekel enthalten sei“, anbetrifft, muss darauf hingewiesen werden, dass diese Annahme der Definition der Elementarzelle entspricht (vergl. z. B. *P. Niggli*, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, 1. Aufl. S. 427).

Doch ist richtig, dass aus experimentellen Gründen in gewissen Fällen eine „Elementarzelle“ bestimmt werden kann, welche kleiner als das eigentliche Elementarparallelepiped ist. Dieser Fall kann eintreten, wenn die Molekel selber eine Periodizität aufweist (wie das bei Hochpolymeren angenommen werden kann). Ist dabei die Molekel genügend lang, oder lagern sich solche, aber ungleich lange Molekeln, wahllos zu einem krystallartigen Gefüge zusammen, so kann die eigentliche Länge der Molekeln (und damit die wirkliche Grösse des Elementarraumes) der Feststellung entgehen.

In Fällen aber, wo bei einer hochpolymeren Substanz röntgenometrisch eine Molekelgrösse bestimmt ist, welche von gleicher Grössenordnung, wie die auf osmotischem Wege in günstigen Fällen feststellbare ist (welche eventuell auch noch durch gewisse chemische Reaktionen unterstützt wird), muss angenommen werden, dass obiger Fall nicht vorliegt, sondern, dass eine Molekelgrösse ermittelt wurde, welche für die Konstitution von wesentlicher Bedeutung ist¹⁾.

Baltimore, Md., U. S. A. Chemisches Institut der Johns Hopkins University.

¹⁾ Die Redaktion erklärt die Diskussion damit für geschlossen.

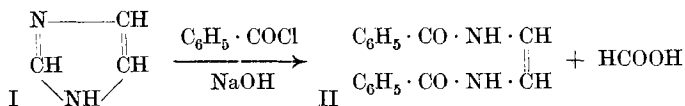
Über Benzoylderivate des Diamino-äthylens und ihre Umwandlung in Imidazolone.

(I. Mitteilung über Imidazol-Spaltungsprodukte)

von Paul Ruggli, Roger Ratti und Ernst Henzi¹⁾.

(23. II. 29.)

Im Jahre 1893 fanden *E. Bamberger* und *B. Berlé*²⁾, dass Imidazol (I) bei der Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* aufgespalten wird, indem das amidin-artig gebundene meso-Kohlenstoffatom als Ameisensäure eliminiert wird. Der bei dieser Hydrolyse verbleibende Rest, das hypothetische Diamino-äthylen $H_2N \cdot CH=CH \cdot NH_2$, wird hierbei in benzoylierter Form als Bis-benzoylamino-äthylen der Formel II erhalten.

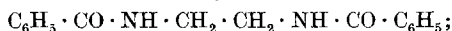


Dasselbe existiert in zwei isomeren Formen, welche als cis- und trans-Form angesehen werden. Die bei 202° schmelzende leichter lösliche Form wird mit α , die schwerer lösliche vom Zersetzungspunkt 280—290° mit β bezeichnet.

Gegen die Formel dieser Substanz ist neuerdings von *B. Oddo* und *Q. Mingoa*³⁾ eingewandt worden, es handle sich nicht um $C_{16}H_{14}O_2N_2$, sondern um $C_{10}H_8ON_2$, nämlich C-Benzoyl-imidazol.

Wir möchten auf die interessanten Ergebnisse der genannten Autoren hier nicht näher eingehen, halten aber für unser Präparat an der ursprünglichen *Bamberger-Berlé*'schen Formulierung fest, da die von uns im experimentellen Teil veröffentlichten Analysen auf Bis-benzoylamino-äthylen stimmen. Auch sind die weiteren von uns beschriebenen Umsetzungsprodukte nur mit dieser Formel vereinbar.

Für die α -Form, welche den meisten unserer Versuche zugrunde gelegt wurde, haben wir die Formel des Bis-benzoylamino-äthylens vor allem auch durch die katalytische Hydrierung sichergestellt, welche bei Zimmertemperatur in alkoholisch-wässriger Lösung keine tiefergehende Veränderung des Molekelbaues bewirken kann. Sie führte mit 90% Ausbeute zum Bis-benzoylamino-äthan



¹⁾ Der grössere Teil dieser Arbeit wurde mit *R. Ratti* ausgeführt und bereits im Jahre 1923 in einer Dissertation niedergelegt. Eine Publikation konnte erst jetzt erfolgen, nachdem die Aufklärung der Struktur des unten beschriebenen 184°-Körpers gemeinsam mit *E. Henzi* zu einem gewissen Abschluss gebracht worden war.

²⁾ A. 273, 342, 351 (1893).

³⁾ G. 56, 958 (1926); 58, 573 (1928); C. 1927, I, 1471; 1929, I, 71.

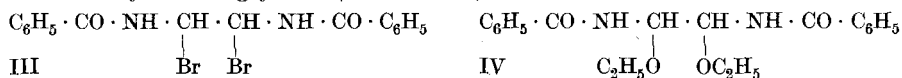
dieses wurde mit einem Produkt identifiziert, welches durch Benzoylierung von Äthylendiamin erhalten war. In ähnlicher Weise haben auch *A. Windaus*, *W. Dörries* und *H. Jensen*¹⁾ aus dem mit Isovalerylchlorid erhaltenen Spaltungsprodukt durch Hydrierung und Zerlegung Äthylendiamin und analoge Diamine gewonnen.

Unsere Versuche mit dem Äthylenkörper gingen ursprünglich von dem Gedanken aus, die Doppelbindung durch Addition von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff in eine dreifache Bindung zu verwandeln, um zu einem Derivat des hypothetischen Diamino-acetylen, dem Bis-benzoylamino-acetylen $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C \equiv C \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ zu gelangen.

Die Darstellung des Dibromids (Formel III) stiess anfangs auf Schwierigkeiten, einerseits wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials in indifferenten Lösungsmitteln, andererseits wegen der Empfindlichkeit des entstehenden Dibromids. Es zeigte sich nämlich, dass letzteres schon bei Zimmertemperatur mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln weitere Umsetzungen eingeht. Höher siedende indifferente Lösungsmittel sind wegen der bei 150° beginnenden Zersetzung ungeeignet. Schliesslich konnte das Dibromid analysenrein durch Einwirkung der berechneten Brommenge auf eine Lösung der α -Form in viel reinem Chloroform bei Zimmertemperatur erhalten werden; die völlige Befreiung von Chloroform bereitet allerdings einige Schwierigkeiten.

Für präparative Zwecke kann man α - oder β -Form oder ihr Gemisch in feiner Suspension in Acetylen-tetrachlorid bromieren, das sich hier günstiger erwies als Chloroform. Zu Anfang der Arbeit wurden auch einige Präparate durch Eintragen in flüssiges Brom und Verdunsten des Überschusses dargestellt, doch wurden diese weniger reinen Produkte nur für die einfachen Umsetzungen mit Alkohol verwendet und die Versuche später mit reinem Dibromid wiederholt.

Während das Dibromid des Bis-isovalerylamino-äthylens²⁾ aus Alkohol umkrystallisierbar ist, zeigte sich unser Dibromid der Benzoylamino-reihe auffallend reaktionsfähig. So reagiert es mit Alkohol bereits in der Kälte, indem die beiden Bromatome durch Äthoxyl ersetzt werden³⁾; beim Eindunsten erhält man den Diäthyläther des Bis-benzoylamino-glycols (Formel IV).



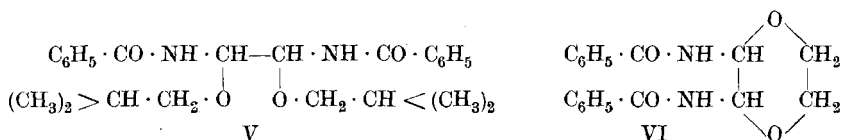
¹⁾ B. 54, 2747 (1921).

²⁾ *A. Windaus*, *W. Dörries* und *H. Jensen*, B. 54, 2748 (1921). *A. Windaus* und *F. Knoop* haben auch die Anlagerung von Brom und Jod an das Benzoylchlorid-Spaltungsprodukt von Methyl-imidazol (aus Traubenzucker) titrimetrisch verfolgt.

³⁾ Einige Fälle von leichtem Ersatz des an Kohlenstoff gebundenen Halogen gegen Äthoxyl sind in *Th. Weyl*, die Methoden der organischen Chemie, II, S. 610—612 (kürzer in *Houben-Weyl* III, 108) zusammengestellt, aber mit dem hier vorliegenden nicht direkt vergleichbar.

Der Äther tritt in zwei Formen vom Smp. 190° bzw. 219° auf, die wohl als Stereoisomere zu betrachten sind. Demnach ist wohl schon das Dibromid ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren, die teils durch cis-, teils durch trans-Anlagerung entstanden sind und wegen der Reaktionsfähigkeit des Dibromids bei diesem nicht getrennt werden konnten. Es wurde nur festgestellt, dass Präparate, welche sowohl aus der reinen α -Form wie aus der reinen β -Form des Bis-benzoylamino-äthylens durch Eintragen in Brom erhalten waren, beim Umsatz mit Alkohol stets beide Formen der Äthoxy-Verbindung gaben.

Um diese Umsetzungen durch weitere Beispiele zu belegen, wurde das Dibromid mit Methylalkohol behandelt; die hierbei auftretenden Substanzen waren verschieden von den Äthoxy-Körpern, liessen sich aber nicht rationell trennen. Aus analytischen Gründen wurde daher das Dibromid noch mit Isobutylalkohol umgesetzt. Hier wurde der entstehende Di-isobutyl-äther des Bis-benzoylamino-glykols (Formel V) nur in einer Form rein isoliert, doch ist in der Mutterlauge noch ein niedriger schmelzender Körper in kleiner Menge vorhanden.



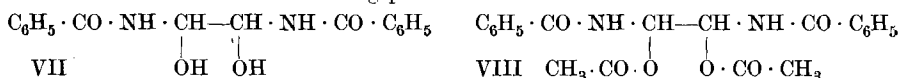
Als α, β -Dibromverbindung vermag das Dibromid besonders glatt mit Glykol zu reagieren unter Bildung eines ringförmigen Äthyl-äthers der Formel VI, in welchem ein Derivat des Dioxans vorliegt.

Versetzt man das Dibromid mit wasserhaltigem Aceton, so reagiert es ebenfalls in der Kälte mit dem Wasser, indem die beiden Bromatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Der entstehende Körper ist das Bis-benzoylamino-glykol (Formel VII), der Grundkörper der vorher beschriebenen Alkyl-äther. Das Aceton spielt hier nur die Rolle eines Lösungs- oder Benetzungsmittels¹⁾; denn man erhält dieselbe Verbindung, wenn auch ungünstiger, durch Kochen des Dibromids mit reinem Wasser. Hierbei bewirkt die freiwerdende Bromwasserstoffsäure in der Wärme allerdings eine teilweise hydrolytische Spaltung, bei welcher Benzoesäure und eine Spur eines öligen Körpers gefunden wurden. Auch beim Eintragen der Di-hydroxyl-Verbindung in konz. Schwefelsäure findet allmählich Verseifung und Abspaltung von Benzoesäure statt. Über das Verhalten der mittelständigen Gruppe bei allen diesen Spaltungen sollen weitere Versuche ausgeführt werden.

Die Dihydroxylverbindung (VII) ist in kaltem wässrigem Alkali nicht löslich, wohl aber in kaltem methylalkoholischem Kali. Wenige Minuten später ist sie bereits durch Säuren nicht mehr fällbar, und erst beim Eindunsten erhält man eine neue, bei 126° schmelzende Substanz, welche von Benzoesäure verschieden ist. Dieselbe wurde auch

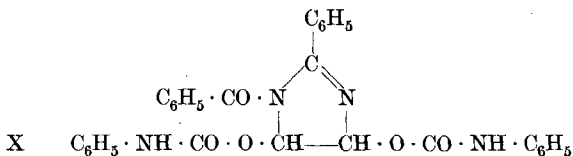
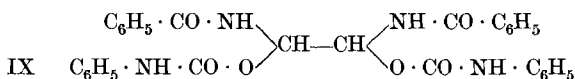
¹⁾ Vergl. z. B. C. Hell und H. Bauer, B. 37, 1123 (1904); P. Hoering, B. 38, 3469 (1905).

bei der Darstellung des Di-hydroxyl-körpers in den Mutterlaugen gefunden und ist wahrscheinlich ein weiteres Umwandlungsprodukt.

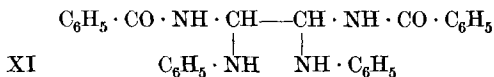


Zur näheren Charakterisierung der Hydroxylgruppen wurde das Bis-benzoylamino-glykol (VII) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure in das entsprechende Glykoldiacetat der Formel VIII übergeführt.

Analog reagiert das Glycol (VII) beim Erhitzen mit Phenylisocyanat mit zwei Molekeln dieses Reagens; doch entspricht die Formel der entstehenden Verbindung nicht dem zu erwartenden zweifachen Urethan der Formel IX, sondern enthält eine Molekel Wasser weniger. Wir vermuten daher, dass ein Ringschluss stattgefunden hat, indem eine Benzoylamino-gruppe in ihrer Enolform unter dem Einfluss des überschüssigen Phenylisocyanats mit der andern Imid-gruppe Wasser abgespalten hat, wodurch sehr wahrscheinlich ein Imidazolin der Formel X entstanden ist; wenigstens würden andere Formulierungen, etwa solche mit Sauerstoff als Ringglied, zu unwahrscheinlichen Ringssystemen führen.



Von den weiteren Umsetzungs-reaktionen des Bis-benzoylamino-äthylen-dibromids (III) soll hier nur noch diejenige mit Anilin angeführt werden, welche so heftig verläuft, dass man sogar in der Kälte ein Verdünnungsmittel anwenden muss. Sie führt unter Ersatz der beiden Bromatome durch Anilido-reste zum Bis-benzoylamino- α, β -dianilido-äthan der Formel XI, welches als Derivat des Tetra-amino-äthans einige Beachtung verdient. Vielleicht findet bei dieser Reaktion primär eine Abspaltung von Bromwasserstoff statt, welcher die Anlagerung von Anilin folgt, worauf sich der Vorgang wiederholen kann.



Die leichte Austauschbarkeit der Bromatome in den beschriebenen Fällen scheint auf den Einfluss der benachbarten Benzoylamino-Gruppen zurückzuführen zu sein; denn einerseits ist, wie oben erwähnt, das Dibromid des Bis-isovalerylamino-äthylens aus Alkohol umkrystallisierbar, andererseits scheint auch das Dibromid des Dibenzoyl-äthylens¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gegen Alkohol beständig zu sein. Auch

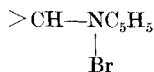
¹⁾ C. Paal und H. Schulze, B. 33, 3799 (1900).

sei erwähnt, dass sich das β -Bromäthyl-benzamid¹⁾ $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ mit Anilin erst bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad umsetzt. Das Studium der Umsetzungen des Dibromids (III) soll daher noch durch weitere Beispiele ergänzt werden.

Für das ursprüngliche Ziel der Arbeit war eine Untersuchung der Einwirkung weiterer Basen und vor allem tertiärer Amine auf das Dibromid von besonderem Interesse. Da Versuche mit wässrigen Alkalien keine guten Resultate gaben und alkoholisches Kali wegen der oben beschriebenen Reaktion des Alkohols mit dem Dibromid zu Nebenreaktionen führen musste, gingen wir alsbald zu Versuchen mit Pyridin über.

Im allgemeinen findet bei der Einwirkung von Pyridin auf 1,2-Dibromide der Äthanreihe in der Wärme die Abspaltung von einer Molekel Bromwasserstoff statt. Als störende Nebenreaktion, in gewissen Fällen aber als Hauptreaktion tritt oft elementares Brom²⁾ aus, und man erhält das Äthylenderivat als solches zurück. Soviel aus der Literatur zu erschen ist, dürfte nur in einem einzigen Falle die Abspaltung von zwei Molekeln Bromwasserstoff durch Pyridin unter Bildung einer dreifachen Bindung beobachtet worden sein: *Dubreuil*³⁾ erhielt durch Einwirkung von Pyridin oder Chinolin auf Dibrom-bernsteinsäure in wässriger Lösung das Monopyridin- resp. Mono-chinolin-salz der Acetylen-dicarbonensäure; aus Dibrombernsteinsäure-ester erhielt er mit überschüssigem Pyridin neben Brom-maleinsäure-ester wenig Acetylen-dicarbonensäure-ester. Dagegen wurde von *P. Pfeiffer* und *A. Langenberg*⁴⁾ beim Erwärmen von Dibrom-bernsteinsäure mit unverdünntem Pyridin auf 70° das Acrylsäure- α -pyridinium-bromid, sowie das Maleinsäure-pyridinium-betain isoliert. Aus diesen und andern Beobachtungen geht hervor, dass solche Reaktionen von Dibromiden mit Pyridin recht verschieden verlaufen können.

Beim Dibromid (III) des Bis-benzoylamino-äthylens wurde nun folgendes beobachtet. Übergießt man die reine Substanz mit überschüssigem Pyridin, so findet eine deutliche Reaktion unter Selbsterwärmung statt, wobei vorübergehend teilweise Lösung eintritt. Gießt man den gelösten Teil rasch ab, so krystallisiert aus dem Pyridin ein farbloser Körper, welcher sich nach Waschen mit Äther als ein wasserlösliches Additionsprodukt mit 3 Mol. Pyridin erweist. In Anlehnung an die bei ähnlichen Verbindungen gebräuchliche Formulierung ist anzunehmen, dass das Pyridin — wenigstens teilweise — in Form eines Pyridinium-bromids mit der Gruppe



vorliegt.

Bringt man jedoch das Dibromid (III) mit überschüssigem Pyridin zum Kochen, so entsteht eine braun gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser ein in prachtvollen farblosen Nadeln

¹⁾ *S. Gabriel* und *R. Stelzner*, *B.* **28**, 2934 (1895).

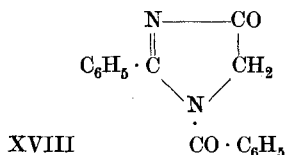
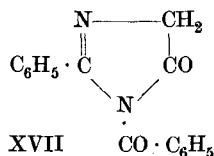
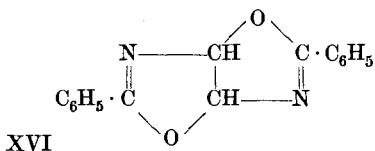
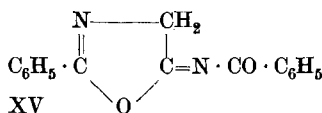
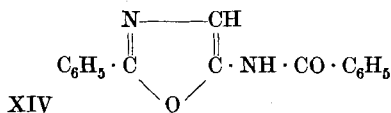
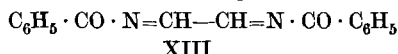
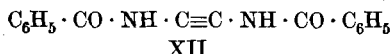
²⁾ Vergl. z. B. *P. Pfeiffer*, *B.* **45**, 1810 (1912).

³⁾ *C. r.* **137**, 1063 (1903); **139**, 870 (1904). Auch das Verhalten von Monobrombernsteinsäure gegen Pyridin wurde untersucht, doch scheinen die hierauf bezüglichen Angaben nach *O. Lutz* revisionsbedürftig zu sein. Vergl. *B.* **43**, 2636 (1910).

⁴⁾ *B.* **43**, 2926 (1910).

krystallisierender bromfreier Körper ausscheidet. Da er die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_2N_2$ und einfache Molekulargröße aufweist, ist er durch Abspaltung von zwei Molekeln Bromwasserstoff entstanden. Die eventuell zu befürchtende Abspaltung von freiem Brom, welche analytisch kaum von der Bromwasserstoff-abspaltung zu unterscheiden wäre, ist hier bestimmt nicht eingetreten, da der neue Körper durchaus verschieden von der α - und β -Form des Bis-benzoylamino-äthylens ist. Es handelt sich um einen einheitlichen, scharf und ohne Zersetzung bei 184° schmelzenden Körper, welcher mit der α -Form des Äthylenkörpers vom Smp. 203° eine starke Schmelzpunkts-depression gibt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse und das chemische Verhalten sind verschieden.

Für die Konstitution dieser Substanz, welche wir vorläufig nach ihrem Schmelzpunkt als 184° -Körper bezeichnen wollen, kommen mit Rücksicht auf die verschiedenen Möglichkeiten der Bromwasserstoffabspaltung bei ihrer Entstehung sieben verschiedenen Formeln (XII bis XVIII) in Betracht, über welche die Entscheidung nicht ganz leicht war. Wir haben die Wahl zwischen zwei offenen Kettenformeln, drei Oxazol- und zwei Imidazol-formeln, die alle der Brutto-formel genügen.



Der 184° -Körper entfärbt (in Aceton oder Alkohol) Permanganat in soda-alkalischer Lösung rasch, in neutraler Lösung erst in einigen Minuten, und zwar ein wenig schneller als der Äthylenkörper. Beide zeigen dabei aber nicht gerade das Verhalten typisch ungesättigter Körper; die Versuchsbedingungen sind daher im experimentellen Teil näher angegeben.

Der 184° -Körper bildet zwar ein Pikrat, zeigt aber sonst deutlich den Charakter einer schwachen Säure, indem er sich in mässig verdünnter wässriger Natronlauge löst und durch Säuren wieder unver-

ändert und quantitativ ausgefällt wird. In viel konzentriertem Ammoniak löst er sich auch einigermassen, besser natürlich auf Zusatz von Alkohol, und wird durch Eindunsten unverändert zurückgewonnen. Ebenso verhält er sich gegen Triäthylamin.

Eine krystallisierte gelbliche Verbindung erhält man durch Einwirkung von Silbernitrat in wässriger Aceton-lösung; sie ist indes kein einfaches Silbersalz, sondern eine Doppelverbindung mit Silbernitrat, welcher die Formel $2 C_{16}H_{12}O_2N_2 + AgNO_3$ zukommt.

Beim Eindunsten des 184° -Körpers mit überschüssigem Piperidin werden annähernd 2 Mol. Piperidin zurückgehalten, doch tritt keine Krystallisation ein. Durch Lösen in verdünntem methylalkoholischem Kali und Fällen mit Äther erhält man eine amorphe gelbe Kaliumverbindung, die aber keine eindeutige Zusammensetzung zeigt.

Leicht gelingt es aber, zu Alkali-verbindungen zu kommen, wenn man nach der von *Ch. Gränacher* und seinen Mitarbeitern¹⁾ bei Imidazolonen angewandten Methode den 184° -Körper mit einem Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol im Vakuum zur Trockne eindampft. Hierbei geht die farblose Substanz zunächst gelb in Lösung; beim Eindampfen bildet sich ein gelbes Öl, welches plötzlich zu einer gelben, einheitlich aussehenden Krystallmasse erstarrt. Dieselbe kann in trockener Form oder in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln zu den weiter unten beschriebenen Umsetzungen verwendet werden; an sich ist sie hygroskopisch und wird durch Wasser wieder hydrolytisch gespalten.

Auch gegen stärkere Behandlung mit Alkalien ist die Substanz recht widerstandsfähig. Bei zweistündigem Erhitzen mit zwei Mol methylalkoholischem Kali auf $100-120^{\circ}$ waren 95%, bei neunstündigem Kochen mit zwei Mol Kali in Pyridin 64% unverändert. Daneben wurde bisher nur Benzoesäure und Ammoniak isoliert.

Zum Vergleich sei daneben das Verhalten des Bis-benzoylamino-äthylens angeführt: es löst sich nicht in wässriger Natronlauge, wohl aber in methylalkoholischem Kaliumhydroxyd²⁾, während es in Methylalkohol allein schwer löslich ist. In kalter konz. Salzsäure löst es sich fast nicht³⁾; bei kurzem Aufkochen löst es sich etwas, z. B. in einem Versuch 0,4 g in 10 cm³ Salzsäure, wird aber aus der Lösung nur in verändertem Zustand, anscheinend teilweise hydrolysiert zurückgewonnen⁴⁾. Die Substanz zeigt mithin als Analogon des Benzamids keinen deutlich sauren oder basischen Charakter.

Zuerst zogen wir für den 184° -Körper die Acetylenform XII in Betracht, welche gewissermassen der nächstliegende Fall wäre, wenn auch die Bildung einer Acetylenbindung durch Pyridin-Einwirkung allein selten beobachtet ist. Wir fanden auch bald eine Reaktion, welche zu gunsten dieser Formel zu sprechen schien. Löst man nämlich den 184° -Körper in kalter konz. Schwefelsäure auf und fällt nach zwei bis drei Tagen wieder aus, so erhält man eine Substanz, welche um eine

¹⁾ *Ch. Gränacher, V. Schelling und E. Schlatter, Helv. 8, 873 (1925).*

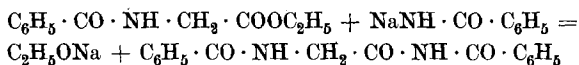
²⁾ *E. Bamberger und B. Berlé, A. 273, 358 (1893).*

³⁾ Das Filtrat gibt mit Wasser nur eine Trübung.

⁴⁾ Die vollständige Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure vergl. Fussnote 1, S. 339.

Molekel Wasser reicher ist. Die Untersuchung ergab, dass hier Hippuryl-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ entstanden ist. Als Nebenprodukte werden infolge einer teilweisen Verseifung Hippursäure, Benzoesäure und Ammoniak erhalten. Auch bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure¹⁾ scheint die Reaktion einzutreten, doch konnten hier nur die genannten Verseifungsprodukte gefasst werden.

Das erwähnte Hippuryl-benzamid war identisch mit einem Präparat, welches nach Angaben von *Titherley*²⁾ durch *Claisen*'sche Kondensation von Benzamid-natrium mit Hippursäure-äthylester nach der Gleichung



erhalten war.

Dieses Produkt hätte als „Acetylen-hydrat“ durch Addition von Wasser an ein Bis-benzoylamino-acetylen (XII) entstanden sein können. Die Untersuchung ergab indes, dass eine solche Acetylenformel für den 184°-Körper nicht richtig ist, und zwar besonders aus zwei Gründen: Erstens wird Brom nicht addiert — wenigstens lässt sich kein Additionsprodukt fassen —, sondern es wirkt substituierend unter Bildung eines Mono-bromderivates $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$. Ferner wurde der 184°-Körper mit Wasserstoff von etwas über Atmosphärendruck in Gegenwart von kolloidem Palladium bei Zimmertemperatur nicht hydriert, während das Bis-benzoylamino-äthylen hierbei (oder auch bei Anwendung von Nickel-Katalysator) glatt in das entsprechende Äthan-derivat überging. Demnach muss dem 184°-Körper eine prinzipiell andere Struktur zukommen.

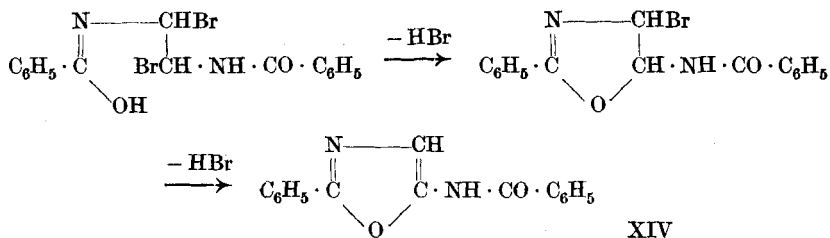
Auch die andere offene Formel XIII kann gleich ausgeschlossen werden. Nach ihr wäre die Substanz ein benzoilyliertes Di-imid des Glyoxals. N-benzoilylierte Aldimine scheinen nicht bekannt zu sein. Ein solcher Körper sollte bei der Hydrolyse Glyoxal oder seine Umwandlungsprodukte und nicht Hippursäure-derivate geben. Vor allem könnte eine solche Verbindung keinen sauren Charakter haben und beim Eindampfen mit Natriumäthylat keine Natriumverbindung geben. Auch die Brom-substitution passt nicht dazu, auch nicht die Entfärbung von Permanganat-Soda, da z. B. Benzalanilin dieses Reagens nicht entfärbt.

Es blieben daher die Ringformeln (XIV bis XVIII) übrig, bei denen die Entscheidung einige Vorsicht erfordert.

Wir können z. B. eine teilweise Enolisierung der Benzoylamino-gruppe annehmen, wobei unter zweimaliger Abspaltung von Bromwasserstoff ein 2-Phenyl-5-benzoylamino-oxazol entstehen kann:

¹⁾ Bis-benzoylamino-äthylen gibt nach *A. Windaus*, *W. Dörries* und *H. Jensen* mit verdünnter alkoholischer Salzsäure Benzoesäure und Amino-acetaldehyd. B. 54, 2747 (1921).

²⁾ Soc. 81, 1532 (1902).

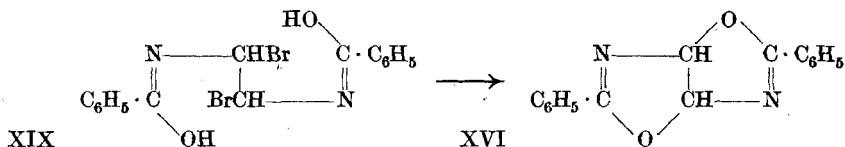


Eine solche Reaktion stände in Parallele zu der sehr leicht verlaufenden Umwandlung des β -Bromäthyl-benzamids $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ in 2-Phenyl-oxazolin¹⁾. Sie wäre im Prinzip mit der Hydratisierbarkeit durch Säuren zu Hippuryl-benzamid vereinbar²⁾.

Nun haben Oxazole aber basischen³⁾ Charakter und könnten durch Eintritt der an sich neutralen Benzamid-gruppe schwerlich Säurecharakter erhalten. Eine Lösung in wässrigem Alkali wäre nur durch eine — bei den meisten Oxazolen unter diesen Bedingungen nicht eintretende — Spaltung zu Hippuryl-benzamid erklärbar. Dieses ist allerdings wohl auf Grund der Enolisierbarkeit seiner $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ -Gruppe alkali-löslich, wird aber beim Ansäuern als solches und nicht in anhydrierter Ringform zurückerhalten, so dass seine Bildung hier nicht in Frage kommt. Auch würde die Formel XIV mit der später zu beschreibenden Kupplung mit Diazoverbindungen kaum vereinbar sein.

Gegen Formel XV, welche vielleicht nur als tautomere Nebenform von XIV zu betrachten wäre, lassen sich dieselben Gründe geltend machen.

Formuliert man die Abspaltung des Bromwasserstoffs aus dem Dibromid mit Hilfe einer zweifach enolisierten Form (XIX), so würde sich nach dem oben gebrauchten Schema ein bicyclisches Ringsystem der Formel XVI ergeben, das den Sättigungsgrad eines Dihydro-oxazols aufweisen sollte.



Mit diesem System liesse sich der Säurecharakter noch weniger erklären, wenn man nicht eine Tautomerie mit einer offenen Hydratform annimmt. Da diese Hydratform, das Bis-benzoylamino-glycol (VII), aber oben beschrieben und in wässrigem Alkali nicht löslich ist, kommt es hier nicht in Betracht. Auch konnten wir beim Lösen dieses Glykols in kalter konz. Schwefelsäure bisher kein Hippuryl-benzamid feststellen. Auch die Kupplungsfähigkeit wäre nach Formel XVI nicht verständlich.

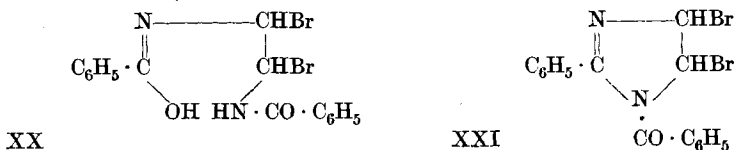
¹⁾ *S. Gabriel und Th. Heymann*, B. **23**, 2493 (1890).

²⁾ 2,5-Diphenyl-oxazol ist nach *E. Fischer* B. **29**, 208 (1896) allerdings gegen konz. Salzsäure selbst bei 150° beständig. Doch sind andererseits die von *P. Karrer und Ch. Gränacher*, Helv. **7**, 763 (1924), dargestellten 5-Äthoxy-oxazole, die hier eher vergleichbar sind, durch Säuren leicht aufspaltbar.

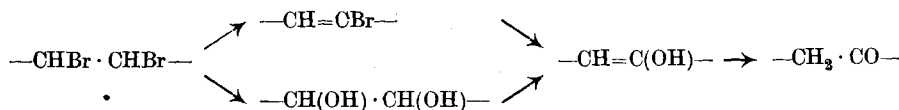
³⁾ Allerdings bildet der 184°-Körper ein Pikrat, doch besagt das wenig über den wahren Charakter, da ja auch Kohlenwasserstoffe Pikrate bilden können. Vom Bis-benzoylamino-äthylen liess sich kein Pikrat isolieren.

Es bleiben somit nur die beiden Imidazolone-formeln übrig. Formel XVII stellt ein 1-Benzoyl-2-phenyl-glyoxalon-5, Formel XVIII ein 1-Benzoyl-2-phenyl-glyoxalon-4 dar.

Der Ringschluss ist auch hier mit Hilfe der Enolform des Dibromids leicht formulierbar (XX bis XXI)



doch müssen wir dann eine Verseifung wenigstens bei einem Bromatom — vielleicht durch das beim Ringschluss abgespaltene Wasser — annehmen, während das andere durch direkte Bromwasserstoff-Abspaltung eliminiert werden kann. Als Zwischenprodukt tritt die oben beschriebene Pyridinverbindung auf.



So entsteht die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, welche je nach ihrer Stellung zu Formel XVII oder XVIII führt.

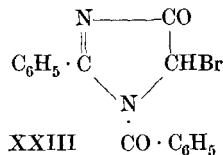
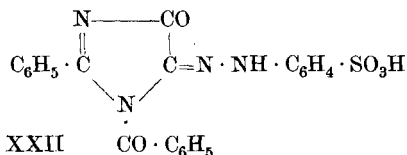
P. Karrer und *Ch. Gränacher*¹⁾ haben in zahlreichen Fällen ähnliche Übergänge in Oxazole oder Imidazolone bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentoxyd auf geeignete offene Verbindungen beschrieben und deren Formeln eingehend diskutiert. Aus einem Ester, z. B. Hippursäureester, entstand bei der Anhydrierung ein Oxazol, aus einem Amid, z. B. Hippursäure-amid, ein Imidazolone. Obwohl im letzteren Falle auch eine Oxazolbildung möglich wäre, indem der Stickstoff als Seitenkette auftritt, scheint bei freier Konkurrenz der Stickstoff als Ringglied bevorzugt zu sein. Dies dürfte auch in unserem Falle für Imidazolonebildung (XVII oder XVIII) sprechen.

Vor allem erklären diese beiden Imidazolone-formeln ungezwungen den sauren Charakter; wir haben hier eine enolisierbare $\text{---CH}_2 \cdot \text{CO}$ -Gruppe, welche als ---CH=C(OH) -Metallsalze bilden kann. Eine solche Verbindung wird auch Permanganat in alkalischer Lösung entfärben.

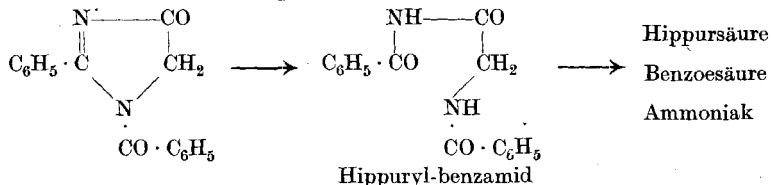
Bei Annahme der Formel XVII wäre der 184°-Körper ein N-Benzoylderivat des von *P. Karrer* und *Ch. Gränacher* aus Hippuramid²⁾ erhaltenen 2-Phenyl-glyoxalons-5. Wir könnten dieses bis jetzt nicht benzoylieren, was in Anbetracht seines säureamidartigen Charakters auch nicht leicht sein dürfte. Ebenso wenig haben wir es (oder ein isomeres Glyoxalon-4) bei der Spaltung unserer Substanz aufgefunden, da die Spaltung entweder weitergeht (Hippursäure) oder zunächst Ringöffnung eintritt, die zu Hippurylbenzamid führt.

¹⁾ Vergl. besonders *Helv.* **7**, 763 (1924); *Ch. Gränacher*, *Helv.* **8**, 211, 865, 873 (1925); *Ch. Gränacher* und *M. Mahler*, *Helv.* **10**, 246 (1927); *Ch. Gränacher* und *G. Gulbas*, *Helv.* **10**, 819 (1927). ²⁾ *Helv.* **7**, 765, 780 (1924).

Wir bevorzugen unter den beiden Möglichkeiten vorläufig die Formel XVIII mit der Carbonyl-gruppe in 4-Stellung, weil der 184^o-Körper mit Diazoverbindungen kuppelt. Nach *P. Karrer* und *Ch. Gränacher*¹⁾ kuppelt nämlich das 2-Phenyl-glyoxalon-5 nicht mit Diazoverbindungen, während nach *H. Finger*²⁾ das 2-Methyl-glyoxalon-4 und das Benzyl-glyoxalon-4 unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren. Wir erhielten bei Einwirkung von Diazo-sulfanilsäure in Gegenwart von Pyridin³⁾ und wenig Alkali eine tiefrote Lösung; bei der Isolierung wurde aber das Reaktionsprodukt — wenigstens die freie Sulfosäure — in farbloser Form erhalten, so dass wir ihm eher die isomere Hydrazoneformel XXII zuerteilen möchten. Da uns indes die Literaturangaben über solche Kupplungen vorläufig noch etwas spärlich erscheinen, wollen wir bis zur weiteren Ergänzung des Materials die Formel XVIII vorläufig nur als die wahrscheinlichere bezeichnen. Auch zeigt die Substanz nicht die grosse Reaktionsfähigkeit, wie sie den von *Finger* beschriebenen Substanzen eigen ist. Wir konnten sie z. B. nicht mit Benzaldehyd kondensieren. Es scheint uns überhaupt fraglich, ob die Stellungsunterschiede (XVII und XVIII) allein so grosse Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bewirken können; wir halten es vielmehr für möglich, dass den Substituenten, z. B. der N-Benzoylgruppe, ein wesentlicher Einfluss zukommt.



Die Imidazolon-formel macht auch die weiteren Reaktionen leicht verständlich. Wir halten uns dabei aus dem oben angegebenen Grunde an Formel XVIII, doch stehen alle weiteren Reaktionen auch mit XVII im Einklang. Das Brom-substitutionsprodukt erhält nun Formel XXIII. Die Säurespaltung des 184^o-Körpers zu Hippuryl-benzamid erklärt sich als normale Amidin-spaltung im Sinne des folgenden Schemas:



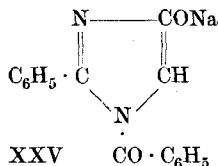
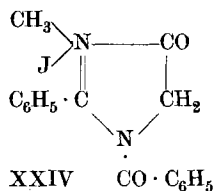
Beim Erhitzen mit Methyljodid im Einschmelzrohr entsteht ein Additionsprodukt, dem wir Formel XXIV zuerteilen⁴⁾.

¹⁾ Helv. 7, 765 (1924).

²⁾ J. pr. [2] 76, 95 (1907); *H. Finger* und *W. Zeh*, J. pr. [2] 82, 54 (1910).

³⁾ Pyridin wurde zugesetzt, um den Körper auch bei teilweiser Neutralisation des Alkalis in Lösung zu halten.

⁴⁾ Die Reaktion wäre auch mit der Oxazol-formel vereinbar.



Eine direkte Methylierung mit alkalischem Dimethyl-sulfat oder Diazomethan gelang bis jetzt nicht. Hingegen lässt sich die beim Eindampfen mit Natriumäthylat erhältliche Natriumverbindung, welcher wir Formel XXV zuerteilen, mit Alkylhalogeniden umsetzen. Das Umsetzungsprodukt mit Methyljodid haben wir allerdings noch nicht rein erhalten können, jedoch gelang die Benzylierung glatt mit Benzyljodid oder -bromid. Es entsteht dabei vorwiegend ein Mono-benzylderivat, daneben ein (bis jetzt nicht näher untersuchtes) Di-benzylderivat und etwas unverändertes Ausgangsmaterial. Die drei Substanzen lassen sich durch ihre verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse trennen.

Wir haben uns mit dem Mono-benzylderivat, welches auch durch ein Pikrat näher charakterisiert wurde, eingehend beschäftigt und grössere Mengen davon hergestellt, was erst möglich wurde, nachdem Dr. *J. Marszak* Abänderungen der Darstellungsmethode für den 184^o-Körper gefunden hatte, wodurch dieser und sein Benzylderivat in guter Ausbeute zugänglich wurden.

Wir hatten analog der Methylierung des Phenyl-glyoxalons¹⁾ eine Benzylierung der Enolform am Sauerstoff unter Bildung der Gruppe —C(O · CH₂ · C₆H₅)=CH— erwartet. Ein solches O-Benzylderivat müsste bei der Spaltung mit Säuren neben Benzoesäure und Ammoniak das Chlorhydrat des Glykokoll-benzylesters HCl, NH₂ · CH₂ · COOCH₂C₆H₅ geben. Wir hatten zum Vergleich diesen Ester²⁾ aus salzsaurem Glycylchlorid HCl, NH₂ · CH₂ · COCl und Benzylalkohol dargestellt, konnten aber bei der Spaltung weder ihn noch seine Spaltungsprodukte Glykokoll und Benzylchlorid oder Benzylalkohol jemals nachweisen. Dies spricht gegen eine Benzylierung am Sauerstoff. Auch in den Arbeiten von *Ch. Gränacher* finden sich Beispiele, dass die Benzylierung oft anders verläuft als die Methylierung.

Die hydrolytische Spaltung des Benzylderivats mit 15-proz. wässriger Salzsäure verläuft recht langsam; sie erfordert zu ihrer Vollendung, d. h. bis zur Lösung der Substanz achtstündiges Kochen. Versuche mit kürzerer Reaktionsdauer verliefen analog, aber unvollständig. Um eine Verseifung von ev. entstandenem Glykokoll-ester, nach dem wir besonders gesucht haben, zu vermeiden, wäre eine Abkürzung der Reaktionsdauer durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln wünschenswert gewesen, indem diese die Löslichkeit erhöhen. Auf Alkohol-Zusatz musste jedoch verzichtet werden, um jede

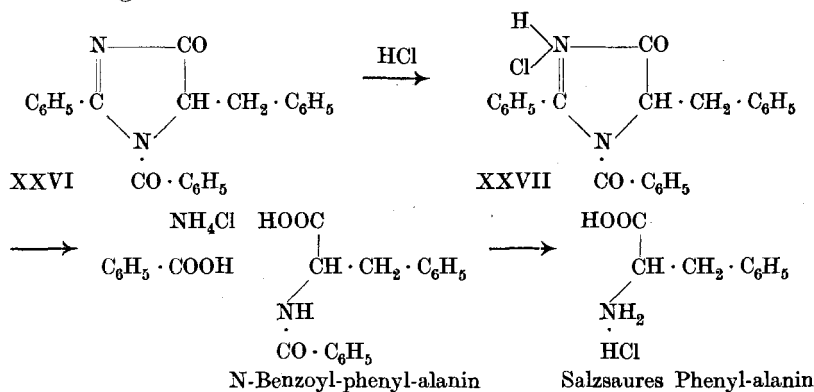
¹⁾ *Ch. Gränacher, V. Schelling und E. Schlatter, Helv. 8, 874, 877, 878 (1925).*

²⁾ Er ist inzwischen von *E. Abderhalden* und *S. Suzuki* auf anderem Wege erhalten worden. *Z. physiol. Ch. 171, 101 (1928).*

nachträgliche Veresterung oder Umesterung zu vermeiden. Ein Versuch unter Zusatz von Eisessig wurde schon nach einer Stunde aufgearbeitet und gab neben Ausgangsmaterial dieselben Spaltungsprodukte, wie sie auch mit wässriger Säure entstehen.

Bei einem Versuch mit Aceton-Salzsäure gelang es, eine erste Reaktionsphase zu fassen, welche in einer Anlagerung von Chlorwasserstoff besteht. Löst man das Benzylderivat in heissem Aceton und setzt konz. Salzsäure zu, so setzt nach einer Minute eine reichliche Krystallisation dieses Chlorhydrates ein. Fast quantitativ entsteht dasselbe beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die reine Aceton-Lösung des Benzylderivats. Wir formulieren es analog dem Methyljodid-Additionsprodukt des 184^o-Körpers als Anlagerung an den doppelt gebundenen Stickstoff im Sinne der Formel XXVII. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird der Chlorwasserstoff wieder abgespalten.

Wir zogen es darauf vor, bei der Spaltung mit wässriger Salzsäure zu bleiben. Die Versuche mit grösseren Materialmengen ergaben, dass bei der Hydrolyse neben Benzoesäure und Ammoniak N-Benzoylphenylalanin und salzsaures Phenylalanin erhalten werden. Damit ist bewiesen, dass im vorliegenden Fall die Benzylisierung am Kohlenstoff eingetreten ist, so dass die Benzylgruppe in der Aminosäurekomponente bei allen Spaltungsreaktionen erhalten bleibt. Wir formulieren demnach das Benzylderivat als 1-Benzoyl-2-phenyl-5-benzylglyoxalon-4 der Formel XXVI und erklären die Spaltung im Sinne des folgenden Schemas.



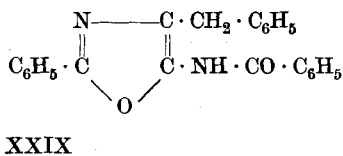
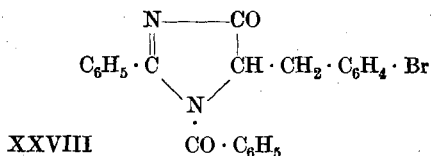
Das N-Benzoylphenylalanin schied sich gemeinsam mit der Benzoesäure beim Erkalten aus und wurde auf Grund seiner geringeren Löslichkeit abgetrennt. Es wurde durch Schmelzpunkt, Analyse und Mischprobe mit einem nach *E. Erlenmeyer jun.*¹⁾ dargestellten Präparat identifiziert. Das salzsaure Phenylalanin blieb bei der Spaltung neben Ammoniumchlorid in der wässrig-sauren Lösung; es wurde umkrystallisiert und durch Analyse und Eigenschaften als Halb-chlorhydrat²⁾

¹⁾ A. 275, 15 (1893); vergl. auch *E. Fischer* und *A. Mouneyrat*, B. 33, 2383 (1900).

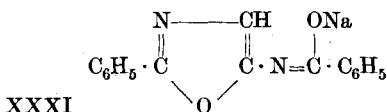
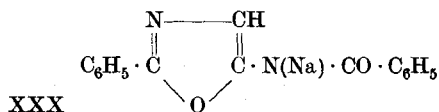
²⁾ *E. Erlenmeyer jun.* und *J. Kunlin*, A. 307, 160 (1899).

des Phenyl-alanins erkannt, worauf es nochmals benzoiliert und durch Analyse und Mischprobe ebenfalls als N-Benzoyl-phenyl-alanin identifiziert wurde.

Aus analytischen Gründen haben wir auch das p-Brombenzyl-derivat (Formel XXVIII) dargestellt und seine Spaltung mit Salzsäure durchgeführt, welche das noch unbekannte p-Bromphenyl-alanin $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ ergab.



Es ist zuzugeben, dass die Spaltung dieser Benzyl-derivate nichts zur Entscheidung zwischen den Formeln XVII und XVIII beiträgt; man könnte sogar an ein Benzylderivat XXIX der Oxazolreihe denken, welches dieselben Spaltungsprodukte geben könnte, doch müsste dann die zur Benzylierung dienende Natriumverbindung nach XXX oder XXXI formuliert werden, und solche Natriumverbindungen müssten nicht am Kohlenstoff, sondern am Stickstoff (oder event. Sauerstoff) benzyliert werden¹⁾.



Auf Grund des ganzen beschriebenen Verhaltens bleiben wir also bei der Imidazol-formel unter Bevorzugung von XVIII und hoffen sie durch weitere Versuche, namentlich über die Kupplungsprodukte, weiter zu belegen.

Zum Schluss sei noch eine bisher nicht aufgeklärte Beobachtung angeführt: Erhitzt man das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt (XXVII) des Benzyl-Derivates kurz auf 190–195°, so findet unter Abgabe saurer Dämpfe (anscheinend Chlorwasserstoff und Benzoylchlorid) eine Zersetzung statt. Durch Behandlung mit Alkohol kann man in einer Ausbeute von 57% eine gut krystallisierende hochschmelzende (257–258°) Substanz isolieren, welche mit dem Benzylderivat isomer ist; sie ist in wässriger Natronlauge unlöslich.

Wir danken Herrn Prof. Ch. Gränacher (Zürich) für einige Ratschläge und Herrn Dr. J. Marszak für ergänzende Versuche.

Experimentelles.

Bis-benzoylamino-äthylen (Formel II).

E. Bamberger und B. Berlé²⁾ empfehlen, nicht mehr als 5 g Imidazol auf einmal zu verarbeiten. Da sich in der Literatur keine genaueren Angaben über die anzuwendenden Mengenverhältnisse finden, teilen wir die folgenden Versuchsdaten mit, welche die maximalen Ausbeuten an reinem Produkt ergaben.

¹⁾ Vergl. hierzu Ch. Gränacher, G. Wolf und A. Weidinger, Helv. 11, 1233 (1928).

²⁾ A. 273, 352 (1893).

Man löst 5 g Imidazol in 140 cm³ Wasser und gibt 60 cm³ 30-proz. Natronlauge hinzu. Unter guter Kühlung versetzt man in kleinen Portionen mit 50 g Benzoylchlorid. Nach jedem Zusatz schüttelt man kräftig um, bis das Chlorid verbraucht ist, und kühlt wieder ab. Das ausgeschiedene Produkt wird nach Stehen über Nacht scharf abgesaugt, abgepresst und mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Da es noch stark nach Benzoylchlorid riecht, zerteilt man es in Alkohol und lässt einige Stunden stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt ist schon ziemlich rein. Zum Umkrystallisieren übergießt man es mit 300 cm³ heissem Alkohol, kocht auf und filtriert. Nach längerem Stehen krystallisiert die α -Form in schönen, glänzenden Kryställchen vom Smp. 202—203° aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhält man durch Einengen noch weiteres Material, im ganzen etwa 17 g umkrystallisierte Substanz (Theorie 19,5 g).

Es kam bisweilen vor, dass beim Kochen der alkoholischen Lösung des Rohproduktes die Ausscheidung eines weissen voluminösen Nadel-filzes einsetzte; es war die bei 280—290° unter Zersetzung schmelzende β -Form. Nach *Bamberger* und *Berlé* findet diese Umwandlung in erheblichem Masse nur beim Kochen in Eisessig statt. Wir erhielten häufig beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge des Rohproduktes als zweite Fraktion ein Gemisch von α - und β -Form. Auch beim Umkrystallisieren des Rohproduktes, wobei langes Kochen vermieden wurde, haben wir die Umwandlung einige Male beobachtet, namentlich wenn das Produkt vorher nicht sorgfältig gereinigt war. Es scheinen also geringe anhaftende Verunreinigungen die Umlagerung zu begünstigen; jedenfalls trat sie bei schon einmal umkrystallisiertem Material nie von selber ein.

Es sei auch erwähnt, dass nach *G. Heller*¹⁾ auch die α -Form in Nadelchen aus Alkohol erhalten werden kann und den richtigen Smp. 202—203° zeigt.

3,890 mg α -Form gaben 10,240 mg CO₂ und 1,805 mg H₂O

4,415 mg β -Form gaben 11,560 mg CO₂ und 2,070 mg H₂O

3,910 mg α -Form gaben 0,3754 cm³ N₂ (22°, 718 mm)

0,2084 g α -Form gaben 18,44 cm³ N₂ (10°, 747 mm)

4,380 mg β -Form gaben 0,4216 cm³ N₂ (24°, 717 mm)

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	Ber. C	72,15	H	5,30	N	10,53%
	Gef. „	71,81; 71,43	„	5,19; 5,24	„	10,50; 10,52; 10,39%

Ein Versuch, 2,6 g α -Form mit Diazo-sulfanilsäure in Pyridin und Natronlauge zu kuppeln, gab wesentliche Stickstoff-entwicklung. Bei der Aufarbeitung wurden 2 g als hochschmelzende β -Form zurückgewonnen, also war in der Hauptsache nur eine Umlagerung eingetreten.

Das Bis-benzoylamino-äthylen ist in alkoholischem Alkalihydroxyd löslich²⁾. 0,3 g α -Form wurden in 6 cm³ Methylalkohol suspendiert und 2 cm³ 5-n. Kaliumhydroxyd (in Methylalkohol) hinzugefügt. Schon

¹⁾ B. 37, 3115 (1904).

²⁾ Vergl. *E. Bamberger* und *B. Berlé*, A. 273, 358 (1893).

in der Kälte ging alles in Lösung bis auf eine leichte Trübung, die sich bei gelindem Anwärmen ebenfalls löste. Aus der intensiv gelben Lösung wurde die α -Form durch viel Wasser wieder ausgefällt. In 8 cm³ reinem Methylalkohol löst sich auch beim Kochen nur ein Teil der genannten Substanzmenge. Die β -Form löst sich erst in konz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd glatt auf.

Hydrierung des Bis-benzoylamino-äthylens zu Bis-benzoylamino-äthan.

2 g Bis-benzoylamino-äthylen (α -Form) wurden in 300 cm³ Alkohol und 150 cm³ Wasser heiss gelöst und mit 10 cm³ einer Lösung von kolloidem Palladium, entsprechend 0,15 g PdCl₂, versetzt. In die erkaltende Lösung wurde Wasserstoff mit geringem Überdruck eingeleitet. Beim Eindampfen fielen Krystalle aus, die aus heissem Eisessig umkrystallisiert glänzende Prismen vom Smp. 245—246° gaben. Dieselben waren nach der Mischprobe identisch mit einem bei 245—246° schmelzenden Präparat von Bis-benzoylamino-äthan.

Die Hydrierung gelang auch sehr gut mit Nickel-Katalysator¹⁾. 4 g Bis-benzoylamino-äthylen wurden in 300 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser warm gelöst und nach Erkalten mit 15 g Nickel-Katalysator versetzt. Beim Einleiten von Wasserstoff unter schwachem Überdruck war in etwa einer Stunde die berechnete Menge aufgenommen. Zugleich schied sich neben dem dunklen Katalysator das farblose Reaktionsprodukt aus. Durch Auskochen des abfiltrierten Niederschlags mit Alkohol und Eisessig wurden einschliesslich der ursprünglichen Reaktionslösung 3,6 g = 90% Bis-benzoylamino-äthan gewonnen. Der kleine Rest war offenbar im Katalysator zurückgeblieben. Smp. nach Umkrystallisieren aus Eisessig 244°, Mischprobe 245°.

Das Vergleichspräparat war etwas abweichend von der Vorschrift von A. W. v. Hofmann²⁾ so gewonnen, dass 90 cm³ 10-proz. wässrige Äthylendiamin-lösung unter Eiskühlung mit 50 cm³ Benzoylchlorid und 150 cm³ 10-proz. Natronlauge in einer halben Stunde benzoiliert wurden. Nach dreistündigem Stehen wurde die Krystallmasse abgesaugt, mit Alkohol verrieben und aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

Dibromid des Bis-benzoylamino-äthylens (Formel III).

a) Bromierung in Chloroform. 1,3 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Bis-benzoylamino-äthylen (α -Form) werden fein gepulvert und durch Kochen am Rückflusskühler in 180 cm³ alkohol-freiem Chloroform gelöst. Man lässt auf 18° abkühlen und gibt bei gutem Licht 0,8 g ($\frac{1}{100}$ Atom) Brom in wenig Chloroform gelöst hinzu. Unter momentaner Entfärbung fällt ein weisser gelatinöser Niederschlag aus, während die Temperatur nur wenig steigt. Man lässt einige Stunden stehen, wobei sich der äusserst feine Niederschlag nur wenig setzt, und filtriert dann auf einem dichten

¹⁾ Von Fr. Dr. M. Schaerer nach dem Verfahren von Prof. H. Rupe dargestellt.

²⁾ B. 5, 246 (1871).

Filter an der Pumpe ab. Man wäscht mit Chloroform und dann mit wasserfreiem Äther gut aus und saugt möglichst trocken. Infolge der feinen Zerteilung hält der Niederschlag die Lösungsmittel hartnäckig zurück; er wird deshalb auf einen sauberen Tonteller gebracht, zerrieben und im Vakuum-exsikkator über Calciumchlorid und Paraffin zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 1,9 g (Theorie 2,1 g). Diese Methode ist nur für Analysenpräparate empfehlenswert.

Farbloses Pulver, das bei etwa 148° sintert, sich langsam dunkel färbt und bei etwa 177° zersetzt. Bei monatelangem Aufbewahren färben sich die Präparate braun.

0,2381 g Subst.	gaben	13,4 cm ³ N ₂	(13°, 748 mm)
0,2043 g Subst.	gaben	0,1808 g AgBr	
0,1682 g Subst.	gaben	0,1494 g AgBr	
C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Br ₂	Ber.	N 6,57	Br 37,52%
	Gef.	„ 6,51	„ 37,66; 37,80%

b) Bromierung in Tetrachlor-äthan, für präparative Zwecke empfehlenswert. 26,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Bis-benzoylamino-äthylen (α - oder β -Form) werden möglichst fein pulverisiert, in 150 cm³ wasserfreiem Tetrachloräthan suspendiert und mit Eis gekühlt. Gute Zerkleinerung ist namentlich bei Verwendung der α -Form wesentlich, da grössere Krystallsplitter von Brom nur schwer angegriffen werden. Bei 5° gibt man aus einem Tropftrichter 16 g Brom mit Tetrachloräthan verdünnt in Portionen bei gutem Licht zu, und schwenkt nach jedem Zusatz gut um, bis die Farbe verschwunden ist. Auch soll die Temperatur nicht über 25° steigen. Das Brom wird glatt absorbiert, und nur am Ende ist ein wenig Bromwasserstoff wahrzunehmen. Bei diffusem Tageslicht verläuft die Reaktion langsamer, und das Produkt bleibt etwas gelblich, doch ist auch hier die Ausbeute fast quantitativ. Nach Stehen über Nacht wird der dicke Brei mit wasserfreiem Äther verdünnt, abgesaugt und mit Äther gewaschen, doch gelingt es auf diese Weise nicht, das Produkt von Tetrachloräthan zu befreien. Es wird daher nochmals in 150 cm³ wasserfreiem Äther zerteilt; nach dreistündigem Stehen ist es gut filtrierbar. Zum Schluss wird es verrieben und im Exsikkator über Calciumchlorid und Paraffin getrocknet. Ausbeute 40 g farblose Substanz = 94% der Theorie¹⁾.

c) Bromierung ohne Lösungsmittel. Im Anfang der Arbeit wurden die ersten Präparate durch Eintragen von Bis-benzoylamino-äthylen in überschüssiges Brom erhalten. Es erfolgte jedesmal Zischen und geringe Steigerung der Temperatur. Der Bromüberschuss wurde im Exsikkator über wässriger Natronlauge rasch abgesaugt. Die zurückbleibende, noch rot gefärbte Masse liess sich als Rohprodukt in Chloroform oder Benzol lösen und durch Wieder-eindunsten als festes gelbes Produkt erhalten, das 42,8% Brom und 6,4% Stickstoff (Ber. 37,5 bzw. 6,6%) enthielt, also noch unrein war und nur für die Umsetzungen mit Alkohol verwendet wurde.

¹⁾ Bei einem Versuch, die Substanz aus kochendem wasserfreiem Aceton umzukristallisieren, lösten sich in 50 cm³ nur 0,2 gr. Erst beim Eindunsten kamen einige verschmierte Kryställchen heraus; diese Behandlung kann also nicht zur Reinigung dienen.

Di-äthyläther des Bis-benzoylamino-glykols (Formel IV).

Zur Darstellung wurde ein durch Eintragen von 5 g Bis-benzoylamino-äthylen in Brom erhaltenes Dibromid verwendet. Nach Wegsaugen des Bromüberschusses wurde der Rückstand mit 100 cm³ Äthylalkohol verrieben, wobei sich alles löste. Beim Eindunsten fielen zunächst glänzende Nadelbüschel aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 190—191° unter Zersetzung schmolzen. Sie sind auch in heissem Benzol oder Toluol löslich.

3,548 mg Subst.	gaben 8,770 mg CO ₂ und 2,06 mg H ₂ O	
20,935 mg Subst.	gaben 51,805 mg CO ₂ und 13,48 mg H ₂ O	
10,200 mg Subst.	gaben 0,772 cm ³ N ₂ (20°, 717 mm)	
C ₂₀ H ₂₄ O ₄ N ₂	Ber. C 67,38	H 6,78 N 7,91%
	Gef. „ 67,41 67,49	„ 6,49; 7,20 „ 8,12%

Beim vollständigen Eindunsten der alkoholischen Lösung schied sich die Hauptmenge der Substanz ab. Sie wurde aus viel Toluol in verfilzten Nadelchen erhalten, die nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 219° unter Zersetzung schmolzen. Sie sind bromfrei und gut löslich in heissem Äthylalkohol, schwerer in Toluol.

20,140 mg Subst.	gaben 49,658 mg CO ₂ und 12,78 mg H ₂ O	
0,1849 g Subst.	gaben 13,90 cm ³ N ₂ (30°, 745 mm)	
C ₂₀ H ₂₄ O ₄ N ₂	Ber. C 67,38	H 6,78 N 7,91%
	Gef. „ 67,30	„ 7,10 „ 7,95%

Aus dem Toluol wurde durch Abdestillieren noch eine kleine Menge der Substanz vom Smp. 190° erhalten.

Bei der Wiederholung mit reinem Dibromid verlief der Versuch insofern etwas anders, als sich 4 g beim Schütteln mit 40 cm³ kaltem Alkohol nicht lösten, sondern bald zu einem Brei des Reaktionsproduktes erstarrten.

Zu präparativen Zwecken löst man 4 g reines Dibromid in 80 cm³ heissem Alkohol, dann krystallisiert das Umsetzungsprodukt beim Erkalten gleich aus und zeigt nach nochmaligem Umkrystallisieren den Smp. 219°. Aus der Mutterlauge können neben Mischfraktionen kleine Mengen des bei 190° schmelzenden Isomeren gewonnen werden.

Di-isobutyl-äther des Bis-benzoylamino-glykols (Formel V).

5 g Bis-benzoylamino-äthylen wurden mit flüssigem Brom bromiert und das Rohprodukt mit 50 cm³ Isobutylalkohol verrieben. Nach wenigen Minuten begann der neue Körper auszukrystallisieren und wurde durch Eindunsten in einer Ausbeute von 8 g erhalten. Er wurde aus Toluol und dann aus Alkohol umkrystallisiert und in sehr kleinen filzigen seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 214—215° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz ist in heissem Toluol und Alkohol mässig löslich, in Aceton und Äther fast unlöslich.

3,508 mg Subst. gaben 8,980 mg CO₂ und 2,47 mg H₂O
 20,285 mg Subst. gaben 51,680 mg CO₂ und 14,725 mg H₂O
 0,1483 g Subst. gaben 9,10 cm³ N₂ (20°, 740 mm)
 3,486 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N₂ (11°, 726 mm)

C₂₄H₃₂O₄N₂ Ber. C 69,86 H 7,82 N 6,79%
 Gef. „ 69,81; 69,48 „ 7,87; 8,12 „ 6,81; 6,82%

Beim Einengen der Toluollösung wurde noch eine niedriger und unscharf schmelzende Substanz erhalten.

Äthylen-äther des Bis-benzoylamino-glykols. Bis-benzoylamino-dioxan
 (Formel VI).

Das rohe Dibromid aus 2,5 g Bis-benzoylamino-äthylen und flüssigem Brom wurde nach Wegsaugen des Bromüberschusses mit wenig Äthylen-glykol verrieben. Die zunächst flüssige Masse wurde bald glasig und im Vakuumexsikkator nach einiger Zeit krystallinisch-fest. Die Substanz wurde zunächst mit Chloroform verrieben und abgesaugt, dann aus Aceton umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 247—248° (Zersetzung). Die Substanz ist in warmem Aceton und Alkohol mässig löslich, in Äther, Chloroform, Toluol und Benzin schwer löslich.

20,580 mg Subst. gaben 49,920 mg CO₂ und 10,315 mg H₂O
 4,138 mg Subst. gaben 10,035 mg CO₂ und 2,06 mg H₂O
 3,745 mg Subst. gaben 0,284 cm³ N₂ (12°, 725 mm)

C₁₈H₁₈O₄N₂ Ber. C 66,28 H 5,56 N 8,59%
 Gef. „ 66,17; 66,14 „ 5,61; 5,57 „ 8,54%

Bis-benzoylamino-glykol (Formel VII).

10 g Bis-benzoylamino-äthylen-dibromid (durch Bromierung in Tetrachlor-äthan gewonnen) werden mit 50 cm³ Aceton und 5 cm³ Wasser übergossen und unter zeitweisem Verreiben oder Umschütteln stehen gelassen. Das Dibromid verschwindet allmählich, und es scheidet sich der neue Körper aus. Zur Beendigung der Reaktion kann man vorsichtig erwärmen oder besser drei Tage stehen lassen. Die Substanz wird abgesaugt und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Farblose dünne Lamellen, die bei 169—170° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind mässig löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol.

19,08 mg Subst. gaben 44,690 mg CO₂ und 10,025 mg H₂O
 20,195 mg Subst. gaben 47,525 mg CO₂ und 10,330 mg H₂O
 3,073 mg Subst. gaben 0,247 cm³ N₂ (11,5°, 726 mm)

C₁₆H₁₆O₄N₂ Ber. C 63,98 H 5,37 N 9,33%
 Gef. „ 63,98; 64,18 „ 5,87; 5,72 „ 9,09%

Die Substanz löst sich nicht in kaltem Methylalkohol oder wässriger verdünnter Natronlauge, wohl aber in methylalkoholischem Kali. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure wurde durch Eindunsten eine asbest-artig aussehende Krystallmasse erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 126° schmolz, mit Benzoesäure eine starke Depression gab und 69,4% C und 5,9% H enthielt. Sie ist noch näher zu untersuchen.

Diacetat des Bis-benzoylamino-glykols (Formel VIII).

2 g Bis-benzoylamino-glykol wurden mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure vorsichtig auf 70° erwärmt, wobei die Substanz unter geringer Gelbfärbung in Lösung ging. Beim Erkalten krystallisierte ein farbloser Körper aus, der nach dem Abfiltrieren mit wenig Essigsäure-anhydrid und dann mit wenig Äther gewaschen wurde; Ausbeute 1,5 g. Aus Alkohol umkrystallisiert (1 g: 120 cm³) zeigte er den Smp. 153—154°.

3,878 mg Subst. gaben 8,920 mg CO₂ und 1,96 mg H₂O

2,417 mg Subst. gaben 0,158 cm³ N₂ (11°, 729 mm)

C ₂₀ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. C 62,53	H 5,24	N 7,30%
	Gef. „ 62,75	„ 5,65	„ 7,43%

Umsetzung des Bis-benzoylamino-glykols mit Phenyl-isocyanat (Formel X).

0,5 g Bis-benzoylamino-glykol wurden mit 4 cm³ Phenyl-isocyanat im Reagensglas bis zum Sieden erhitzt. Nach zweimaligem Aufkochen war alles gelöst, und die Flüssigkeit war leicht braun gefärbt. Beim Abkühlen krystallisierten 0,6 g schöne farblose Nadeln. Nach dem Waschen mit Benzol wurden sie zweimal aus 60 cm³ Äthylalkohol umkrystallisiert und zeigten den Smp. 193—194°.

21,700 mg Subst. gaben 55,320 mg CO₂ und 10,140 mg H₂O

3,262 mg Subst. gaben 8,325 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O

2,632 mg Subst. gaben 0,253 cm³ N₂ (17°, 724 mm)

C ₃₀ H ₂₄ O ₅ N ₄	Ber. C 69,2	H 4,6	N 10,8%
	Gef. „ 69,53; 69,60	„ 5,22; 4,79	„ 10,57%

Die um eine Molekel Wasser reichere Verbindung würde 66,9% Kohlenstoff erfordern.

Bis-benzoylamino-α,β-di-anilido-äthan (Formel XI).

5,2 g Bis-benzoylamino-äthan werden in 50 cm³ Tetrachlor-äthan mit 3,2 g Brom nach Methode b bromiert. Dann gibt man zu der gut gekühlten Suspension des Dibromids in kleinen Portionen Anilin zu, bis ein Überschuss vorhanden ist; berechnet 3,8 g. Man rührt nach jedem Zusatz gut durch und lässt die Temperatur nicht über 40° steigen. Nach einigem Stehen wird der dicke, etwas schleimige Brei mit Äther verdünnt und das Reaktionsprodukt abgesaugt. Da es in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, wird es aus einer Mischung von drei Teilen Anilin und einem Teil Xylol umkrystallisiert. Nach Waschen mit Äther erhält man den Körper als farbloses mikrokristallinisches Pulver vom Smp. 211—212°. Eine Probe wurde nochmals aus viel Amylalkohol umkrystallisiert, wobei der Smp. konstant blieb.

4,038 mg Subst. gaben 11,180 mg CO₂ und 2,22 mg H₂O

2,739 mg Subst. gaben 0,307 cm³ N₂ (20,5°, 730 mm)

C ₂₈ H ₂₆ O ₂ N ₄	Ber. C 74,63	H 5,82	N 12,44%
	Gef. „ 74,68	„ 6,08	„ 12,25%

Pyridin-additionsprodukt des Bis-benzoylamino-äthylen-dibromids.

2 g analysenreines Bis-benzoylamino-äthylen-dibromid wurden mit 25 cm³ wasserfreiem Pyridin übergossen. Unter Selbsterwärmung löste sich fast alles bis auf einige zusammengeballte Teilchen. Die gelbe Flüssigkeit wurde von diesen abdekantiert. Beim Reiben mit einem Glasstab und Stehen in der Kälte krystallisierte ein farbloser Körper aus. Er wurde abgesaugt, mit wenig Pyridin und nachher mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Exsikkator unter häufigem Umschaukeln mit dem Spatel getrocknet; Ausbeute 1,5 g. Schmelzpunkt: bei 140° Gelbfärbung, bei 143—145° Schmelzen ohne sichtbare Zersetzung. Die Substanz ist in Wasser oder wässrigem Pyridin in der Kälte leicht löslich. Mit konz. Natronlauge übergossen zeigt sie den Geruch von Pyridin. Sie ist nach der Analyse ein Additionsprodukt mit drei Mol Pyridin.

0,2410 g Subst. gaben 21,5 cm³ N₂ (16°, 742 mm)

0,2400 g Subst. gaben 20,9 cm³ N₂ (13°, 743 mm)

0,1843 g Subst. gaben 0,1077 g AgBr

0,2040 g Subst. gaben 0,1193 g AgBr

$C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 + 3 C_5H_5N$	Ber. N 10,57	Br 24,11%
	Gef. „ 10,09; 10,01	„ 24,87; 24,89%

Das Pyridin-Filtrat gab mit viel wasserfreiem Äther eine ölige Fällung; sie wurde mit wenig Pyridin gekocht und mit Wasser gefällt, wobei das folgende Präparat (Smp. 184°) erhalten wurde.

1-Benzoyl-2-phenyl-glyoxalon-4. 184°-Körper (Formel XVIII¹⁾).

Die Ausarbeitung der zweckmässigsten Darstellungsbedingungen für diesen Körper erforderte sehr zahlreiche Versuche. Die früher von uns benutzte Methode ist in der Diss. *R. Ratti* (Basel 1924) beschrieben. Nachdem Dr. *J. Marszak* durch wesentliche Verbesserungen die Ausbeute mehr als verdoppeln konnte, hat sich folgendes Verfahren als das beste erwiesen.

5 g Bis-benzoylamino-äthylen-dibromid werden auf einmal in 20 cm³ heisses Pyridin eingetragen, das sich in einem genügend grossen (300—500 cm³) Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr befindet, sofort eine bis zwei Minuten auf freier Flamme gekocht und nach Zusatz von 50—55 cm³ heisser 10-proz. Natronlauge in eine Porzellanschale gegossen, worauf man noch 300 cm³ Wasser zugibt. Die alkalische Lösung wird mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt. Wenn der Pyridingeruch fast ganz verschwunden ist, wird heiss von einer Spur ungelöster Substanz abfiltriert, auf 0° abgekühlt und vorsichtig mit 10-proz. Schwefelsäure neutralisiert. Dabei fällt die Substanz in einer Ausbeute von 80—90% der Theorie fast rein aus und wird durch Umkrystalli-

¹⁾ Für diese Substanz und ihre weiterhin beschriebenen Derivate sind auch Formel XVII und deren Abkömmlinge möglich, aber weniger wahrscheinlich; vgl. theoretischen Teil.

sieren aus Alkohol — nach Bedarf unter Zusatz von Tierkohle — völlig gereinigt. Farblose, glänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Smp. 184°; sie sind halogenfrei.

3,679 mg Subst. gaben 9,805 mg CO₂ und 1,61 mg H₂O
 3,758 mg Subst. gaben 10,020 mg CO₂ und 1,56 mg H₂O
 3,498 mg Subst. gaben 9,340 mg CO₂ und 1,50 mg H₂O
 2,551 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N₂ (21°, 730 mm)
 0,2522 g Subst. gaben 23,6 cm³ N₂ (17°, 748 mm)

C₁₆H₁₂O₂N₂ Ber. C 72,76 H 4,58 N 10,61%
 Gef. „ 72,71; 72,74; 72,84 „ 4,89; 4,64; 4,79 „ 10,58; 10,63%

0,0198 g Subst. gaben in 0,2482 g Kampfer 12,5° Depression

0,0242 g Subst. gaben in 0,2303 g Kampfer 16° Depression

C₁₆H₁₂O₂N₂ Ber. Mol.-gew. 264, Gef. Mol.-gew. 255, 262.

Die Substanz ist in der Kälte leicht löslich in Pyridin, wässriger Natronlauge, Sodalösung und alkoholischem Kaliumhydroxyd; sie ist ferner leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton, mittelmässig bis schwer löslich in warmem Benzol, Chloroform und Äther.

Prüfung auf ungesättigten Charakter: Permanganat (ohne Soda) in Aceton zeigt anfangs sekundenlang keine Änderung, nach zwei Minuten wird es entfärbt. Permanganat-Soda wird durch die alkoholische Lösung sofort entfärbt. In Gegenwart von Magnesiumsulfatlösung (zur Erhaltung der neutralen Reaktion) wird Permanganat in Aceton erst in einigen Minuten entfärbt.

Zwecks genauerer Prüfung wurden folgende Körper verglichen: 1) 184°-Körper, 2) Bis-benzoylamino-äthylen, 3) Diäthyl-äther des Bis-benzoylamino-glykols, 4) Diisobutyl-äther desselben, 5) Blindversuch. Je 0,04 g Substanz wurden in 5 cm³ reinstem Aceton gelöst und je zwei Tropfen 10-proz. Sodalösung zugefügt. Es lösten sich alle ausser Nr. 4. Dann wurden 10 Tropfen einer kalt-gesättigten acetonischen Permanganatlösung zugegeben, wobei sich 1 und 2 rasch entfärbten. Nach Zugabe von weiteren drei Tropfen Sodalösung und 15 Tropfen Permanganat entfärbten sich 1 und 2 wieder prompt und zwar 1 schneller als 2. Weitere genaue Vergleiche sind in der Diss. R. Ratti (Basel 1924) S. 34–35 bezüglich des Verhaltens in alkalischer, neutraler und saurer Lösung angegeben.

Eine Titration des 184°-Körpers mit Permanganat-Soda bei Zimmer-temperatur bis zur bleibenden Färbung ergab einen Verbrauch von zwei Atomen Sauerstoff pro Mol., doch wurden im kleinen Versuch neben Benzoesäure bisher nur amorphe oder klebrige Stoffe isoliert.

Pikrat: 0,5 g 184°-Körper wurden in 6 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit 0,5 g Pikrinsäure in 5 cm³ heissem Alkohol versetzt. Nach wenigen Sekunden fiel das Monopikrat in schönen gelben Krystallen aus, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Ausbeute 0,7 g; Smp. 182–183°.

3,795 mg Subst. gaben 7,475 mg CO₂ und 1,030 mg H₂O

3,840 mg Subst. gaben 0,4938 cm³ N₂ (24°, 717 mm)

C₂₂H₁₅O₉N₅ Ber. C 53,57 H 3,06 N 14,19%

Gef. „ 53,74 „ 3,04 „ 14,07%

Salzbildung:

Der 184°-Körper ist in Natronlauge löslich, z. B. 1,5 g in 12 cm³ 8-proz. Natronlauge unter gelindem Erwärmen, und wird durch Säuren unverändert ausgefällt. Die Herstellung des festen Natriumsalzes ist weiter unten beim Benzyl-derivat beschrieben.

Es wurde auch versucht, durch direkte Fällung zu einem Kaliumsalz zu kommen: 1 g 184°-Körper wurde in 15 cm³ methylalkoholischem Kaliumhydroxyd, das 0,5 g KOH enthielt, gelöst. Durch Fällen mit viel wasserfreiem Äther wurde ein gallertartig aussehendes Produkt erhalten, das sich aber gut abfiltrieren liess und auf Ton getrocknet 0,1 g eines gelben amorphen Körpers gab. Der Gehalt an Kalium (19,3%) stimmt auf keine Formel. Ein Blindversuch gibt unter gleichen Bedingungen mit Äther nur eine leichte Trübung.

Über Versuche mit Piperidin, Triäthylamin und Ammoniak vgl. den theoretischen Teil.

Doppelverbindung mit Silbernitrat.

0,65 g 184°-Körper wurden in 15 cm³ Aceton gelöst und mit 4 cm³ Wasser verdünnt. Hierauf wurde eine Lösung von 0,6 g Silbernitrat in 4 cm³ Aceton und 1 cm³ Wasser zugegeben. Nach kurzem Stehen krystallisierten kleine gelblich gefärbte Nadeln aus, die nach einer halben Stunde abgesaugt und mit Aceton-Wasser (3:1) gewaschen wurden. Dann wurde im Vakuum über Calciumchlorid zur Konstanz getrocknet. 0,7 g. Bei 140° zeigt die Substanz Bräunung, bei 167° starke Sinterung, bei 171° Zersetzung.

Die Krystalle zeigten beim Übergiessen mit angewärmter Diphenylamin-Schwefelsäure starke Blaufärbung, wodurch Nitratgruppen nachgewiesen wurden.

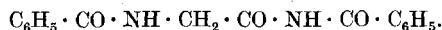
0,2098 g Subst. gaben	18,4 cm ³ N ₂ (13°, 735 mm)
0,1956 g Subst. gaben	0,0303 g Ag
0,2138 g Subst. gaben	0,0329 g Ag
2 C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ + AgNO ₃	Ber. N 10,03 Ag 15,45%
	Gef. „ 9,97 „ 15,49; 15,38%

Jodmethylat. (Formel XXIV.)

0,5 g 184°-Körper wurden mit 2 g Methyljodid im Einschmelzrohr während drei Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten war das Methyljodid mit schönen Nadeln durchsetzt, die nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther 0,8 g wogen. Sie wurden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine gelblich gefärbte Nadeln, die bei 194° unter Zersetzung schmolzen.

0,1936 g Subst. gaben	0,1087 g AgJ
C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ + JCH ₃	Ber. J 31,25 Gef. 30,35%

Hippuryl-benzamid.



2 g 184°-Körper wurden fein pulverisiert in 20 cm³ reine konz. Schwefelsäure eingetragen und verrieben, bis alles gelöst war. Die Lösung wurde 72 Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Es schied sich ein farbloses Produkt A in Flocken ab, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet 1,2 g wog. Die schwefelsaure Lösung gab beim Eindunsten Krystalle B.

Die Substanz A zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den unscharfen Smp. 180—184°. Da Vorversuche ergeben hatten, dass der Smp. durch weiteres Umkrystallisieren nicht verbessert wird, wurde die Substanz nochmals in 3 cm³ Schwefelsäure gelöst und nach 24 Stunden auf Eis gegossen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Produkt nun den Smp. 185—186°. Die Mischprobe mit 184°-Körper, Hippursäure und Hippursäure-amid, die alle ähnliche Schmelzpunkte aufweisen, gab starke Depressionen. Die Analyse ergab vielmehr, dass Hippuryl-benzamid vorliegt.

3,861 mg Subst. gaben	9,660 mg CO ₂	und	1,82 mg H ₂ O
2,451 mg Subst. gaben	0,210 cm ³ N ₂	(12°, 732 mm)	
C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 68,10	H 5,0	N 9,93%
	Gef. „ 68,25	„ 5,27	„ 9,75%

Die Substanz ist in verdünnter Natronlauge löslich und durch Säuren wieder unverändert fällbar.

Der Smp. 185° ist etwas höher als der in der Literatur angegebene. Nach *Titherley*¹⁾ schmilzt nämlich das aus Benzamid-natrium und Hippursäure-ester dargestellte Hippuryl-benzamid bei 179°. Deshalb wurde der Körper auch nach dieser Methode dargestellt. Die Ausbeuten waren gering, obwohl die Schmelze sehr vorsichtig vorgenommen wurde. Es wurde in der Hauptsache Hippursäure neben unverändertem Ester erhalten; auch *Titherley* weist schon auf die Schwierigkeiten der Reaktion hin. Das so erhaltene Hippuryl-benzamid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184—185°, also nur einen Grad tiefer als unser Produkt. Die beiden Präparate gaben bei der Mischprobe keine Depression. Zur Sicherheit wurde das nach *Titherley* dargestellte Produkt ebenfalls analysiert.

3,045 mg Subst. gaben	7,610 mg CO ₂	und	1,51 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 68,10	H 5,0%	
	Gef. „ 68,18	„ 5,54%	

Die durch Eindunsten der ursprünglichen schwefelsauren Reaktionslösung erhaltenen Krystalle B wurden in heissem Wasser gelöst. Beim Eindunsten schieden sich zwei Körper ab: 1) grössere Krystalle, bestehend aus derben Säulen, die mit der Pinzette herausgelesen wurden und den Smp. 186° zeigten. Sie erwiesen sich durch die Mischprobe als Hippursäure. 2) Kleine Schüppchen vom Smp. 118°, die durch die Mischprobe als Benzoessäure erkannt wurden.

In einem andern Versuch wurden 1 g 184°-Körper mit 50 cm³ 15-proz. Salzsäure eine Stunde bis zur Lösung gekocht. Die Lösung wurde eingedunstet und die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser verrieben, wobei sich ein kleiner Teil löste; die Lösung enthielt Ammonium-chlorid neben wenig organischer Substanz. Der ungelöste Teil, 0,95 g, wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich zwei Körper ab: 1) am Boden kleine Kryställchen, die

¹⁾ Soc. 81, 1532 (1902).

sublimierbar waren und aus Benzoesäure bestanden, 2) darüber durch das ganze Gefäss ziehend grosse spießige Krystalle vom Smp. 186°, die durch die Mischprobe als Hippusäure erkannt wurden.

Brom-substitutions-produkt des 184°-Körpers. 1-Benzoyl-2-phenyl-5-brom-glyoxalon-4 (Formel XXIII).

1,3 g 184°-Körper wurden in 75 cm³ heissem alkoholfreiem Chloroform gelöst, auf 15° erkalten gelassen und 0,8 g Brom in 4 cm³ Chloroform zuge tropft. Jeder Tropfen rief eine helle Fällung hervor, die sich beim Umschwenken wieder löste. Die Flüssigkeit wurde dabei allmählich hellbraun, ohne dass Geruch nach freiem Brom auftrat. Nach vierstündigem Stehen wurde das Chloroform an der Pumpe in einem Bad von Zimmertemperatur grösstenteils abdestilliert. Bei zweitem Wegnehmen des Bades bewirkte die starke Abkühlung keine Krystallisation, sondern es schied sich ein gelbes zähes Öl an den Wänden ab. Eine mit abs. Äther versetzte Probe schied eine gelbliche butterartige Masse aus. Daher wurde die Hauptmenge mit 5 cm³ absolutem Alkohol versetzt, wobei die Temperatur ohne Fällung auf 30° stieg¹⁾. Es wurden weitere 20 cm³ abs. Alkohol zugesetzt und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Eindampfen zeigte sich Geruch nach Benzoesäure-ester, der auf eine wenigstens teilweise Abspaltung von Benzoyl hinweist. Es krystallisierte ein farbloses Produkt, welches mit Alkohol verrieben und auf Ton gebracht wurde, 0,5 g. Aus wenig Alkohol unter Wasser-zusatz umkrystallisiert zeigte es den Smp. 163—164° (Zersetzung).

24,400 mg Subst. gaben 43,805 mg CO₂ und 7,025 mg H₂O

5,920 mg Subst. gaben 0,456 cm³ N₂ (20°, 710 mm)

21,000 mg Subst. gaben 11,790 mg AgBr

0,1476 g Subst. gaben 0,0818 g AgBr

C₁₆H₁₃O₂N₂Br Ber. C 55,66 H 3,79 N 8,12 Br 23,16%

Gef. „ 55,84 „ 3,67 „ 8,38 „ 23,38; 23,58%

Benzyl-derivat des 184°-Körpers. 1-Benzoyl-2-phenyl-5-benzyl-glyoxalon-4 (Formel XXVI).

1 g Natrium (etwas über $\frac{4}{100}$ Atome) werden in 18 cm³ absolutem Alkohol gelöst und 10,6 g ($\frac{4}{100}$ Mol) 184°-Körper hinzugegeben. Der Alkohol wird im angewärmten Paraffinbad bei anfangs schwachem Vakuum unter Einschaltung eines Calciumchloridrohres abdestilliert und später bei vollem Vakuum noch $\frac{3}{4}$ Stunden auf 110—120° Badtemperatur erwärmt. Dabei geht die gelbe Lösung in ein dickes Öl über, welches sich aufbläht und dann plötzlich zu einer einheitlich aussehenden gelben Krystallmasse erstarrt. (Dieselbe ist hygrosko-

¹⁾ Diese Erwärmung weist auf eine chemische Reaktion eines primären Produktes (Dibrom-additionsprodukt?) mit dem Alkohol hin und machte uns anfangs eine Analogie mit den Reaktionen des Dibromids des Äthylenkörpers wahrscheinlich. Erst die Analyse des Endprodukts gab das klare Bild einer Substitution.

pisch und gibt mit Wasser und Säure das Ausgangsmaterial quantitativ zurück. Auch bei längerem Erhitzen auf 120° findet keine Zersetzung statt.) Nach erfolgter Krystallisation wird die Masse, welche völlig trocken sein muss, mit einem Glasstab rasch pulverisiert, mit 60 cm³ absolutem Benzol und 8,8 g Benzylbromid (etwa $\frac{1}{4}$ Überschuss) versetzt und am Rückflusskühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr acht Stunden gekocht. (Bei Anwendung der äquivalenten Menge Benzyljodid genügen vier Stunden, mit Benzylchlorid verläuft die Reaktion weniger glatt.)

Nach beendigter Reaktion wird heiss vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und mit heissem Benzol ausgewaschen. Aus dem Benzol krystallisieren direkt 6,6 g Benzylderivat; durch Eindampfen des Waschbenzols und der Mutterlauge und Verreiben mit Petroläther wird noch 1 g erhalten. Ausbeute 53% der Theorie. Aus der Mutterlauge kann weiterhin das unten beschriebene Dibenzylderivat gewonnen werden.

Das Benzylderivat wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom Smp. 176—177° erhalten.

3,695 mg Subst. gaben 10,565 mg CO₂ und 1,685 mg H₂O

4,215 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (16°, 717 mm)

C₂₃H₁₈O₂N₂ Ber. C 78,00 H 5,12 N 7,92%

Gef. „ 78,00 „ 5,10 „ 8,18%

Bisweilen enthält das rohe Benzylderivat noch 184°-Körper beigemischt, der sich durch blosse Krystallisation nur mühsam entfernen lässt. Ist also der Schmelzpunkt wesentlich zu tief, so behandelt man die Substanz mit Natronlauge, worin sich der 184°-Körper löst.

4,5 g unreines Benzylderivat wurden mit 75 cm³ 5-proz. Natronlauge von 50° 5 Minuten geschüttelt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte bei vorsichtigem Ansäuern 1,5 g 184°-Körper. Eine Wiederholung des Vorgangs erwies sich als unnötig, da nur noch Spuren gelöst wurden.

Noch wirksamer ist die Behandlung, wenn man 2 g Rohprodukt in 10 cm³ heissem Alkohol löst und mit 100 cm³ 5-proz. wässriger Natronlauge das Benzylderivat ausfällt. Nach Abfiltrieren kann aus dem Filtrat der 184°-Körper durch Ansäuern gewonnen werden.

Das mit Alkali gereinigte Benzylderivat pflegt nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zu zeigen. Es ist in Natronlauge nur spurenweise löslich; 1,5 g reine Substanz gaben nach Erwärmen mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge auf 50°, Filtrieren und Ansäuern des Filtrats eine Fällung von weniger als 0,01 g, die als Benzylderivat identifiziert wurde.

Pikrat: 0,5 g wurden in 9 cm³ heissem Benzol gelöst, mit 0,8 g fein pulverisierter Pikrinsäure versetzt und bis zur Lösung gekocht. Nach längerem Stehen krystallisierten gelbe Drusen aus, die mit kaltem Benzol gewaschen wurden. Sie konnten nicht umkrystallisiert werden und zeigten deshalb einen unscharfen Smp. 128—135°. Nach der Analyse scheint ein Di-pikrat vorzuliegen. Ber. N. 13,80, Gef. 13,19%.

Dibenzyl-derivat.

Mit den Benzol- und Petroläther-mutterlauge von der Darstellung des Benzylderivates, die noch wesentliche Substanzmengen enthalten

mussten, wurde zuerst die Vakuum-destillation versucht, wobei nach den Lösungsmitteln noch etwas Benzylbromid überging. Doch erfolgte dann zwischen 200 und 250° Zersetzung.

Ein besseres Resultat ergab sich, als die Mutterlaugen mehrerer Versuche mit Wasserdampf destilliert wurden. Nach Abtreiben der flüchtigen Produkte blieben 20 g eines dicken gelben Öls im Kolben zurück, die nach Abgiessen des Wassers eine Viertelstunde mit Alkohol gekocht wurden. Beim Erkalten fielen 7 g schöne Krystalle aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 111—112° zeigten und nach der Analyse ein Dibenzyl-derivat des 184°-Körpers sind.

3,940 mg Subst. gaben 11,745 mg CO₂ und 1,950 mg H₂O

4,610 mg Subst. gaben 0,2847 cm³ N₂ (18°, 720 mm)

C ₃₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	Ber. C 81,05	H 5,44	N 6,31%
	Gef. „ 81,32	„ 5,54	„ 6,86%

Chlorhydrat des Benzyl-derivates (Formel XXVII).

2 g Benzylderivat wurden in 10 cm³ heissem Aceton gelöst und 5 cm³ konz. Salzsäure zugegeben. Nach etwa einer Minute weiteren Erwärmens setzte eine reichliche Krystallisation (Smp. 180—181°) ein, die aus dem Chlorwasserstoff-Additionsprodukt bestand.

Das Additionsprodukt wurde analysenrein erhalten, als in eine heisse Lösung von 2 g Benzylderivat in 10 cm³ reinem Aceton drei Minuten lang Chlorwasserstoffgas eingeleitet und die ausfallenden Krystalle mit chlorwasserstoffhaltigem Aceton nachgewaschen wurden. Nach dem Trocknen im Vakuum über Natronkalk war die Substanz völlig gewichtskonstant und wog 2,09 g. (Ber. 2,2 g; der Rest konnte durch Eindampfen der Mutterlauge zunächst harzig, durch Verreiben mit Aceton pulvrig gewonnen werden).

0,3518 g Substanz wurden in 60-proz. Alkohol unter Erwärmen gelöst, reagierten kongo-sauer und verbrauchten zur Neutralisation 9,03 cm³ 0,1-n. Barytlösung.

C ₂₃ H ₁₈ O ₂ N ₂ + HCl	Ber. HCl 9,33	Gef. 9,36%
---	---------------	------------

Beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wird das Benzylderivat zurückgewonnen.

Das Additionsprodukt unterscheidet sich vom Benzylderivat dadurch, dass es etwas höher, bei 180—181°, und zwar unter Zersetzung schmilzt. Über die Produkte der Hitze-Zersetzung, aus denen ein Isomeres des Benzylderivates gewonnen wurde, soll später berichtet werden.

Säurespaltung des Benzylderivates, N-Benzoyl-phenyl-alanin und salzsaures Phenyl-alanin.

Je 2 g Benzylderivat wurden mit 80 cm³ 15-proz. Salzsäure im Paraffinbad etwa sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis Lösung eingetreten war. Eventuell wurde von geringen ungelösten Anteilen abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen. Drei solche Versuche wurden gemeinsam aufgearbeitet.

Beim Erkalten fiel eine hauptsächlich aus Benzoesäure bestehende Krystallmasse aus, die abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde zur Befreiung von Benzoesäure wiederholt ausgeäthert und der Ätherrückstand mit der Benzoesäure-Fraktion vereinigt. So wurden 3,85 g Krystalle erhalten, welche mit 185 cm³ heissem Wasser, genügend zur Lösung der Benzoesäure, ausgezogen wurden. Es blieben 0,7 g ungelöst zurück, die in 10 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt wurden. Die heisse Lösung wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt; darauf krystallisierten farblose Blättchen, die in Alkali oder Ammoniak löslich und durch Säure wieder fällbar waren. Sie schmolzen bei 180,5—182° und wurden mit N-Benzoyl-phenyl-alanin (Smp. 182—183°) durch die Mischprobe identifiziert.

4,050 mg Subst. gaben 10,670 mg CO₂ und 2,100 mg H₂O
 3,885 mg Subst. gaben 0,2009 cm³ N₂ (20°, 702 mm)
 $C_{16}H_{15}O_3N$ Ber. C 71,4 H 5,6 N 5,2%
 Gef. „ 71,87 „ 5,8 „ 5,56%

Das ausgeätherte salzsaure Filtrat der ursprünglichen Reaktionsmasse wurde eingedampft und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Es wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei Ammoniumchlorid zurückblieb. Die alkoholischen Lösungen wurden zur Trockne gedampft und hinterliessen 2,7 g Substanz, die wiederholt aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Sie schmolz unscharf unter Zersetzung zwischen 240 und 255° und erwies sich durch die Analyse als das bekannte¹⁾ Halb-chlorhydrat des Phenylalanins.

4,380 mg Subst. gaben 9,455 mg CO₂ und 2,595 mg H₂O
 4,325 mg Subst. gaben 9,350 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O
 3,665 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N₂ (19°, 719 mm)
 19,240 mg Subst. gaben 7,985 mg AgCl
 $2 C_9H_{11}O_2N, HCl$ Ber. C 58,92 H 6,32 N 7,64 Cl 9,67%
 $(C_{18}H_{23}O_4N_2Cl)$ Gef. „ 58,89; 58,98 „ 6,63; 6,02 „ 7,33 „ 10,27%

Benzoylierung: 0,6 g dieser Substanz wurden in 5 cm³ kalter 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 10 Tropfen Benzoylchlorid geschüttelt. Erst beim Ansäuern fiel ein Niederschlag aus, der durch kurzes Erwärmen auf 50° besser filtrierbar wurde. Er wurde nach dem Erkalten abgesaugt und getrocknet, 0,8 g. Durch Schütteln mit Äther wurde er von einer Spur Benzoesäure befreit und gab dann nach Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol die farblosen Blättchen des N-Benzoyl-phenyl-alanins vom Smp. 181—182°.

4,295 mg Subst. gaben 11,180 mg CO₂ und 2,055 mg H₂O
 3,900 mg Subst. gaben 0,1862 cm³ N₂ (21°, 727 mm)
 $C_{16}H_{15}O_3N$ Ber. C 71,4 H 5,6 N 5,2%
 Gef. „ 71,01 „ 5,53 „ 5,30%

¹⁾ E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin, A. 307, 160 (1899).

p-Brombenzyl-derivat des 184°-Körpers. 1-Benzoyl-2-phenyl-5-brombenzyl-glyoxalon-4 (Formel XXVIII).

Die Darstellung erfolgte ähnlich wie beim Benzylderivat, ausgehend von 0,25 g Natrium, 4,5 cm³ absolutem Alkohol, 2,64 g 184°-Körper, 20 cm³ Benzol und 2,75 g *p*-Brombenzylbromid. Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und gab Nadelchen vom Smp. 212—213°.

4,125 mg Subst. gaben	9,630 mg CO ₂ und	1,455 mg H ₂ O
4,610 mg Subst. gaben	0,2891 cm ³ N ₂ (21°, 702 mm)	
19,820 mg Subst. gaben	8,615 mg AgBr	
C ₂₃ H ₁₇ O ₂ N ₂ Br	Ber. C 63,74	H 3,95 N 6,47 Br 18,45%
	Gef. „ 63,69	„ 3,95 „ 6,72 „ 18,50%

Auch die *Spaltung mit Salzsäure* erfolgte ähnlich wie sie beim Benzylderivat beschrieben wurde. Sie verläuft aber schwerer. Nach neunstündigem Kochen waren von 1 g Substanz noch 0,3 g ungelöst. Sie zeigten roh den Smp. 165—170° (Chlorwasserstoff-Additionsprodukt?) und gaben beim Umkrystallisieren aus Alkohol unverändertes Brombenzyl-Derivat vom Smp. 212° zurück.

Bei der Aufarbeitung der salzsauren Lösung wurde hier in der Benzoessäure-Fraktion keine andere Substanz gefunden. Die durch Ausäthern gereinigte wässrig-saure Lösung wurde zur Trockne eingedampft, durch Lösen in heissem Alkohol von Ammoniumchlorid befreit und der Alkohol-Rückstand (0,35 g) wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Er zeigte nach genügender Reinigung keine Chlorionen-Reaktion mehr, hatte den Zersetzungspunkt 245° (von 225° an Sintern) und bestand nach der Analyse aus *p*-Bromphenyl-alanin.

4,135 mg Subst. gaben	6,740 mg CO ₂ und	1,520 mg H ₂ O
4,870 mg Subst. gaben	0,2744 cm ³ N ₂ (21°, 703 mm)	
20,750 mg Subst. gaben	16,390 mg AgBr	
C ₉ H ₁₀ O ₂ NBr	Ber. C 44,26	H 4,10 N 5,73 Br 32,79%
	Gef. „ 44,47	„ 4,11 „ 6,19 „ 33,61%

Kupplung des 184°-Körpers.

2,64 g 184°-Körper wurden in 30 cm³ Pyridin gelöst. Unter Kühlung wurde $\frac{1}{100}$ Mol Diazo-sulfanilsäure-Suspension (Volum 30 cm³) auf einmal hinzugegeben. Ohne Stickstoff-Entwicklung färbte sich die Lösung orange und nach Zusatz von 7 cm³ 10-proz. Natronlauge dunkelrot. Sie wurde über Nacht im Eisschrank gelassen. In der Regel wurde nach nochmaligem Zusatz von 10 cm³ 10-proz. Natronlauge zunächst das Pyridin durch viermaliges Ausschütteln mit je 30 cm³ Äther entfernt. Bisweilen fiel hierbei ein orangefarbener Niederschlag aus.

Die Lösung oder Suspension wurde unter Rühren mit (etwa 5 cm³) 10-proz. Salzsäure tropfenweise versetzt, bis bei noch schwach alkalischer Reaktion die Krystallisation von orangen Nadelchen begann, die nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt wurden. Sie wurden in möglichst wenig 0,5-proz. Natronlauge warm gelöst und durch Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure (bis zur eben noch alkalischen Reaktion) wieder zur Krystallisation gebracht. Nach Auswaschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen gaben sie Zahlen, die nur annähernd auf ein Kupplungsprodukt C₂₂H₁₅O₅N₄SNa, 4 H₂O stimmten. (Ber. C 48,69 H 4,27 N 10,33 S 5,91 Na 3,36%; Gef. 49,35 3,86 11,09 5,18 3,58%.)

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes in wenig 0,5-proz. Natronlauge mit überschüssiger verd. Salzsäure, so fallen farblose kleine Nadelchen aus, die mit wenig Wasser gewaschen werden. Sie lassen sich in reinem Wasser lösen und mit wenig Säure wieder ausscheiden. Sie schmelzen bei etwa 130° unter Aufschäumen, werden dann wieder fest und zersetzen sich bei etwa 195°. Diese Substanz (freie Säure), der wir wegen ihrer Farblosigkeit die Hydrazoneformel XXII zuerteilen, gibt bessere Analysenzahlen.

4,115 mg Subst. gaben 7,965 mg CO₂ und 1,665 mg H₂O

4,230 mg Subst. gaben 0,4312 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₂₂H₁₆O₅N₄S, 3 H₂O Ber. C 52,57 H 4,41 N 11,15%

Gef. „ 52,81 „ 4,53 „ 11,32%

Die Substanz enthält Schwefel. Das Krystallwasser konnte wegen der Zersetzlichkeit nicht bestimmt werden, daher soll die Kupplung mit sulfo-freien Diazo-Komponenten wiederholt werden.

Hippursäure-benzylester.

Der Ester ist von *Del Zanna* und *I. Guareschi*¹⁾ mittels Benzylbromid erhalten worden; Smp. 85,5—86°.

Wir versetzten 7 g Hippursäure-chlorid mit 4,2 g Benzylalkohol und rührten mit dem Thermometer, wobei die Temperatur von selbst auf 50° stieg. Die Masse wurde weitere 10 Minuten auf dem Wasserbad und dann über einer kleinen Flamme unter Rühren kurz auf 130° erwärmt, wobei eine klare braune Schmelze entstand, die nach dem Erkalten mit 10 cm³ Aceton verrührt wurde. Über Nacht erstarrte alles zu einem Krystallbrei, der nach dem Trocknen auf Ton 7 g wog. Nach dem Umfällen aus Äther mit Petroläther lag der Smp. bei 91—92°.

Spaltungsversuche mit Salzsäure, die zur Darstellung von Glykokollbenzylester-chlorhydrat unternommen wurden, ergaben als Hauptreaktion eine Verseifung der Estergruppe, d. h. Bildung von Hippursäure und Benzylchlorid. Die Darstellung des Glykokoll-esters gelang nach vielen Versuchen auf folgendem Wege.

Glykokoll-benzylester-chlorhydrat.

Die Substanz wurde kürzlich von *E. Abderhalden* und *S. Suzuki*²⁾ durch Übergießen von Glykokoll mit Benzylalkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff und Erwärmen erhalten.

Wir übergossen das aus 10 g mit Alkohol umgefälltem Glykokoll nach *E. Fischer*³⁾ dargestellte salzsaure Glycylchlorid HCl, NH₂·CH₂·COCl im Becherglas mit 13,1 g Benzylalkohol und rührten mit dem Thermometer, worauf bald unter Chlorwasserstoff-Entwicklung eine lebhafte Reaktion einsetzte. Dieselbe wurde durch vorübergehendes Einstellen in Eiswasser gemässigt. Dann wurde auf dem Wasserbad unter Rühren vorsichtig auf 90° erwärmt, wobei weitere Chlorwasserstoffentwicklung stattfand. Beim Erkalten und Reiben erstarrte alles zu einer festen Krystallmasse, die durch Verreiben und Waschen mit Aceton rein weiss wurde. Ausbeute 12 g.

19,579 mg Subst. gaben 14,145 mg AgCl

C₉H₁₂O₂NCl Ber. Cl 17,59 Gef. 17,47%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ G. 11, 256 (1881); B. 14, 2242 (1881).

²⁾ Z. physiol. Ch. 176, 101 (1928). ³⁾ B. 38, 2915 (1905).

Über die Gewinnung von Imidazol-Lösungen und Imidazol-Spaltungsprodukten.

(II. Mitteilung über Imidazol-Spaltungsprodukte)

von Paul Ruggli und Ernst Henzi.

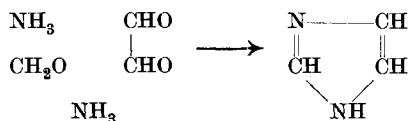
(28. II. 29.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ beschäftigten wir uns mit der Untersuchung des Bis-benzoylamino-äthylens $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH=CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, welches nach *Bamberger* und *Berlé*²⁾ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf Imidazol infolge einer Aufspaltung des Ringes gewonnen wird.

Im weiteren Verlauf der Arbeit brauchten wir grössere Mengen Imidazol, das einigermassen kostbar ist. Wir sahen uns daher veranlasst, nach einer Darstellungsmethode Ausschau zu halten, welche entweder Imidazol selbst oder wenigstens seine Spaltungsprodukte bequemer als nach der bisherigen Methode darzustellen gestattet.

Das Imidazol (Glyoxalin) ist bekanntlich 1858 von *H. Debus*³⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf sirupdicke Lösungen von Glyoxal entdeckt worden; das erforderliche Glyoxal wurde damals durch Oxydation von Alkohol mit Salpetersäure dargestellt. *Wyss*⁴⁾ und *Ljubavin*⁵⁾ haben das Glyoxalin näher charakterisiert. *Ljubavin* oxydierte an Stelle des Alkohols Acetaldehyd und erhielt so rohe Glyoxal-Lösungen, die er direkt auf Imidazol verarbeitete. Er erhielt 2,75% Imidazol-Ausbeute bezogen auf Acetaldehyd, und bei Anwendung von Alkohol als Ausgangsmaterial nur 1,11%. Er⁶⁾ sowie *Radziszewski*⁷⁾ erkannten die Rolle, welche der durch Spaltung von Glyoxal entstandene Formaldehyd bei der Kondensation spielt, und letzterer stellte die Formel auf, welche als ein Tautomeres der heute gültigen Formel betrachtet werden kann, also schon annähernd richtig war.

Eine bedeutende Verbesserung konnten daraufhin *Behrend* und *Schmitz*⁸⁾ durch Zusatz von Formaldehyd erzielen, wodurch sie doppelt so grosse Ausbeuten erhielten als ohne Formaldehyd.



Eine absolute Angabe der Ausbeute bezogen auf Glyoxal findet sich nicht in der Literatur, weil praktisch fast immer rohe Glyoxal-Lösungen mit nicht genau bekanntem Gehalt verwendet wurden.

¹⁾ Vergl. *Helv.* **12**, 332 (1929).

²⁾ *A.* **273**, 342, 351 (1893).

³⁾ *A.* **107**, 204 (1858).

⁴⁾ *B.* **9**, 1543 (1876); **10**, 1365 (1877).

⁵⁾ *B.* **10**, 1366 (1877); **15**, 1448, 3088 (1882).

⁶⁾ *B.* **15**, 1448 (1882).

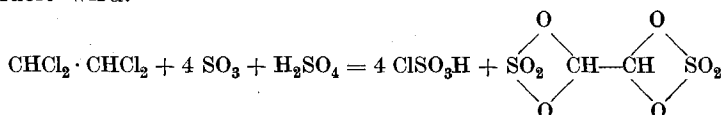
⁷⁾ *B.* **15**, 2706 (1882).

⁸⁾ *A.* **277**, 337 (1893).

Eine gute Abänderung des Verfahrens fand 1891 *Maquenme*¹⁾, welcher den folgenden Reaktionsweg einschlug: Weinsäure → Dinitro-weinsäure → Dioxy-weinsäure; aus dieser entsteht mit Ammoniak und Formaldehyd Imidazol-dicarbonensäure, welche bei der Trokken-Destillation unter Abgabe von Kohlendioxyd in Imidazol übergeht.

Die neuesten ausführlichen Angaben über diese Darstellung sind von *Fargher* und *Pyman*²⁾ gegeben worden. In der letzten Reaktionsphase muss man die Dicarbonensäure in kleinen Portionen von 4 g aus einer Retorte trocken destillieren; die Ausbeute ist allerdings gut und das Verfahren zur Darstellung von Imidazol empfehlenswert.

Bei unseren Versuchen legten wir weniger Wert auf gute Ausbeute als vielmehr auf möglichste Einfachheit des experimentellen Verfahrens. Im Jahre 1922 erschien ein Patent der Firma *Weiler-ter Meer*³⁾, nach welchem Acetylen-tetrachlorid durch Einwirkung von Oleum in Gegenwart von Quecksilbersulfat in Glyoxalsulfat⁴⁾ und Chlorsulfonsäure verwandelt wird.



Da uns ein technisches Präparat nicht zur Verfügung stand, haben wir die Reaktion nach den Angaben des Patentes ausgeführt und konnten pro Tag 1 kg Acetylen-tetrachlorid in zwei bis drei Ansätzen bequem verarbeiten, wobei wir 415 g krystallisiertes Glyoxalsulfat erhielten.

Aus dem Sulfat kann man nach den Angaben des Patentes durch Lösen in warmem Wasser und Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt Lösungen von freiem Glyoxal erhalten, die durch rasches Eindampfen im Vakuum konzentriert werden können. Wir haben zuerst verschiedene Varianten dieser Fällungsmethode versucht, doch wurden die Lösungen dann für die folgende Kondensation mit Ammoniak und Formaldehyd zu verdünnt, weil das Glyoxalsulfat in Wasser recht schwer löslich ist. Da es uns aber im vorliegenden Fall vor allem auf ein einfaches Verfahren ankam, haben wir nach zahlreichen Versuchen die besten Resultate dadurch erzielt, dass wir das feste Glyoxalsulfat direkt mit Wasser, Formaldehyd und Ammoniak unter Kühlung versetzten und dann kurz erwärmten, wodurch wir zu Imidazol enthaltenden Lösungen gelangten.

Diese Lösungen haben wir zur Darstellung von Bis-benzoyl-amino-äthylen alkalisch benzoiliert, nachdem wir vorher durch Erwärmen mit Natronlauge das überschüssige Ammoniak abgetrieben hatten. Aus je 22 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Glyoxalsulfat erhielten wir 10 bis 13 g (einmal umkrystallisierte) α -Form des Bis-benzoylamino-äthylens. Da man aus 5 g reinem Imidazol praktisch 17 g Bis-benzoylamino-äthylen gewinnen kann (Theorie 19, 5), so lässt die Bildung von 10 bis 13 g Bis-benzoyl-

¹⁾ C. r. **111**, 113; Ann. chim. [6] **24**, 528 (1891).

²⁾ Soc. **115**, 227, 228 (1919).

³⁾ D. R. P. 362743, Frdl. **14**, 224.

⁴⁾ Nach Patenten von *A. Wohl* und *K. Bräunig* kann Glyoxal auch aus Acetylen und Ozon gewonnen werden. D.R.P. 324202 und 373975, Frdl. **14**, 292.

amino-äthylen auf Anwesenheit von 3 bis 4 g Imidazol schliessen, was einer Ausbeute von rund 50% bei der Kondensation entspricht. Man kann selbstverständlich zehn und mehr Kondensationsversuche nebeneinander ansetzen; das Abtreiben des Ammoniaks mit Natronlauge wird dann in grösseren Portionen vorgenommen.

Wir haben auch Imidazol selbst aus solchen Kondensationsversuchen isoliert, doch verliefen diese Versuche vorläufig wenig befriedigend und müssen noch weiter verfolgt werden. Wir möchten das Verfahren daher vorläufig nur zur Darstellung von Spaltungsprodukten empfehlen, soweit sie in wässriger Lösung dargestellt werden können.

Experimenteller Teil.

*Glyoxalsulfat*¹⁾.

300 g Acetylen-tetrachlorid wurden in einem grossen weithalsigen, nicht zu dünnwandigen Glaskolben im Paraffinbad (wegen Bruchgefahr) auf 50–60° erwärmt, 6 g Quecksilbersulfat zugegeben und 720 g 65-proz. Oleum unter mechanischem Rühren innerhalb 1½ Stunden zugegeben, wobei durch zeitweises Herausnehmen aus dem Bad dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, da sonst Überschäumen eintritt. Nach beendigter Zugabe rührt man noch weitere 1½ Stunden, lässt erkalten und saugt die ausgeschiedenen Krystalle durch eine Glassinter-Nutsche ab. Nach Waschen mit gekühlter konz. Schwefelsäure und Eiswasser erhält man 125 g Ausbeute oder 32% der Theorie.

Es wurden Ansätze bis zu 500 g Acetylen-tetrachlorid verarbeitet. Aus den Chlorsulfonsäure-Mutterlaugen konnten durch Auftropfen auf Eis wesentliche Mengen Acetylen-tetrachlorid zurückgewonnen werden.

Bis-benzoylamino-äthylen.

22 g Glyoxalsulfat ($\frac{1}{10}$ Mol) werden mit 100 cm³ Wasser übergossen, 16 g 28-proz. Formaldehyd-lösung und dann unter Kühlung innerhalb von zwei Minuten 60 cm³ konz. Ammoniak verdünnt mit 100 cm³ Wasser in Portionen zugegeben, sodass die Temperatur nicht über 55° steigt. Die klare farblose Flüssigkeit wird noch 30 Minuten auf 50–60° erwärmt, wobei sie sich bräunlich färbt. Man bringt sie in eine Schale, versetzt mit 40 cm³ konz. Natronlauge und treibt durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad das Ammoniak ab, worauf man von einigen Flocken abfiltriert.

Zur Benzoylierung werden nochmals 60 cm³ Wasser und 80 cm³ konz. Natronlauge zugesetzt, auf 0 bis –5° gekühlt, und mit 50 g Benzylchlorid benzoyliert, abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus 300–400 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 10–13 g Substanz vom Smp. 198–200°, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den richtigen Smp. 202° zeigt.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ D.R.P. 362743 der Chemischen Fabriken vorm. *Weiler-ter Meer* in Uerdingen. Frdl. 14, 224.

Über Diastereomerie I. Konfiguration des Ephedrins

von Hermann Emde.

(12. III. 29.)

Vor vielen Jahren¹⁾ habe ich abgeleitet, dass Ephedrin und Pseudo-ephedrin, zwei Basen $C_{10}H_{15}ON$ aus Ephedra-Arten, nicht strukturisomer sind, sondern stereoisomer, und zwar diastereomer. Dadurch wurden die neun Strukturformeln, die damals²⁾ für Ephedrin zur Diskussion standen, auf die folgenden beiden beschränkt:



Sie unterscheiden sich nur dadurch, dass Hydroxyl- und Methylimid-Gruppe miteinander vertauscht sind. Da sie beide je zwei ungleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome (*C) enthalten, lassen sie dieselbe Zahl Stereoisomere voraussehen, nämlich vier optisch aktive, zu zwei Paaren geordnet, und zwei inaktive.

Der erste vollständige Beweis dafür, dass I die Strukturformel des Ephedrins ist, und nicht II, kam auf folgende Weise zustande:

*Ernst Schmidt*³⁾ zeigte, dass die trockenen Chlorhydrate des naturellen Ephedrins und Pseudo-ephedrins beim Destillieren gespalten werden in Methylamin-chlorhydrat und Phenyl-äthyl-keton (III). Für sich allein ist das angesichts der zahlreichen Beispiele für Atomwanderungen bei arylsubstituierten Alkoholen (*Tiffeneau*) noch kein ausreichender Beweis für den Sitz der OH-Gruppe am α -C-Atom zur Phenylgruppe nach Formel I. Aber ich synthetisierte zusammen mit *E. Runne*⁴⁾ den Aminoalkohol II und ermittelte, dass dessen Chlorhydrat bei der trockenen Destillation sich in Methylamin-chlorhydrat und Benzyl-methyl-keton (IV) spaltet:



Daraus zog ich den Schluss⁵⁾, dass Ephedrin und Pseudo-ephedrin als 1-Phenyl-2-methylaminopropanol (1), Formel I, aufzufassen sind.

Seitdem habe ich mich lange Zeit nicht mehr experimentell mit den Ephedra-Basen befassen können, weil mein verehrter Lehrer *E. Schmidt* dieses Gebiet allein zu bearbeiten wünschte. Erst nach seinem Tode, und nachdem äussere Umstände es erlaubten, habe ich vor einigen Jahren die Arbeiten über Ephedrin wieder aufgenommen.

Inzwischen hat *Ernst Schmidt*⁶⁾ in mühevollen und sorgfältigen Arbeiten die Grundlagen geschaffen für die Synthese des Ephedrins;

¹⁾ „Ephedrin und Pseudo-ephedrin, ein Fall ungleichhälltger Asymmetrie“; Arch. Pharm. **245**, 662–679 (1907).

²⁾ *E. Fourneau*, J. pharm. chim. **20**, 481 (1904).

³⁾ Arch. Pharm. **246**, 243 (1908); mit *G. Bümming* **247**, 148 (1909).

⁴⁾ Arch. Pharm. **249**, 369 (1911).

⁵⁾ Festschrift zur 39. Hauptversammlung des Deutschen Apothekervereins, Vieweg, Braunschweig 1910, S. 98; Apoth.-Ztg. **26**, 805 (1911); C. **1910**, II, 1477.

⁶⁾ Arch. Pharm. **252**, 89–138 (1914).

Späth und *Göhring*¹⁾ haben als erste die sechs Stereoisomeren des Ephedrins synthetisch dargestellt und damit die Strukturformel I endgültig bewiesen.

Das chemische Interesse am Ephedrin kann sich also jetzt auf Feinheiten richten, die weder mit Konstitution noch mit Synthese in unmittelbarem Zusammenhange stehen. Vor allem die stereochemischen Beziehungen der Ephedringruppe sind erst oberflächlich bekannt. Die Bestimmung der Konfiguration steht noch aus, der Mechanismus der sterischen Umlagerungen, die *E. Schmidt* bei den vergeblichen Bemühungen zur Inaktivierung²⁾ des natürlichen Ephedrins und Pseudo-ephedrins entdeckt hat, ist noch ungeklärt, und bei einfachen Derivaten ist häufig nur ein Teil der optisch-aktiven Stereoisomeren bekannt, welche die Theorie vorhersehen lässt. Da Ephedrin inzwischen ein vielbenütztes Arzneimittel geworden ist und die Stereoisomeren sehr verschieden wirksam sind, hat die Vertiefung der stereochemischen Kenntnisse in der Ephedringruppe auch praktisches Interesse.—

Was bis heute über das asymmetrische Kohlenstoffatom bekannt ist, stammt zum überwiegenden Teile von der Weinsäure und ihren Derivaten, also von enantiostereomeren Verbindungen mit zwei gleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen nach Schema V. Dagegen bietet bisher, soweit ich sehe, nur das Ephedrin ein leicht zugängliches einfaches Beispiel für Diastereomerie nach Schema VI, also mit zwei ungleichwertigen



asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Das aber ist der allgemeinere Fall. Die Molekel des Ephedrins enthält nur Gruppen, die mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen verknüpft sind, und man kann infolgedessen fast keinen chemischen Eingriff machen, ohne das optische Drehungsvermögen zu beeinflussen.

Das bedingt Möglichkeiten stereochemischen Studiums, wie sonst meines Wissens bei keiner anderen biogenen Substanz. —

In der vorliegenden ersten Mitteilung bespreche ich zuerst die Konfiguration des Ephedrins, in den folgenden sterische Umlagerungen, beschränke mich jedoch in der theoretischen Auswertung auf das Notwendigste. Diese bleibt einer abschliessenden Abhandlung überlassen, in welcher der Dipolcharakter der Ephedrinmolekel zugrunde gelegt werden soll. —

¹⁾ *M.* **41**, 319 (1920).

²⁾ Anm.: Bis heute ist noch keine Methode bekannt, optisch aktive Ephedrine total zu racemisieren.

Konfiguration des Ephedrins.

Das molekulare Drehungsvermögen $[M]$ eines gelösten optisch aktiven Kohlenstoffderivates setzt sich additiv zusammen aus dem Drehungsvermögen der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome der Molekel (innere Superposition). Ob dieses Summenprinzip streng gilt oder nur angenähert, bleibe vorläufig unerörtert.

Nennt man nun für die Ephedrinmolekel das Drehungsvermögen des α -C-Atoms (mit der OH-Gruppe) a , und das Drehungsvermögen des β -C-Atoms (mit der $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe) b , so lassen sich die vier optisch aktiven Stereoisomeren des Ephedrins darstellen durch die Symbole VII—X:



und die beiden inaktiven Racemformen durch VII + VIII und IX + X. VII und VIII, sowie IX und X bilden je ein Spiegelbildpaar; VII dreht ebenso stark wie VIII, nur entgegengesetzt, und IX ebenso stark wie X, nur entgegengesetzt. Aber der absolute Wert des Drehungsvermögens von VII und VIII ist höher als der von IX und X, denn in VII und VIII drehen die beiden asymmetrischen C-Atome jeweils gleichsinnig, in IX und X jeweils entgegengesetzt.

Also gehört von den beiden in der Natur vorkommenden Ephedrin-Stereoisomeren, nämlich (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin, dasjenige mit dem höheren absoluten Wert für das molekulare Drehungsvermögen zu dem Spiegelbildpaare VII, VIII, dasjenige mit dem niedrigeren zu IX, X.

Nun ist für das Chlorhydrat des naturellen (–)-Ephedrins in wässriger Lösung

$$[M]_{\text{D}}^{20^\circ} = -72^\circ,$$

dagegen für das Chlorhydrat des naturellen (+)-Pseudo-ephedrins in wässriger Lösung

$$[M]_{\text{D}}^{20^\circ} = +125^\circ,$$

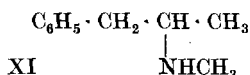
und für die jeweils zugehörigen synthetischen Spiegelbilder gelten dieselben absoluten Werte, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Das Pseudo-ephedrinpaar, mit dem höheren absoluten Wert für das molekulare Drehungsvermögen, wird also dargestellt durch VII und VIII, und zwar das naturelle (+)-Pseudo-ephedrin durch VII, da es rechts dreht.

Die übrigen beiden Symbole IX und X kommen dem Ephedrinpaar zu; welches davon dem linksdrehenden natürlichen Ephedrin entspricht, hängt davon ab, ob gilt:

$$\begin{array}{l} a < b, \text{ oder} \\ a > b. \end{array}$$

Nun ist im Desoxy-ephedrin (XI)



das α -C-Atom des Ephedrins symmetrisch geworden, und nur die Asymmetrie des β -C-Atoms erhalten geblieben. Ich habe Desoxy-ephedrin nach neuen, zur Konfigurationsbestimmung geeigneten Methoden hergestellt und ermittelte für das Chlorhydrat in wässriger Lösung:

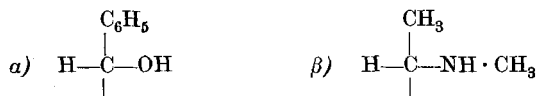
$$[M]_D^{20} = +33^\circ$$

Der absolute Wert 33 liegt so erheblich unter dem halben absoluten Wert 63 für natürliches (+)-Pseudo-ephedrin, dass man für das natürliche (–)-Ephedrin folgern muss:

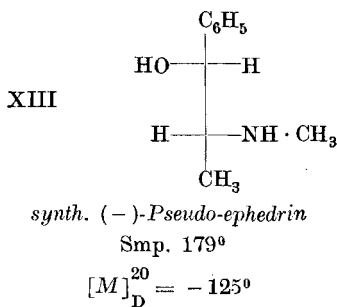
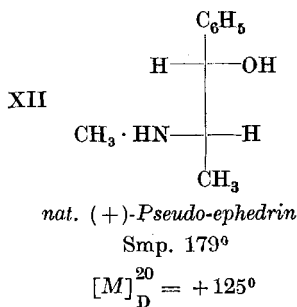
$$a > b.$$

Also entspricht Symbol X dem natürlichen (–)-Ephedrin, und (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin sind epimer zu einander inbezug auf das α -C-Atom¹⁾.

Nimmt man ferner willkürlich wie üblich an, dass die Konfigurationen α und β :

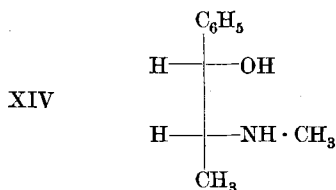


beide nach rechts drehen²⁾, so verteilen sich in der von *E. Fischer* eingeführten Schreibweise die vier möglichen Stereoformeln XII—XV wie folgt auf die bekannten vier optisch aktiven Ephedrine, wobei sich die Zahlenangaben jeweils auf die Chlorhydrate beziehen:



¹⁾ Eine analoge Beweisführung bei Diastereomeren der Camphergruppe vgl. *H. Rupe*, A. 440, 224 (1924).

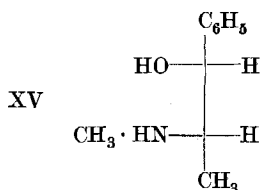
²⁾ Ob diese Doppelannahme nicht ein Widerspruch in sich ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Ich leugne nicht die Möglichkeit, dass, wenn die elektronegative Konfiguration α die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht, die raumanaloge, aber elektropositive Konfiguration β nach links drehen könnte.



synth. (+)-Ephedrin

Smp. 216°

$$[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = +72^{\circ}$$



nat. (-)-Ephedrin

Smp. 216°

$$[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = -72^{\circ}$$

Daraus darf man aber nicht den Schluss ziehen, im Ephedrinpaar seien OH- und NH·CH₃-Gruppe einander nahe, dagegen im Pseudoephedrinpaar voneinander entfernt.

Schon *Späth* und *Göhring*¹⁾ haben das Umgekehrte vermutet, allerdings ohne Begründung. Soeben kommen *H. F. Manske* und *Treat B. Johnson*²⁾ zu demselben Schlusse auf Grund elektrostatischer Überlegungen anlässlich ihrer neuen Ephedrin-Synthese aus 1-Phenyl-1,2-propandion, C₆H₅·CO·CO·CH₃, und Methylamin durch katalytische Reduktion.

Ich führe folgendes an zugunsten der Annahme, dass im Ephedrinpaar OH- und NH·CH₃-Gruppe voneinander entfernt stehen, dagegen im Pseudoephedrinpaar einander nahe:

Ich stellte fest, dass die krystallisierte natürliche (—)-Ephedrinbase, Smp. 39—40°, ein Hydrat C₁₀H₁₅ON·H₂O ist, während die krystallisierte natürliche (+)-Pseudoephedrinbase, Smp. 118°, bekanntlich wasserfrei ist und der Bruttoformel C₁₀H₁₅ON entspricht. Wasserfreie optisch aktive Ephedrinbase ist bis jetzt nur als Öl erhalten worden. Einlagerungsstelle des Wassers im krystallisierten (—)-Ephedrin-Hydrat dürfte die Methylamino-Gruppe sein. Den viel höheren Schmelzpunkt der krystallisierten optisch aktiven Pseudoephedrinbase fasse ich als Zeichen für eine intramolekulare betainartige Absättigung der Restvalenzen der OH- und NH·CH₃-Gruppe im Pseudoephedrin auf, so dass hier die NH·CH₃-Gruppe kein Wasser mehr anlagern kann, also die Pseudoephedrinbase unfähig ist, mit Wasser zu krystallisieren. Diese betainartige Absättigung von OH- und NH·CH₃-Gruppe im Pseudoephedrin deutet auf räumliche Nähe, dagegen die Hydratbildung des Ephedrins auf räumliche Entfernung zwischen OH- und NH·CH₃-Gruppe, so dass im Ephedrin die Restvalenzen der Methylimidgruppe ein Mol. Wasser binden können³⁾.

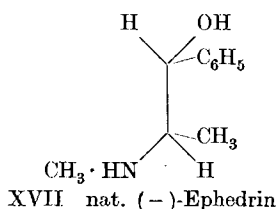
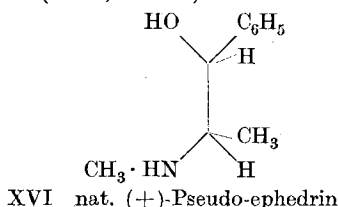
In der oben benützten Schreibweise der Stereoformeln lässt sich diese Beziehung bei der gemachten Doppelannahme nicht ausdrücken, dagegen wohl am Modell. Man ordnet im Modell beim Pseudoephedrin-

¹⁾ M. 41, 319 (1920).

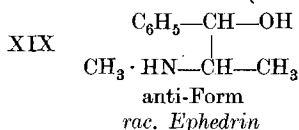
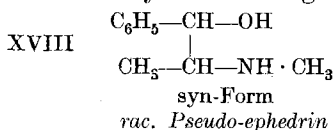
²⁾ Am. Soc. 51, 581 (1929).

³⁾ Ein weiteres Argument vgl. Mittlg. IV, Helv. 12, 401 (1929).

paar OH- und NHCH₃-Gruppe übereinander an, dagegen beim Ephedrinpaar versetzt gegeneinander. Also in perspektivischer Schreibweise (XVI, XVII):



Schliesslich kommt man für die Racemformen zu einem einfachen Ausdrucke dieser Beziehung, indem man sie monomolekular in anti- und syn-Form als geometrische Isomere schreibt (XVIII, XIX):



Dabei wird man eingedenk bleiben, dass in den Racemformen keine monomolekularen Verbindungen, sondern Racemate oder Konglomerate vorliegen.

Experimentelles.

(-)-Ephedrin-hydrat, C₁₀H₁₅ON · H₂O.

(-)-Ephedrinbase wurde aus natürlichem Ephedrin-chlorhydrat (*Merck*) durch Ausäthern der mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzten wässrigen Lösung hergestellt. Der über Stangenkali getrocknete Äther hinterliess beim Abdestillieren die wasserfreie Base als viskoses, klares, hellgelbes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Bei jahrelangem Aufbewahren in einer Glasstöpselflasche verwandelte es sich in durchsichtige eisähnliche Krystalle von (-)-Ephedrin-hydrat, die mit undurchsichtigen weissen amorphen Teilchen durchsetzt waren. Äther nahm die Krystalle auf und liess eine weisse Kohlensäureverbindung (Smp. 128°) des (-)-Ephedrins ungelöst. Bei freiwilligem Verdunsten des Äthers bildeten sich nur die durchsichtigen Krystalle von neuem, Smp. 39—40°.

4,1140 g Subst. verbrauchten gegen Methylrot 22,8 cm³ n. HCl

6,3320 g Subst. verbrauchten gegen Methylrot 34,6 cm³ n. HCl

C₁₀H₁₅ON · H₂O Ber. C₁₀H₁₅ON 90,16%

Gef. „ 91,5; 90,22%

Die spezifische Drehung dieses krystallisierten Ephedrin-hydrates hat *Gadamer*¹⁾ für die Lösung in absolutem Alkohol ($c = 3,5928$) bestimmt zu

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,3^{\circ}$$

in der damals allgemeinen Meinung, es sei die wasserfreie Base C₁₀H₁₅ON.

¹⁾ Arch. Pharm. 246, 574 (1908).

In wässriger Lösung dreht Ephedrinbase jedoch schwach nach rechts:

0,5040 g reines (–)-Ephedrin-chlorhydrat, hergestellt aus den obigen titrierten Lösungen, und bis zur Konstanz des Drehungswertes aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurden bei 20° in 25 cm³ 0,1-n. Kalilauge gelöst. Im 200 mm-Rohr bei D-Licht war $\alpha_D^{20} = +0,37$; daraus berechnet sich für die wasserfreie Base C₁₀H₁₅ON ($c = 1,6547$):

$$[\alpha]_D^{20} = +11,2^\circ; [M]_D^{20} = +18,5^\circ$$

Aus der wässrigen Lösung wurde nur (–)-Ephedrin-chlorhydrat unverändert regeneriert, gleichgültig, ob sie zuvor 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt worden war oder nicht. Also lagert sich (–)-Ephedrinbase beim Erhitzen mit Wasser auf 100° nicht um. Wie die verschiedene Drehung von (–)-Ephedrinbase in Alkohol und in Wasser, und die wieder verschiedene Drehung in den Salzen chemisch zu deuten ist, ist noch unbekannt. Diese Ungewissheit veranlasste mich, für die Ableitung der Konfiguration einheitlich die Chlorhydrate zugrunde zu legen. —

(–)-Ephedrin-chlorhydrat, C₁₀H₁₅ON, HCl.

Die Firma *E. Merck*¹⁾ liefert (–)-Ephedrin-chlorhydrat fast völlig rein; ein von ihr bezogenes Präparat hatte z. B. Smp. 216°, und folgendes Drehungsvermögen für $c = 10,043$ in wässriger Lösung:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{6563}^{20} &= -26,9^\circ; [M]_{6563}^{20} &= -54,2^\circ \\ [\alpha]_{5893}^{20} &= -34,1^\circ; [M]_{5893}^{20} &= -68,8^\circ \\ [\alpha]_{5460,7}^{20} &= -40,4^\circ; [M]_{5460,7}^{20} &= -81,4^\circ \\ [\alpha]_{4861}^{20} &= -52,4^\circ; [M]_{4861}^{20} &= -105,7^\circ \end{aligned}$$

Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhöhen sich diese Werte nur ganz wenig; für $c = 10,0797$ in wässriger Lösung z. B. $[\alpha]_{5780}^{20}$ ²⁾ = –35,96°; durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren blieb dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen unverändert.

Ich habe im Laufe meiner Untersuchungen das spezifische Drehungsvermögen von (–)-Ephedrin-chlorhydrat viele Dutzend Male bestimmt, und halte für Konzentrationen zwischen 2 und 10 in wässriger Lösung den Wert

$$[\alpha]_D^{20} = -36^\circ; [M]_D^{20} = -72^\circ$$

für denjenigen, welcher der Wahrheit am nächsten kommt. Allerdings erlaubten mir die Hilfsmittel, über die ich verfügte, nicht den besten erreichbaren Grad der Genauigkeit; ich habe mich bemüht, diesen Mangel durch Häufigkeit der Beobachtungen auszugleichen.

¹⁾ Herrn Fabrikbesitzer Dr. *Karl Merck* bin ich für meist kostenlose Überlassung von Ephedrin, Pseudo-ephedrin, Ephetonin und Iso-ephedrin zu bestem Danke verpflichtet. ²⁾ Gelbe Hg-Linie.

Wässrige Lösungen von (—)-Ephedrin-chlorhydrat reagieren schwach sauer gegen Lackmus; nach *Fourneau*¹⁾ ist das kennzeichnend für vic. Amino-alkohole. Lösungen in organischen Lösungsmitteln reagieren dagegen neutral gegen Lackmus.

Löslichkeitstabelle für (—)-Ephedrin-chlorhydrat:

Lösungsmittel	Siede- temperatur	Zimmer- temperatur
Wasser	1 : 1	1 : 5
Absol. Alkohol	1 : 9	1 : 28
Chloroform		
Äther	fast unl.	unl.

(+)-*Pseudo-ephedrin* (freie Base), C₁₀H₁₅ON.

Aus (+)-*Pseudo-ephedrin-chlorhydrat* (*Merck*) stellt man die freie Base her, indem man 6 g in 30 cm³ Wasser löst und 30 cm³ n. Natronlauge zusetzt. Die Base scheidet sich in schönen milchigen Nadeln ab. Bei scharfem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser erhält man 4,9 g (statt 4,95 g), Smp. 117,5°. Den geringen Rest kann man dem Filtrat mit Äther entziehen.

Die Base titriert sich mit Salzsäure gut gegen Methylrot:

0,1908 g Subst. verbrauchten 11,40 cm³ 0,1-n. HCl, Theorie: 11,55 cm³ } für

0,2395 g Subst. verbrauchten 14,35 cm³ 0,1-n. HCl, Theorie: 14,50 cm³ } C₁₀H₁₅ON

Auch ältere Elementaranalysen von anderer Seite beweisen, dass (+)-*Pseudo-ephedrin*base wasserfrei ist.

Für die Lösung in absolutem Alkohol Ph. Helv. V wurden für $c = 4,998$ gefunden:

$$[\alpha]_D^{17} = +53^{\circ}; \quad [M]_D^{17} = +87,5^{\circ}$$

Umkrystallisieren aus Äther oder Aceton änderte das Drehungsvermögen nicht; Aceton ist besser zum Umkrystallisieren geeignet als Äther. In Wasser ist (+)-*Pseudo-ephedrin*base so wenig löslich, dass sich das Drehungsvermögen in wässriger Lösung nicht genau bestimmen lässt.

(+)-*Pseudo-ephedrin-chlorhydrat*, C₁₀H₁₅ON, HCl,

erhielt ich von *E. Merck* in hervorragender Reinheit; Smp. 179°. Drehung in Wasser für $c = 10,062$:

$$[\alpha]_{6563}^{20} = +48,8^{\circ}; \quad [M]_{6563}^{20} = +97,4^{\circ}$$

$$[\alpha]_{5893}^{20} = +61,1^{\circ}; \quad [M]_{5893}^{20} = +123,2^{\circ}$$

$$[\alpha]_{5460,7}^{20} = +72,6^{\circ}; \quad [M]_{5460,7}^{20} = +146,3^{\circ}$$

$$[\alpha]_{4861}^{20} = +94,6^{\circ}; \quad [M]_{4861}^{20} = +190,7^{\circ}$$

¹⁾ *Fourneau-Tennenbaum*, Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung, Braunschweig 1927, S. 50.

In Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton ist (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat vielmals leichter löslich als (—)-Ephedrin-chlorhydrat. Trotz dem bei Chloroform besonders grossen Löslichkeitsunterschied habe ich das Umkrystallisieren aus Alkohol, wie schon früher¹⁾, als die geeignetste Trennungsmethode für die Chlorhydrate bewährt gefunden.

(+)-Desoxy-ephedrin, $C_{10}H_{15}N$.

((+)-1-Phenyl-2-methylamino-propan; (+)- β -Phenyl-isopropyl-methylamin.)

Desoxy-ephedrin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NHCH_3$ ist von *Ogata*²⁾ durch Erhitzen von (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor, von *E. Schmidt*³⁾ durch Reduktion von (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat mit Zink-Kupfer und wässriger Salzsäure hergestellt und stets rechtsdrehend befunden worden. Beide zogen daraus den Schluss, dass das β -C-Atom (mit der $NH \cdot CH_3$ -Gruppe) sowohl im (—)-Ephedrin wie im (+)-Pseudo-ephedrin rechtsdrehend sei.

Aber das Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor ist eine zu grobe Methode, als dass sie bedenkenfrei zu Konfigurationsbestimmungen benutzt werden könnte, und die Reduktion von (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat muss durch die des (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrates ergänzt werden, das bis jetzt unbekannt ist⁴⁾.

Weiter schwanken die Werte für das spezifische Drehungsvermögen des (+)-Desoxy-ephedrin-chlorhydrates zwischen $+14,8^\circ$ (*Ogata*) und $+19,14^\circ$ (*Schmidt*); für Fragen der inneren Superposition in der Ephedringruppe ist es aber nötig, den Wert genauer zu kennen.

Die Reduktion von (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat mit dem Zink-Kupfer-Paar liefert nur geringe Ausbeuten von etwa 10% der Theorie. Dagegen erhält man 80—90%, wenn man katalytisch in wässriger Lösung mit Palladium-Bariumsulfat und Wasserstoff reduziert und dabei mit Natriumacetat puffert.

Auf diese Weise habe ich (+)-Desoxy-ephedrin zunächst hergestellt aus (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat⁵⁾ und (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat⁶⁾ wie folgt:

Eine Lösung von 3 g Natriumacetat (wasserfrei) in 40 cm³ Wasser stellt man mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure neutral gegen Lackmus, fügt 2 g Katalysator und 9,8 g (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat (oder 7,2 g (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat) hinzu und schüttelt unter Wasserstoff bei Zimmertemperatur. Nach 2—3 Stunden kommt die Reaktion plötzlich zum Stillstand, obwohl noch etwa ein Zehntel

¹⁾ Arch. Pharm. **244**, 242 (1906).

²⁾ J. Pharm. Soc. Japan **1919**, S. 151.

³⁾ Arch. Pharm. **252**, 120 (1914) und **253**, 52 (1915).

⁴⁾ Vgl. Mittlg. III, Helv. **12**, 393 (1929).

⁵⁾ Vgl. Mittlg. III, Helv. **12**, 393 (1929).

⁶⁾ Vgl. Mittlg. III, Helv. **12**, 387 (1929).

am berechneten Wasserstoffverbrauch fehlt; bis dahin verläuft die Wasserstoffaufnahme ungefähr in linearer Funktion zur Zeit. Zusatz neuen Katalysators bringt die Reaktion nicht wieder in Gang; sie ist beendet. Der Minderverbrauch ist bedingt durch Nebenreaktionen, hauptsächlich Bildung des unten beschriebenen (+)-Di-desoxy-ephedrins.

Das Reaktionsgemisch riecht nach Phenylpropylen, ist aber nach dem Abfiltrieren des Katalysators völlig blank. Man macht mit Lauge alkalisch und treibt das Desoxyephedrin mit Wasserdämpfen über; schon mit den ersten 200 cm³ Destillat ist es so gut wie vollständig übergegangen, dann folgt mit den nächsten 1000 cm³ ein wenig Pseudo-ephedrin, das man für sich auffängt. Im Destillationskolben verbleibt das mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtige (+)-Di-desoxyephedrin.

Die ersten Anteile des Wasserdampfdestillates neutralisiert man mit Salzsäure gegen Methylrot und krystallisiert den Abdampfrückstand aus absolutem Alkohol um, in dem sich das Chlorhydrat des (+)-Desoxy-ephedrins etwa 1:4 bei Zimmertemperatur löst.

Die Ausbeute an (+)-Desoxyephedrin beträgt beim (+)-Brompseudo-ephedrin-bromhydrat etwas über 80%, beim (+)-Chlorpseudo-ephedrin-chlorhydrat etwas unter 90% der Theorie.

Das (+)-Di-desoxyephedrin entzieht man der alkalischen Lauge, die im Destillationskolben verbleibt, mit Äther, trocknet mit Stangenkali und destilliert (nach Abtreiben des Äthers) im Hochvakuum.

(+)-Desoxyephedrin-chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3, HCl$.

Glashelle derbe Säulen aus Alkohol, leicht löslich in Wasser; Smp. 172°. Für wässrige Lösung ($c = 2,3212$) ist

$$[\alpha]_D^{25} = +17,24; \quad [M]_D^{25} = +32^{\circ}$$

Das weiter unten beschriebene Di-desoxyephedrin, $[\alpha]_D^{28} = +26,6^{\circ}$, erlaubt Zweifel an der Richtigkeit dieses Wertes. Ich habe daher (+)-Desoxyephedrin auch noch durch katalytische Reduktion des (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-esters¹⁾ bereitet. In diesem Falle ist Pufferung des Reduktionsgemisches unnötig, es wird innerhalb der Fehlergrenzen die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, und bei der Wasserdampfdestillation bleibt kein Di-desoxyephedrin zurück. Aber der Geruch nach Phenylpropylen tritt auch hier auf, also gibt es auch hier Nebenreaktionen, wenn auch nur in ganz untergeordnetem Masse, denn die Ausbeute an (+)-Desoxyephedrin beträgt etwa 95% der Theorie.

In diesem Falle zeigt das nicht umkrystallisierte (+)-Desoxyephedrin-chlorhydrat schon $[\alpha]_D^{20} = +17,1^{\circ}$ für $c = 5,036$ in Wasser. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigt das spezifische Drehungsvermögen im Wasser auf $+17,9^{\circ}$ und ändert sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr.

¹⁾ S. Mittlg. IV, Helv. **12**, 400 (1929): $[\alpha]_D^{20} = +109^{\circ}$.

Für ein fünfmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiertes (+)-Desoxy-ephedrin-chlorhydrat aus (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester wurde gefunden ($c = 2,7643$, Wasser):

$$[\alpha]_{6563}^{20} = + 13,98^{\circ}; \quad [M]_{6563}^{20} = + 26,0^{\circ}$$

$$[\alpha]_{5893}^{20} = + 17,91^{\circ}; \quad [M]_{5893}^{20} = + 33,2^{\circ}$$

$$[\alpha]_{5460,7}^{20} = + 21,67^{\circ}; \quad [M]_{5460,7}^{20} = + 40,2^{\circ}$$

$$[\alpha]_{4861}^{20} = + 28,94^{\circ}; \quad [M]_{4861}^{20} = + 53,7^{\circ}$$

Ich habe daher im theoretischen Teil

$$[\alpha]_D^{20} = + 18^{\circ}; \quad [M]_D^{20} = + 33^{\circ}$$

für (+)-Desoxy-ephedrin-chlorhydrat zugrunde gelegt.

0,1788 g Subst. verbrauchten 9,63 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

0,1824 g Subst. verbrauchten 9,85 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

C₁₀H₁₆NCl Ber. Cl 19,11%
Gef. „ 19,09; 19,15%

(+)-Di-desoxy-ephedrin.

Die bei der Destillation des (+)-Desoxy-ephedrins (aus (+)-Brom- oder Chlor-pseudo-ephedrin) mit Wasserdampf im Destillationskolben verbleibenden, schwer flüchtigen Anteile nimmt man mit Äther auf, trocknet über geglühtem Natriumsulfat, und destilliert den vom Äther befreiten Rückstand im Hochvakuum unter weniger als 1 mm Druck. Man erhält das (+)-Di-desoxy-ephedrin so als viskoses gelbliches Öl, das zu weissen Nadeln von fettiger Beschaffenheit erstarrt, und basisch, etwas nach Mäusen riecht. Smp. 70^o, Sdp. 0,6 mm 165^o.

4,155 mg Subst. gaben 12,175 mg CO₂ und 3,690 mg H₂O

5,123 mg Subst. gaben 15,040 mg CO₂ und 4,510 mg H₂O

4,810 mg Subst. gaben 0,4485 cm³ N₂ (22^o, 720 mm)

3,158 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N₂ (20^o, 760 mm)

C₂₀H₂₈N₂ Ber. C 81,02 H 9,53 N 9,46%

C₂₀H₃₀N₂ Ber. „ 80,45 „ 10,13 „ 9,39%

Gef. „ 79,93; 80,07 „ 9,94; 9,85 „ 9,76; 9,30%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,0433 g Subst., 0,4401 g Campher, Smp. 163^o, $A = 12^{\circ}$

0,0122 g Subst., 0,1066 g Campher, Smp. 162^o, $A = 13^{\circ}$

C₂₀H₂₈N₂ Ber. Mol.-Gew. 296

Gef. „ 304; 316.

Das zugehörige Chloroplatinat ist schwer in Wasser löslich und lässt sich unzersetzt daraus umkrystallisieren; es bildet orangefarbene Drusen, Smp. 224—225^o (Zersetzung).

0,8477 g Subst. in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten 0,2334 g Pt

C₂₀H₃₀N₂Cl₆Pt Ber. Pt 27,64%

Gef. „ 27,53%

(+)-Di-desoxy-ephedrin wirkt peptisierend. Wässrige Lösungen der Salze schäumen stark, Schwermetalle bleiben beim Einleiten von Schwefelwasserstoff als kolloidale Sulfide in Lösung. Von den bisher bekannten Ephedrinderivaten zeigt nur das Apo-ephedrin von *E. Schmidt*¹⁾ ähnliche Eigenschaften. (+)-Di-desoxy-ephedrin und Apo-ephedrin haben weiter gemeinschaftlich, dass sie mit Quecksilber(II)chlorid sehr schwer lösliche Verbindungen bilden, was sonstige Ephedrinderivate nicht tun. Ich habe daher parallel mit dem (+)-Di-desoxy-ephedrin das Apo-ephedrin untersucht, von dem bis jetzt wenig Exaktes bekannt ist, und berichte darüber in der IV. Mitteilung²⁾.

Für den vorliegenden Zusammenhang ist wichtig, dass das spezifische Drehungsvermögen des (+)-Di-desoxy-ephedrins erheblich stärker ist als das des (+)-Desoxy-ephedrins:

1,3708 g Di-desoxy-ephedrin, zu 25 cm³ in n. Salzsäure gelöst ($c = 5,5071$), drehten im 200 mm-Rohr bei Natriumlicht die Polarisationssebene um + 2,85°, also:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = + 26,6^{\circ}; \quad [M]_{\text{D}}^{18} = + 73,8^{\circ 3)}$$

Die Lösung zeigte keine Mutarotation.

Auf einem Gehalt an (+)-Di-desoxy-ephedrin dürften demnach die stark voneinander abweichenden Werte beruhen, die von verschiedenen Forschern für (+)-Desoxy-ephedrin-chlorhydrat gefunden worden sind (vgl. S. 373); ob der von *Ogata* gefundene, um fast 18% niedrigere Wert für (+)-Desoxy-ephedrin-chlorhydrat dem oben mitgeteilten von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 18^{\circ}$ vorzuziehen ist, muss ich noch offen lassen. Für die Konfigurationsbestimmung macht diese Differenz nichts aus, wohl aber für Fragen der inneren Superposition.

Herrn Prof. Dr. *Rupe* danke ich herzlich für die Erlaubnis, seine vortreffliche Apparatur zur Bestimmung des Drehungsvermögens bei verschiedenen Wellenlängen benützen zu dürfen.

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität, März 1929.

¹⁾ Arch. Pharm. **252**, 131 (1914).

²⁾ Helv. **12**, 399 (1929).

³⁾ Dieser hohe Wert für $[M]$ kommt durch Verdoppelung des Molekulargewichts beim Di-desoxy-ephedrin gegenüber dem Desoxy-ephedrin zustande. Es ist ungeschickt, dass man sich in der Stereochemie noch nicht entschlossen hat, $[M]$ durch die Anzahl der in der Molekel vorhandenen asymmetrischen C-Atome zu dividieren und so zu einer Stoffkonstanten für das Drehungsvermögen zu kommen, die analog abgeleitet ist wie z. B. das Äquivalentgewicht bei Elementen oder das Normalgewicht bei Basen, Säuren usw. Dieses „äquivalente Drehungsvermögen“ würde die Behandlung von Fragen der Superposition erleichtern.

Über Diastereomerie II¹⁾. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Salzsäure

von Hermann Emde.

(12. III. 29.)

Die Umwandlung des natürlichen (—)-Ephedrins zu (+)-Pseudoephedrin durch Erhitzen mit Salzsäure ist die am längsten bekannte sterische Umlagerung in der Ephedringruppe.

Allerdings wurde sie lange Zeit als Strukturänderung, z. B. durch Wanderung einer Hydroxylgruppe, und nicht als sterische Umlagerung angesehen.

Nagai, der Entdecker²⁾ des Ephedrins, fand³⁾, dass Ephedrin beim Erhitzen mit Salzsäure in Iso-ephedrin übergeht, das er für strukturisomer mit Ephedrin hielt. *E. Schmidt* und *Miller*⁴⁾ fanden, dass das Iso-ephedrin *Nagai*'s identisch ist mit natürlichem (+)-Pseudoephedrin, das *E. Merck* inzwischen aus *Ephedra vulgaris* var. *helvetica* isoliert hatte; sie betrachteten Ephedrin und Pseudoephedrin als strukturisomer. Das ist verständlich, wenn man folgende Kennzahlen vergleicht:

	Schmelzpunkt		Spezifische Drehung	
	Ephedrin	Pseudoephedrin	(—)-Ephedrin	(+)-Pseudoephedrin
Freie Base . . .	40°	118°	— 6°	+ 51°
Chlorhydrat . . .	216°	178°	— 35°	+ 62°

In meiner Erstlingsarbeit⁵⁾ über Ephedrin, die unter Leitung von *Ernst Schmidt* stand, teilte ich eine genaue Vorschrift für die Umlagerung des Ephedrins zu Pseudoephedrin durch 24-stündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge 25-proz. Salzsäure auf 100° im Einschlußrohr mit, sowie für die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches; die Umlagerung führt zu einem nicht näher definierten Gleichgewicht zwischen (—)-Ephedrin- und (+)-Pseudoephedrin-chlorhydrat. Im folgenden Jahre⁶⁾ folgerte ich unter Zusammenfassung des damals über (—)-Ephed-

¹⁾ I. Mittlg., *Helv. chim. acta* **12**, 365 (1929).

²⁾ Eine Aufzählung von *Nagai*'s Arbeiten über Ephedrin findet sich bei *K. K. Chen* und *C. H. Kao*, *J. Am. Pharm. Assoc.* **15**, 637 (1926); sie sind fast alle in Japanisch verfasst, und nur zum Teil in die chemische Sammeliteratur übergegangen. Es ist daher ohne japanische Sprachkenntnisse nicht möglich, den Arbeiten *Nagai*'s gerecht zu werden. Ich bedauere das um so mehr, als ich den Vorzug der persönlichen Bekanntschaft dieses ausgezeichneten Mannes hatte.

³⁾ *Ch. Z.* **24**, 441 (1900).

⁵⁾ *Arch. Pharm.* **244**, 243 (1906).

⁴⁾ *Arch. Pharm.* **240**, 487 (1902).

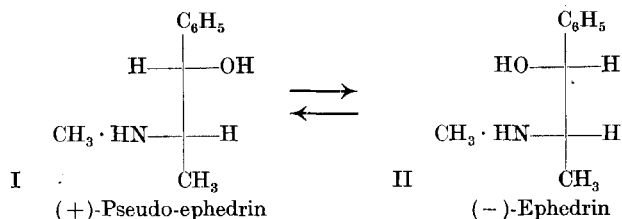
⁶⁾ *Arch. Pharm.* **245**, 662 (1907).

drin und (+)-Pseudo-ephedrin Bekanntem, dass sie nicht struktur-, sondern diastereoisomer seien, und zog u. a. die Schlüsse:

1. (+)-Pseudo-ephedrin muss durch dieselbe Behandlungsweise teilweise zu (—)-Ephedrin umgelagert werden wie (—)-Ephedrin zu (+)-Pseudo-ephedrin.

2. Die Umlagerung findet an demjenigen asymmetrischen Kohlenstoffatom statt, das die Phenylgruppe trägt.

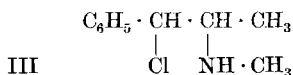
Beide Folgerungen sind experimentell bestätigt worden, so dass die wechselseitige Umlagerung von (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin durch folgende Stereoformeln¹⁾ veranschaulicht werden kann.



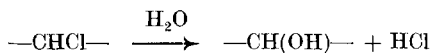
Es handelt sich demnach um partielle Racemisation, und zwar um Inversion des α -C-Atoms mit der Alkoholgruppe.

E. Schmidt beobachtete²⁾, dass die Umlagerung ausbleibt, wenn man (—)-Ephedrin- oder (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat im Einschussrohr vier Stunden lang mit Wasser auf 200—205° erhitzt, zog aber trotzdem den Schluss, die Salzsäure sei „bei dieser Umlagerung nicht direkt als solche beteiligt“, vermutlich, weil man beim Aufarbeiten der Salzsäure-Umlagerung nur (—)-Ephedrin-chlorhydrat und (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat neben wenig Zersetzungsprodukten erhält, aber kein unmittelbares Reaktionsprodukt der Salzsäure mit den Aminoalkoholen.

Diese Auffassung kann aber nicht überzeugen, denn α -Phenylpropanol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, von dem sich die Ephedrine ableiten, wird beim Erhitzen mit Salzsäure in 1-Phenyl-1-chlorpropan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ übergeführt³⁾. Vielmehr darf von vornherein als wahrscheinlich gelten, dass die wechselseitige Umlagerung von (+)-Pseudo-ephedrin und (—)-Ephedrin beim Erhitzen mit Salzsäure strukturell über ein 1-Phenyl-1-chlor-2-methylamino-propan (III)



verläuft, von dem sich erwarten lässt, dass es sich durch Hydrolyse nach:



¹⁾ Vgl. Konfiguration des Ephedrins, I. Mittlg., Helv. **12**, 368 (1929).

²⁾ Arch. Pharm. **252**, 98 (1914).

³⁾ *Beilstein*, IV. Aufl., Bd. VI, S. 502.

leicht in die Ephedrine zurückverwandelt, und vielleicht infolgedessen unter den bisher benutzten Bedingungen gar nicht als Zwischenprodukt zur Beobachtung gelangt ist.

Statt Salzsäure haben *Späth* und *Göhring*¹⁾ gelegentlich wässrigen Bromwasserstoff benutzt; für diesen Fall darf man analog ein entsprechendes Bromid als Zwischenprodukt annehmen.

Ich berichte nun in der vorliegenden Mitteilung über eine summarische kinetische Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen (-)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin beim Erhitzen mit 25-proz. Salzsäure und 25-proz. Bromwasserstoffsäure bei 100°. Die folgenden Kurven (Fig. 1) veranschaulichen den Reaktionsverlauf.

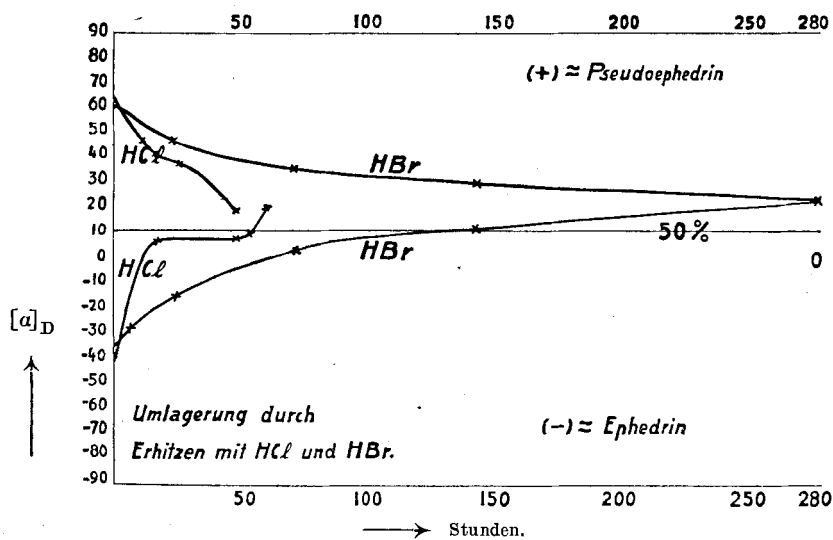


Fig. 1.

Es ist bemerkenswert, dass sich mit Bromwasserstoff das Gleichgewicht viel langsamer einstellt als mit Salzsäure. Auch bei dieser braucht es etwa 60 Stunden, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Gleichwohl wird man für präparative Zwecke die bisher benutzte Erhitzungsdauer von 24 Stunden nicht verlängern, weil bei längerem Erhitzen die Zersetzung grösser wird.

In beiden Fällen habe ich dann sowohl für (-)-Ephedrin, wie für (+)-Pseudo-ephedrin die Umlagerungsansätze so aufgearbeitet, dass das Zwischenprodukt III (oder das entsprechende Bromid) hätte erhalten bleiben müssen, falls es sich gebildet hätte. Ich erhielt mit Salzsäure nur Spuren davon, mit Bromwasserstoff mehr. Als ich aber

¹⁾ M. 41, 319 (1920), und zwar S. 328.

die Konzentration der Salzsäure von 25% auf 38% erhöhte, erhielt ich in fast theoretischer Ausbeute ein Gemisch aus (+)- und (—)-Chlorid III.

Damit ist der Nachweis erbracht, dass die obige Arbeitshypothese zutrifft, und die Salzsäure sehr wohl bei der Umlagerung beteiligt ist.

Experimentelles.

I. Umlagerung von (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin durch Erhitzen mit 25-proz. Salzsäure auf 100°.

Während (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat sich schon bei Zimmertemperatur spielend in zehn Teilen 25-proz. wässriger Salzsäure löst, bleibt (—)-Ephedrin-chlorhydrat zu beträchtlichem Teile ungelöst und geht erst bei etwa 70° in zehn Teilen 25-proz. Salzsäure in Lösung. Man kann infolgedessen (—)-Ephedrin-chlorhydrat aus 25-proz. wässriger Salzsäure umkrystallisieren, wenn man nur kurze Zeit erhitzt. Je länger man aber erhitzt, um so weniger krystallisiert beim Abkühlen wieder aus, aber selbst nach 24-stündigem Erhitzen mit der zehnfachen Menge 25-proz. Salzsäure auf 100° krystallisiert bei 0° noch etwa ein Drittel des (—)-Ephedrin-chlorhydrates wieder aus.

Infolgedessen lässt sich das Fortschreiten der Umlagerung bei steigender Erhitzungsdauer mit der zehnfachen Menge 25-proz. Salzsäure beim (—)-Ephedrin schon äusserlich daran erkennen, dass bei 0° abnehmende Mengen (—)-Ephedrin-chlorhydrat auskrystallisieren; beim (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat krystallisiert dagegen nichts aus. Aber in beiden Fällen ist die Umlagerung von einer geringen Zersetzung begleitet, kenntlich zuerst an der Gelbfärbung der Reaktionsgemische, später an Abscheidung eines benzylchlorid-ähnlichen Öles und Abspaltung von Methylamin.

Erst durch ungefähr 60-stündiges Erhitzen bringt man (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin-Ansätze auf denselben Drehungswert, wie die folgende Tabelle 1 zeigt. Bei den Versuchen wurden jeweils 2,5 g (—)-Ephedrin-chlorhydrat oder (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat mit 25 cm³ 25-proz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, nach der angegebenen Zeit auf Zimmertemperatur gebracht, bei 20° polarisiert, dann bis zum andern Tage auf 0° gehalten, aufs neue im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und so fort.

Arbeitet man derartige Umlagerungsansätze unter Verwendung von heissen wässrigen Alkalien in der früher¹⁾ angegebenen Art und Weise auf, so erhält man nur (—)-Ephedrin-chlorhydrat und (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat, gegebenenfalls ein wenig Methylamin-chlorhydrat, aber keine Spur von Chloriden $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$, HCl.

Vermeidet man jedoch Alkalien und Hitze, befreit vielmehr die Ansätze im Vakuum bei höchstens 50° von Wasser und Salzsäure,

¹⁾ Arch. Pharm. **244**, 243 (1906).

Tabelle 1.

Dauer des Erhitzens auf 100° in Stunden	% Ephedrin-chlorhydrat als Bodenkörper bei 0°		[α] _D ²⁰	
	(-)-Ephedrin	(+)-Pseudoephedrin	(-)-Ephedrin	(+)-Pseudoephedrin
0	65%	0	- 40,7°	+ 63,4°
3	60%	0	(- 22,5°) ¹⁾	+ 57,5°
9	—	0	—	+ 49,5°
12	—	0	—	+ 46,5°
16	—	0	+ 7,6°	+ 41,6°
18	38%	—	(+ 18,6°) ¹⁾	—
24	30%	—	—	—
26	—	0	—	+ 37,7°
48	0	0	+ 8,9°	+ 19,8°
54	0	—	+ 10,8°	—
60	0	—	+ 20,1°	—

und krystallisiert den Rückstand fraktioniert aus absolutem Alkohol um, so erhält man Fraktionen, deren Chlorgehalt zwar wenig, aber doch zweifelsfrei über demjenigen des Ephedrin-chlorhydrates liegt, z. B.:

Krystallfraktion I, Smp. 162–165°, [α]_D¹⁹ = + 33° für *c* = 2,4963 in Wasser, und + 31° nach 24-stündigem Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100°:

0,3238 g Subst. verbrauchten 16,27 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

0,2728 g Subst. verbrauchten 13,90 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

C₁₀H₁₆ONCl Ber. Cl 17,59%

Gef. „ 17,82; 17,81%

Krystallfraktion II, Smp. 169–172°, [α]_D¹⁹ = + 45° unter den Bedingungen wie oben, + 43° nach 24-stündigem Erhitzen auf 100°:

0,3215 g Subst. verbrauchten 16,51 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

0,2741 g Subst. verbrauchten 14,09 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

C₁₀H₁₆ONCl Ber. Cl 17,59%

Gef. „ 18,21; 18,23%

Immerhin sind so nur sehr geringe Mengen gechlorter Ephedrine nachweisbar.

Ersetzt man jedoch die 25-proz. Salzsäure durch 38-proz. oder durch rauchende, bei 0° gesättigte, so gehen die Ephedrine innerhalb bestimmter Zeit so gut wie vollständig in Chlor-ephedrine über. Erhitzt

¹⁾ Bezieht sich auf die Lösung nach dem Abnutzen des auskrystallisierten (-)-Ephedrin-chlorhydrates. Analyse:

Smp. 216°, [α]_D²⁰₅₇₈₀ = - 35,6° in Wasser bei *c* = 3,3604

0,6541 g verbrauchten 19,38 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

C₁₀H₁₆ONCl Ber. Cl 17,59 Gef. Cl 17,41%

Keine Änderung des Drehungsvermögens bei 24-stündigem Erhitzen der wässrigen Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, und keine Änderung des Chlor-Titers, also frei von Chlor-ephedrin-chlorhydrat.

man z. B. 2,5 g (–)-Ephedrin-chlorhydrat mit 25 cm³ Salzsäure ($d = 1,18$) im zugeschmolzenen Rohr 18 Stunden lang auf 100° und bewahrt dann im Eiskasten auf, so erfolgt innerhalb zwei Wochen keine Krystallisation. Lässt man dann die wässrige Salzsäure über Ätzkalk verdunsten, so hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, bestehend aus (+)- und (–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat. Die Krystallfraktionen aus absolutem Alkohol zeigten:

Smp.	$[\alpha]_{5780}^{20}$		Konzentration
	vor	nach	
I 196° . . .	+ 18°	+ 28,6°	$c = 3,9726$
II 182° . . .	+ 56,2°	+ 29,3°	$c = 2,1480$
III 176–179°.	+ 26,6°	+ 19,6°	$c = 2,0644$

Chlortitrationen nach Hydrolyse:

Fraktion I:	0,5125 g Subst. verbrauchten	45,75 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ (<i>Volhard</i>)
	0,4260 g Subst. verbrauchten	31,68 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ („)
Fraktion II:	0,2775 g Subst. verbrauchten	24,33 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ („)
	0,2341 g Subst. verbrauchten	20,90 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ („)
Fraktion III:	0,2644 g Subst. verbrauchten	19,80 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ („)
	0,2257 g Subst. verbrauchten	16,96 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ („)
	$C_{10}H_{15}NCl_2$ Ber. Cl	32,26%
	Gef. I „	31,46; 31,68%
	„ II „	31,73; 31,67%
	„ III „	26,50; 26,66%

Damit ist der Nachweis von Chlor-ephedrinen als Zwischenprodukt bei der sterischen Umlagerung mit Salzsäure erbracht.

II. Umlagerung von (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin durch Erhitzen mit 25-proz. Bromwasserstoffsäure.

Das Bromhydrat des (–)-Ephedrins¹⁾ oder das des (+)-Pseudo-ephedrins²⁾ wurde jeweils mit der zehnfachen Menge 25-proz. wässrigen

¹⁾ (–)-Ephedrin-bromhydrat, $C_{10}H_{15}ON$, HBr, krystallisiert aus absolutem Alkohol: glasige, derbe Krystalle, Smp. 204,5°.

Löslichkeit:

	Zimmer- temperatur	Siede- temperatur
Wasser	1 : 3	1 : ca. 0,5
Absol. Alkohol.	1 : 5	1 : 3

Für die wässrige Lösung, $c = 4,9985$, wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = -31,5^\circ; [M]_D^{20} = -77,5^\circ$$

²⁾ (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat, $C_{10}H_{15}ON$, HBr, ist in Wasser und absolutem Alkohol erheblich leichter löslich als (–)-Ephedrin-bromhydrat, z. B. in

Bromwasserstoffsäure im Einschussrohr auf 100° erhitzt, und nach den in der Tabelle 2 angegebenen Zeiten die Drehung bestimmt.

Tabelle 2.

Erhitzungs- dauer in Stunden	$[\alpha]_D^{20}$	
	(-)-Ephedrin	(+)-Pseudo- ephedrin
0	- 37°	+ 61°
5	- 33°	+ 58°
24	- 16°	+ 46°
72	+ 4°	+ 36°
144	+ 12°	+ 30°
288	+ 23°	+ 24°

Demnach wird das Gleichgewicht erst in etwa 300 Stunden erreicht, also mit fünfmal grösserem Zeitverbrauch als mit Salzsäure. Analoge, aber gleichfalls geringe Zersetzung wurde bei dem langen Erhitzen beobachtet. Die Ansätze wurden vereinigt im Vakuum zur Trockne gebracht, der bromfarbene krystallinische Rückstand aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und mit Aceton gewaschen.

Für $c = 4,064$ in Wasser wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = + 1,72^\circ$, aber nach zweistündigem Erhitzen auf 100° + 10,95°.

0,2014 g Subst. verbrauchten nach der Hydrolyse 9,53 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

0,2019 g Subst. verbrauchten nach der Hydrolyse 9,64 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

C₁₀H₁₆ONBr Ber. Br 32,48%

C₁₀H₁₅NBr₂ Ber. „ 51,73%

Gef. „ 37,80; 38,15%

absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur etwa 1 : 1, durchsichtige grosse Nadeln aus Alkohol, Smp. 179°.

Für die wässrige Lösung, $c = 4,9977$, ergab sich:

$$[\alpha]_{6563}^{20} = + 39,7^\circ; [M]_{6563}^{20} = + 97,6$$

$$[\alpha]_{5893}^{20} = + 50,6^\circ; [M]_{5893}^{20} = + 124,4$$

$$[\alpha]_{5460,7}^{20} = + 60,2^\circ; [M]_{5460,7}^{20} = + 148,1$$

$$[\alpha]_{4861}^{20} = + 78,5^\circ; [M]_{4861}^{20} = + 193,2$$

0,2482 g Subst. verbrauchten 9,95 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

0,2480 g Subst. verbrauchten 9,88 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard)

C₁₀H₁₆ONBr Ber. Br 32,48%

Gef. „ 32,01; 31,84%.

Beim Lösen in Wasser zeigt (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat auffallend schön das als „Camphertanzen“ bezeichnete Rückstossphänomen (vgl. Göppert, C. 1919, I, 684), aber beim Lösen in Bromwasserstoffsäure bleibt die Erscheinung aus.

Durch 16-stündiges Erhitzen wässriger Lösungen auf 100° wird das Drehungsvermögen von (-)-Ephedrin-bromhydrat und von (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat nicht beeinflusst.

Also waren beträchtliche Mengen Brom-ephedrine entstanden. Dasselbe Ergebnis zeigt folgende Versuchsanordnung:

Die spezifische Drehung von (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat in 10-proz. Bromwasserstoffsäure ist die gleiche wie in Wasser, und wird durch 16-stündiges Erhitzen auf 100° im Einschlussrohr kaum geändert:

Für $c = 5,0214$ in 10-proz. Bromwasserstoffsäure war im 200 mm-Rohr
 a_{5780}^{20} vor dem Erhitzen + 5,02°
 „ nach „ „ + 5,22°

Dampft man den Inhalt des Einschlussrohres auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{5}$ ein und lässt dann im Vakuum über Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol derbe farblose Krystalle, deren Bromgehalt etwa in der Mitte zwischen dem Bromhydrat des Ephedrins und dem des Brom-ephedrins liegt:

0,3963 g Subst. verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 20,39 cm³ 0,1-n. AgNO₃
 0,4121 g Subst. verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 21,47 cm³ 0,1-n. AgNO₃
 C₁₀H₁₆ONBr Ber. Br 32,48%
 C₁₀H₁₅NBr₂ Ber. Br 51,73%
 Gef. „ 41,22; 41,64%

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität, März 1929.

Über Diastereomerie III¹⁾. Chlor- und Brom-ephedrine

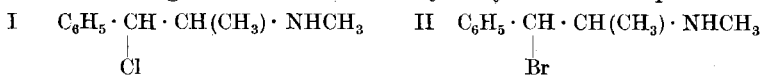
von Hermann Emde.

(12. III. 29.)

Die sterische Umlagerung des (—)-Ephedrins zu (+)-Pseudo-ephedrin und umgekehrt beim Erhitzen mit Salzsäure geht über Chlor-ephedrin, die mit Bromwasserstoff über Brom-ephedrin¹⁾.

Ein Chlor-ephedrin (I) hat Nagai²⁾ sowohl durch Erhitzen von Ephedrin mit Salzsäure wie durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid dargestellt, jedoch scheint das Drehungsvermögen nicht bestimmt worden zu sein; bei der Hydrolyse soll Pseudo-ephedrin entstehen.

Brom-ephedrin (II), linksdrehend, hat E. Schmidt³⁾ sowohl aus (—)-Ephedrin wie aus (+)-Pseudo-ephedrin mit Phosphorpentabromid erhalten; es soll gleichfalls bei der Hydrolyse Pseudo-ephedrin geben.



¹⁾ Vgl. II. Mttlg. Helv. **12**, 377 (1929).

²⁾ Nach Chen und Kao, J. Am. Pharm. Ass. **15**, 633 (1926). Vgl. Anm. 2, Helv. **12**, 377 (1929).

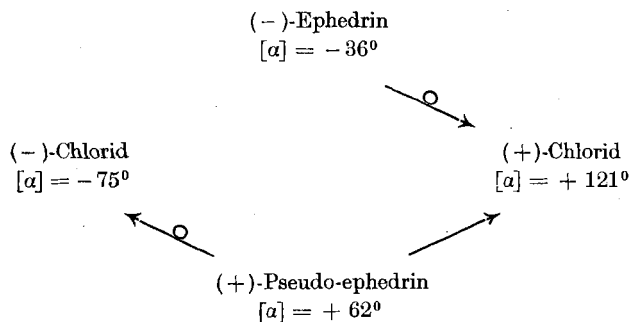
³⁾ Arch. Pharm. **252**, 111 (1914).

Die Theorie¹⁾ lässt nun aber zwei verschiedene Chloride vorhersehen, und zwar eines aus der (–)-Ephedrinreihe mit Linksdrehung, und eines aus der (+)-Pseudo-ephedrinreihe mit Rechtsdrehung, und zwar mit Rechtsdrehung von höherem absoluten Werte als die Linksdrehung des Ephedrinderivates. Das gleiche gilt für die Bromide.

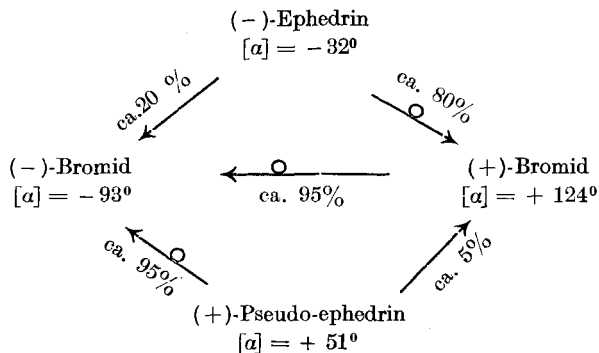
Beide epimeren Paare sind existenzfähig:

Behandelt man die Chlorhydrate [Bromhydrate] des (–)-Ephedrins und (+)-Pseudo-ephedrins in Chloroform unter Abkühlung mit Phosphorpentachlorid (Phosphorpentabromid), so erhält man unter Umkehr des Drehungssinnes aus (–)-Ephedrin in der Hauptsache das (+)-Chlorid (-Bromid), aus (+)-Pseudo-ephedrin in der Hauptsache das (–)-Chlorid (-Bromid) entsprechend folgender Übersicht, wobei die $[\alpha]$ -Werte für die Chlorhydrate (Bromhydrate) gelten.

Chlorhydrate:



Bromhydrate:

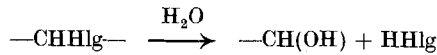


Bei den Bromiden lässt sich die (+)- leicht in die (–)-Form umlagern.

Aus Alkohol lassen sich die Chlorhydrate (Bromhydrate) der Chloride (Bromide) im wesentlichen unverändert umkrystallisieren. Aber in wässriger Lösung werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur,

¹⁾ Vgl. I. Mittlg., Helv. **12**, 367 (1929).

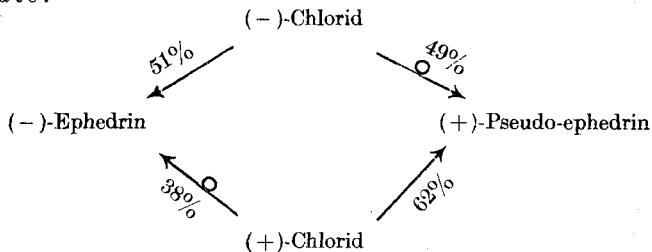
schneller in der Wärme mit der Geschwindigkeitskonstante monomolekularer Reaktionen hydrolysiert und zeigen infolgedessen in Wasser Mutarotation. Die Geschwindigkeitskonstante, berechnet aus der Mutarotation, zeigt zu Beginn und zu Ende der Mutarotation Abweichungen, so dass ausser der Hydrolyse



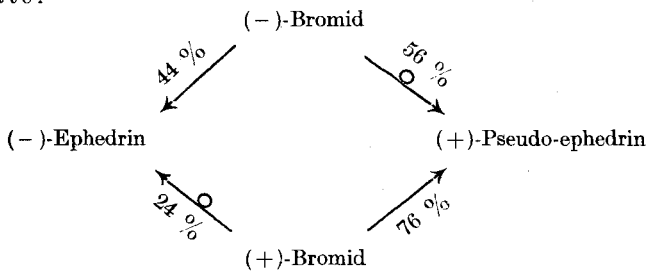
noch andere, bisher unbekannte Reaktionen mitspielen müssen, wenn auch in untergeordnetem Masse.

Das Endergebnis der Hydrolyse ist in allen Fällen neben Halogenwasserstoff ein Gemisch aus (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin gemäss folgender Übersicht für die Hydrolyse bei 100° im Einschlussrohr:

Chlorhydrate:



Bromhydrate:

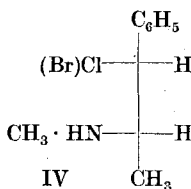
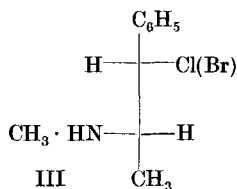


Es entsteht also nie ein hälftiges Gemisch von (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin, sondern fast stets überwiegt das (+)-Pseudo-ephedrin mehr oder weniger. Also ist (+)-Pseudo-ephedrin die stabilere Form.

Die Chloride sind erheblich schwerer hydrolysierbar als die Bromide; für die vollständige Hydrolyse bei 100° im Einschlussrohr sind bei den Chlorhydraten der Chloride etwa 20, bei den Bromhydraten der Bromide nicht ganz 1 Stunde erforderlich. Entsprechend beträgt die Halbwertszeit der Mutarotation in wässriger Lösung bei Zimmer-temperatur für das Chlorhydrat des (+)-Chlorids etwa 131 Tage, für das Bromhydrat des (+)-Bromids etwa 12 Tage und für das des (–)-Bromids etwa 4 Tage. —

Mit Thionylchlorid liefern (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin unter milden Bedingungen beide (+)-Chlorid; mit rauchender Salzsäure unter bestimmten Bedingungen entsteht aus (—)-Ephedrin (—)-Chlorid.

Die Konfiguration der epimeren Chloride (Bromide) ist unter den in der I. Mitteilung¹⁾ gemachten Annahmen III für die (+)-Form und IV für die (—)-Form; die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Chlorhydrate (Bromhydrate).



Smp. 201° (174,5°);

$[M]_D^{20} = +266^\circ (+385^\circ)$

(+)-Chlor(brom)-pseudo-ephedrin

Smp. 197° (174,5°)

$M_D^{20} = -166^\circ (-287^\circ)$

(—)-Chlor(brom)-ephedrin

Experimentelles.

I. (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat



Darstellung:

1. Aus (—)-Ephedrin-chlorhydrat und Phosphorpentachlorid.

In eine weithalsige 300 cm³-Glasflasche, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel, gibt man 60 cm³ Chloroform und 60 g Phosphorpentachlorid, kühlt von aussen mit Eis und trägt 40 g fein gepulvertes natürliches (—)-Ephedrin-chlorhydrat in Anteilen von etwa 0,5 g innerhalb 10 Minuten ein, nach jedem Zusatze kräftig schüttelnd. Dabei entwickelt sich stürmisch Chlorwasserstoff, und das milchigweisse, feinpulverige (—)-Ephedrin-chlorhydrat setzt sich, soweit es nicht in Lösung geht, zu grossen durchsichtigen Krystallen um. Nachdem es eingetragen ist, spült man die Anteile vom Flaschenhals mit 10 cm³ Chloroform hinab, verschliesst die Flasche sorgfältig und schüttelt dann zwei Stunden auf der Maschine. Jetzt ist nur noch sehr wenig unzersetztes Phosphorpentachlorid am Boden, und je nach der Zimmertemperatur schwimmt mehr oder weniger schön krystallisiertes, durchsichtiges (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat auf dem Chloroform. Man öffnet die Flasche vorsichtig, um den Chlorwasserstoffdruck langsam zu entlassen, und giesst so in ein 750 cm³-Becherglas ohne Ausguss, dass das unzersetzte Phosphorpentachlorid in der Flasche verbleibt.

¹⁾ Helv. 12, 368 (1929).

Man spült mit 20 cm³ Chloroform in Anteilen nach, und überschichtet dann mit 500 cm³ trockenem Äther. Dabei bilden sich in der Berührungszone massenhaft Krystalle. Man lässt das Becherglas gut bedeckt drei Stunden stehen und mischt dann mit einem Glasstab. Dabei scheidet sich das (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat vollständig aus. Am anderen Tage saugt man ab, wäscht mit wenig Aceton nach und trocknet im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute an rein weissem analysenreinen Produkt: 43,7 g = 99,7% der Theorie; durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wird es in der Regel optisch rein.

2. Aus (—)-Ephedrin-chlorhydrat und Thionylchlorid.

In einem 250 cm³-Weithalskolben mischt man 20 cm³ Thionylchlorid und 20 cm³ Chloroform und trägt, während man von aussen mit Wasser kühlt, 10 g fein gepulvertes natürliches (—)-Ephedrin-chlorhydrat ein. Die Reaktion ist träger als mit Phosphorpentachlorid. Darauf schüttelt man etwa ½ Stunde bei 20°, bis sich alles gelöst hat. Die klare goldgelbe Lösung überschichtet man mit 100 cm³ trockenem Äther. Wenn sich an der Grenzfläche reichlich Krystalle gebildet haben, mischt man durch behutsames Umschwenken. Man saugt ab und wäscht mit wenig Aceton nach. Das Produkt ist schwach gelblich gefärbt; Ausbeute 10,2 g = 93% der Theorie. Man muss mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, um es optisch rein zu erhalten; das analysenreine Rohprodukt zeigt etwa $[\alpha]_D^{20} = + 85^{\circ}$.

3. Aus (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat und Thionylchlorid.

2 g natürliches (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat trägt man in eine eisgekühlte Mischung aus 5 cm³ absolutem Chloroform und 4 cm³ reinem Thionylchlorid ein. Sie lösen sich ziemlich schnell auf, und schweflige Säure und Chlorwasserstoff entweichen ruhig. Man fällt bei 0° mit 100 cm³ absoluten Äther und erhält 2,15 g gelbliches Rohprodukt, $[\alpha]_D^{18} = + 73^{\circ}$, das bei zweimaligem Umkrystallisieren aus der fünffachen Menge absoluten Alkohols analysenrein und optisch rein wird.

Analysen:

Darstellung 1:

0,2231 g Subst. verbrauchten kalt 10,02 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard); nach 24-stündigem Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100° weitere 10,28 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Volhard);

0,2270 g Subst. verbrauchten kalt, jedoch nach Zusatz von Magnesiumoxyd, 20,70 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (Mohr);

4,690 mg Subst. gaben 9,375 mg CO₂ und 2,890 mg H₂O

4,755 mg Subst. gaben 0,28 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

C ₁₀ H ₁₅ NCl ₂	Ber. C	54,53	H	6,87	N	6,37	Cl	32,26	Cl ionogen	16,13%
	Gef. „	54,52	„	6,90	„	6,52	„	32,35; 32,34	„	15,93%

Darstellung 2:

0,2500 g Subst., in wässriger Lösung 24 Stunden auf 100° erhitzt, verbrauchten 22,57 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*).

Darstellung 3.

0,2290 g Subst. verbrauchten, wie 2 völlig hydrolysiert, 20,54 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*).

C₁₀H₁₅NCl₂ Ber. Cl 32,26%
Gef. „ 32,09; 32,27%

Eigenschaften: Aus der fünffachen Menge absoluten Alkohols krystallisiert (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat in durchsichtigen farblosen Krystallen, Smp. 201°, die sich leicht in Wasser lösen. Die Reaktion einer kalt bereiteten wässrigen Lösung ist schwach sauer gegen Lackmus, neutral gegen Kongo, und wird bei Zimmertemperatur erst im Verlaufe mehrerer Tage sauer gegen Kongo. Beim Erhitzen tritt die saure Reaktion gegen Kongo schneller ein; bei 100° ist die Hydrolyse in etwa 20 Stunden beendet. Zusatz von Magnesiumoxyd, Natriumacetat, Natriumoxalat, Natriumphosphat und ähnlichem beschleunigt die Hydrolyse.

Man kann daher die ionogen gebundene Hälfte des Chlorgehaltes in kalt bereiteter Lösung nach *Volhard* titrieren, die andere Hälfte dann nach 24-stündigem Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100°. Interessiert nur das Gesamtchlor, so kann man auch nach *Mohr*, jedoch mit Zusatz von Magnesiumoxyd titrieren, wenn man das Magnesiumoxyd bei Zimmertemperatur etwa zwei Stunden unter häufigem Umschwenken einwirken lässt.

Das spezifische Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt

$$[\alpha]_{5780}^{20} = + 121^1); \quad [M]_{5780}^{20} = + 266^0$$

jedoch ist häufiges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erforderlich, um es von etwa 116° auf diesen Betrag zu steigern. Die Rotationsdispersion ist normal:

$$[\alpha]_{6563}^{20} = + 90,7^0; \quad [M]_{6563}^{20} = + 199,5^0$$

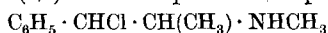
$$[\alpha]_{5893}^{20} = + 116,8^0; \quad [M]_{5893}^{20} = + 256,8^0$$

$$[\alpha]_{5460,7}^{26} = + 139,5^0; \quad [M]_{5460,7}^{20} = + 306,9^0$$

$$[\alpha]_{4861}^{20} = + 186,3^0; \quad [M]_{4861}^{20} = + 409,7^0$$

In 25-proz. Salzsäure ist das Drehungsvermögen dasselbe wie in Wasser.

Freies (+)-Chlor-pseudo-ephedrin



ist ein hellgelbes Öl von ähnlichem, aber weit stärkerem Geruche wie Pseudo-ephedrin. Es zersetzt sich so schnell, dass ich es nicht unverändert zur Analyse bringen konnte. Über die Zersetzungsprodukte soll in anderem Zusammenhange berichtet werden.

¹⁾ Höchster beobachteter Wert für gelbe Hg-Linie.

Chloroplatinat des (+)-Chlor-pseudo-ephedrins.

Eine Lösung von 1 g (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat in 10 cm³ n. Salzsäure wird mit 3 cm³ 34-proz. Platin(IV)chloridlösung versetzt. Das Chloroplatinat scheidet sich zuerst salbenartig mit tief orangeroter Farbe ab, wird aber beim Rühren krystallin und heller orangerot. Es lässt sich unzersetzt aus siedendem Wasser umkrystallisieren. Es schmilzt bei 188^o unter Zersetzung.

0,2856 g Subst., nicht umkrystallisiert, hinterliessen beim Glühen 0,0706 g Pt
 0,1986 g Subst., aus Wasser umkrystallisiert, hinterliessen beim Glühen 0,0494 g Pt
 0,1897 g Subst., aus Wasser umkrystallisiert, hinterliessen beim Glühen 0,0474 g Pt

$C_{20}H_{30}N_2Cl_8Pt$	Ber. Pt 25,12%
Gef. „	24,89; 24,87; 24,99%

Chloraurat des (+)-Chlor-pseudo-ephedrins.

Versetzt man eine Lösung von 1 g (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat in 25 cm³ n. Salzsäure unter Umschwenken mit 5 cm³ 20-proz. Gold(III)chloridlösung, so scheidet sich das Chloraurat in hellgoldgelben Nadeln ab. Es schmilzt bei 128^o. Im Gegensatze zum Chloroplatinat ist es lichtempfindlich und unbeständig gegen siedendes Wasser. Aber es lässt sich aus alkoholischer Salzsäure unzersetzt umkrystallisieren.

0,2963 g Subst., nicht umkrystallisiert, hinterliessen beim Glühen 0,1106 g Au
 0,1053 g Subst., aus alkohol. Salzsäure umkryst., hinterliessen beim Glühen 0,0392 g Au

$C_{10}H_{15}NCl_7Au$	Ber. Au 37,66%
Gef. „	37,33; 37,24%

Versuche zur sterischen Umlagerung des (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrates.

(+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat, neun Stunden mit der zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr erhitzt, verlor etwa $\frac{1}{7}$ seines Drehungsvermögens; es bleibt unentschieden, ob durch Zersetzung oder durch sterische Umlagerung. 21-tägiges Erhitzen auf 60^o mit der zehnfachen Menge Chloroform im Einschlussrohr beeinflusste das Drehungsvermögen nicht; allerdings ist die Löslichkeit in Chloroform gering.

Hydrolyse von (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat.

Mit Wasser im Einschlussrohr bei 100^o hydrolysiert sich (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat in 20 Stunden vollständig unter Abspaltung von 1 Mol HCl zu einem Gemische von (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin, in dem das (+)-Pseudo-ephedrin vorwaltet. Z. B. das reinste Präparat, $[\alpha]_{5780}^{20} = +121^{\circ}$ in frisch bereiteter wässriger Lösung von $c = 2,0554$, zeigt nach 22-stündigem Erhitzen dieser Lösung auf 100^o $[\alpha]_{5780}^{20} = +38,5^{\circ}$; Titration mit n. Natronlauge gegen Methylrot ergab Abspaltung von 1 Mol HCl. Aus dem Endwert der Drehung

errechnet sich ein Gemisch von etwa $\frac{1}{3}$ (–)-Ephedrin- und $\frac{2}{3}$ (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat. Ich habe mich durch besondere Versuche an Gemischen aus (–)-Ephedrin- und (+)-Pseudo-ephedrin-chlor- und -bromhydrat überzeugt, dass diese Berechnung zulässig ist.

Im Thermostaten bei 59–60° zeigten Drehungsabfall und Hydrolyse einer aus 4 g (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat und 200 cm³ Wasser kalt bereiteten Lösung folgenden Gang:

Minuten seit Beginn des Erwärmens	cm ³ 0,1-n. Lauge für 5 cm ³ Lösung gegen Methylrot	$K \cdot 10^{-4} 1)$ $\left[k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \right]$	α_D^{16}
0	0,20	—	+ 2,03°
52	0,37	0,33	+ 2,02°
96	0,54	0,395	+ 1,81°
116	0,60	0,361	+ 1,97°
176	0,86	0,406	+ 1,84°
370	1,40	0,378	+ 1,64°
652	2,69	0,566	+ 1,23°
709	2,91	0,577	+ 1,02°
954	3,12	0,507	+ 0,95°
1152	3,35	0,497	+ 0,84°
2108	4,06	0,449	+ 0,68°
3608	4,92	0,423	+ 0,67°
5005	4,85	—	+ 0,58°

Der Endwert für das Drehungsvermögen entspricht 38% (–)-Ephedrin-chlorhydrat und 62% (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat.

Leider stand mir für diese Versuchsreihe kein genügend konstanter Thermostat zur Verfügung; sie soll später mit besseren Hilfsmitteln wiederholt werden.

Immerhin zeigt sie, dass die Hydrolyse bei 60° innerhalb 84 Stunden vollständig war; der Endwert der Drehung entspricht wieder einem Gemische aus etwa $\frac{1}{3}$ (–)-Ephedrin und $\frac{2}{3}$ (+)-Pseudo-ephedrin.

Bei Zimmertemperatur zeigen wässrige Lösungen von (+)-Chlorpseudo-ephedrin-chlorhydrat eine sehr langsame Mutarotation, z. B. für $c = 5$:

Tage	$[\alpha]_D^{20}$
0	+ 116,6°
15	+ 110,9°
37	+ 104,2°
87	+ 85,7°

Nach 87 Tagen verbrauchten 6,9795 g (6,0080 g) der Lösung gegen Methylrot 4,32 (3,66) cm³ 0,1-n. NaOH, entsprechend einer Abspaltung von 27% des an C- gebundenen Chlors.

Mit Natriumacetat verläuft die Mutarotation bei Zimmertemperatur viel rascher (vgl. IV. Mitteilung²⁾).

¹⁾ Mit dekadischen Logarithmen berechnet.

²⁾ Helv. **12**, 404 (1929).

Bei 100° im Einschmelzrohr wird in 24 Stunden der Endwert $[\alpha]_D^{20} = + 36^\circ$ erreicht, entsprechend 40% (–)-Ephedrin- und 60% (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat.

II. (–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat.

Darstellung.

1. Aus (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat und Phosphorpentachlorid.

In eine aussen mit Wasser gekühlte Mischung von 8 g Phosphorpentachlorid und 10 cm³ absolutem Chloroform trägt man 3,5 g natürliches (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat innerhalb fünf Minuten ein; das Chlorhydrat löst sich alsbald unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung. Nach zwei Stunden kühlt man mit Eis und bringt das unzersetzte Phosphorpentachlorid durch vorsichtiges Zutropfen von absolutem Alkohol in Lösung; beim Verweilen in Eis scheiden sich dann 0,6 g reines (–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat ab. Äther fällt aus der Mutterlauge ein analysenreines Gemisch von viel (+)-Chlor-pseudo-ephedrin- und wenig (–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat in einer Menge, dass nahezu die theoretische Ausbeute erreicht wird; man kann zwar durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol Fraktionen mit (–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat anreichern, aber die Epimeren bei den benutzten Mengen nicht trennen.

2. Aus (–)-Ephedrin-chlorhydrat und rauchender Salzsäure.

In ein Einschmelzrohr gibt man 10 g natürliches (–)-Ephedrin-chlorhydrat und 10 cm³ rauchende Salzsäure, sättigt bei 0° mit gasförmigem Chlorwasserstoff, wobei das (–)-Ephedrin-chlorhydrat gröber krystallinisch wird, ohne aber die OH-Gruppe gegen Cl auszutauschen, schmilzt zu und erhitzt im Wasserbade. Etwas oberhalb 70° tritt völlige Lösung ein. Man hält drei Stunden¹⁾ auf 100° und bewahrt dann im Eiskasten auf. Im Laufe von Monaten krystallisiert reines (–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat in glänzenden glasklaren Krystallen aus. Die salzsaure Mutterlauge davon gibt beim Eindampfen im Vakuum stark rechtsdrehendes Chlorid, aus dem durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reines (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat hergestellt werden kann.

(–)-Chlor-ephedrin-chlorhydrat schmilzt bei 197° und zersetzt sich bei 199° unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung; es ist in absolutem Alkohol etwas schwerer löslich als (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat.

¹⁾ Belässt man nur eine Stunde auf 100°, so verwandeln sich nur $\frac{3}{4}$ des Ephedrins in Chlor-ephedrin; das Gemisch ist durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht trennbar.

0,2372 g Subst., Darstellung 1, verbrauchten nach völliger Hydrolyse 21,46 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*)

0,2703 g (0,2310 g) Subst., Darstellung 2, verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 24,55 (20,90) cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*)

C₁₀H₁₅NCl₂ Ber. Cl 32,26%
Gef. „ 32,09; 32,21; (32,08)%

Qualitativ wurde festgestellt, dass die Hydrolyse mit Wasser analog verläuft wie beim (+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrat, aber bei der schweren Zugänglichkeit des (—)-Chlor-ephedrin-chlorhydrates wurden keine Messungen gemacht; bei den Bromiden sind die Epimeren leichter erhältlich.

Frisch bereitete wässrige Lösungen, Darstellung 1, zeigten für $c = 3,223$:

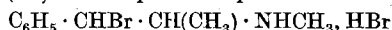
$$[\alpha]_{5780}^{20} = -75,4^{\circ}; [M]_{5780}^{20} = -166^{\circ}$$

für Darstellung 2, $c = 3,892$ in Wasser, wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = -75,8^{\circ}; [M]_D^{20} = -167^{\circ}$$

Gelegentlich der Chlorbestimmungen wurde festgestellt, dass die Hydrolyse bei 100° im Einschmelzrohr innerhalb 18 Stunden noch nicht vollständig ist, wohl aber innerhalb 24 Stunden; der bei 100° erreichte Endwert der Drehung, $[\alpha]_D^{20} = +11,6^{\circ}$, entspricht 51% (—)-Ephedrin und 49% (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat.

III. (+)-*Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat*



Darstellung: 12,9 g natürliches (—)-Ephedrin-bromhydrat

50 g Phosphorpentabromid

60 cm³ absolutes Chloroform.

In das Gemisch von Phosphorpentabromid und Chloroform trägt man das (—)-Ephedrin-bromhydrat unter Eiskühlung ein. Dabei entwickelt sich nur wenig Bromwasserstoff, und die Hauptmenge Phosphorpentabromid bleibt unangegriffen. Man schüttelt darauf drei Stunden lang auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur, bis, abgesehen von einem Rest Phosphorpentabromid, eine klare bromfarbene Lösung entstanden ist. Von Zeit zu Zeit entlässt man vorsichtig den Bromwasserstoffdruck. Liegt die Zimmertemperatur unter 20°, so geht ein Teil des (—)-Ephedrin-bromhydrates nicht in Lösung; man hilft sich dann durch Auflegen warmer Tücher in vielfachen Lagen. Man giesst schliesslich vom unverbrauchten Phosphorpentabromid sorgfältig ab, spült mit zweimal 10 cm³ Chloroform nach, und überschichtet die Chloroformlösung mit 500 cm³ absolutem Äther. Haben sich genügend Krystalle gebildet, so mischt man gründlich, lässt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Aceton nach. Ausbeute an analysenreinem Produkt 16,2 g = 98% der Theorie. Smp. 174—175° unter Aufschäumen.

0,2511 g (0,2402) Subst. verbrauchten nach vierstündigem Erhitzen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade 16,19 (15,51) cm³ 0,1-n. AgNO₂ (Volhard)

C₁₀H₁₅NBr₂ Ber. Br 51,73%
Gef. „ 51,54; 51,64%

Die wässrigen Lösungen des Bromhydrates, ohne Erwärmen frisch bereitet, reagieren schwach sauer gegen Lackmus und neutral gegen Kongo, nehmen aber schon in etwa einer Stunde bei Zimmertemperatur saure Reaktion gegen Kongo an, sofort beim Aufkochen. Einstündiges Erhitzen auf 100° im Einschlußrohr genügt zur vollständigen Abspaltung des an Kohlenstoff gebundenen Broms als Bromwasserstoff. Entsprechend zeigen die wässrigen Lösungen Mutarotation, die schneller fortschreitet als bei den Chloriden. Wegen des Zeitverbrauchs beim Auflösen usw. ist es schwer, die Anfangsdrehung in Wasser richtig zu bestimmen.

Für $c = 5$ in Wasser für das oben beschriebene Produkt betrug $[\alpha]_D^{18} = +111,5$, möglichst schnell nach Beginn der Lösung bestimmt, stieg durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol auf $+124,5^0$ $[M]_D^{18} = +385^0$ und wurde durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol nicht verändert.

Bei Zimmertemperatur verläuft die Mutarotation wie folgt:

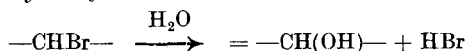
Stunden seit Beginn der Lösung	$[\alpha]_D$	$K \cdot 10^{-41}$ $\left[k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \right]$
0,1	111,5°	
1,3	110°	
5,3	111,7°	
73	99,7°	8,37
96	95,1°	9,37
142	88,8°	9,12
191	78,4°	10,83
243	70,2°	11,32
269	64,1°	11,83
336	59,4°	11,59
408	54,5°	11,11
480	37,6°	16,57
820	29,4°	14,31
964	26,4°	14,79
1079	24,1°	19,46
1344	23,5° ²⁾	

Daraus berechnet sich die Halbwertzeit zu etwa 290 Stunden. Wie in den analogen Fällen des (–)-Brom-ephedrin-bromhydrates und des

¹⁾ Mit dekadischen Logarithmen berechnet.

²⁾ Der Endwert der Mutarotation entspricht 33% (–)-Ephedrin- und 67% (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat.

(+)-Chlor-pseudo-ephedrin-chlorhydrates ist die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit diejenige monomolekularer Reaktionen. Aber besonders am Anfang und am Ende zeigen die Änderungen der Grösse, dass ausser der Hydrolyse



noch andere, bisher unbekannte Reaktionen mitspielen, wenn auch die Hydrolyse im Vordergrunde steht.

Die unregelmässigen Anfangswerte erinnern an die Beobachtungen von *F. P. Worly* und *J. C. Andrews*¹⁾ an wässrigen Glukose- und Galaktose-Lösungen bei 0°. Die dort gezogene Folgerung, dass die der Mutarotation entsprechenden Vorgänge nicht einer einfachen monomolekularen Reaktion entsprechen, sondern der Übergang von α - in β -Form über ein unbekanntes Zwischenprodukt verläuft, gilt mutatis mutandis auch hier; als Zwischenprodukt möchte ich ein Anlagerungsprodukt von Wasser an die —CHBr-Gruppe vermuten.

Bei 60° verlaufen Hydrolyse und Mutarotation erheblich schneller als bei Zimmertemperatur: 4 g (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat, in 200 cm³ Wasser gelöst, wurden in einem Thermostaten auf 59,4 bis 59,8° gehalten. In den unten angegebenen Zeitabschnitten wurden jeweils 10 cm³ entnommen, sofort auf 12—13° gebracht, im 100 mm-Rohr polarisiert, und dann 5 cm³ davon mit 0,1-n. Natronlauge gegen Methylrot titriert; 5 cm³ hätten nach vollständiger Hydrolyse 3,24 cm³ 0,1-n. Natronlauge verbrauchen müssen.

Minuten seit Beginn der Lösung	Temperatur (Celsius)	cm ³ 0,1-n. N ₂ O ₄ für 5 cm ³ Lsg.	α_D (100 mm)	$K^2)$ (aus dem Drehungsabfall)
				$\left[k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \right]$
2	59,80	0,35	2,30°	
24	59,55	1,15	1,66°	0,00793
44	59,45	1,55	1,22°	0,00642
65	59,75	2,05	0,81°	0,00669
85	59,70	2,35	0,64°	0,00660
150	59,50	2,80	0,35°	0,00578
280	59,60	3,10	0,22°	0,00130
438	59,50	3,15	0,23°	0,00105
1481	59,60	3,25	0,43°	
2935	59,85	3,20	0,40°	

Der Gang in der Grösse der Konstanten liess vermuten, dass sich das (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat teilweise zu (—)-Brom-

¹⁾ J. phys. Chem. **32**, 307 (1928).

²⁾ Mit dekadischen Logarithmen berechnet.

ephedrin-bromhydrat umlagert, und dass sich die beiden Epimeren mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander hydrolysieren.

IV. (–)-*Brom-ephedrin-bromhydrat*.

Man kann in der Tat auf folgende Weise (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat so gut wie vollständig zu (–)-Brom-ephedrin-bromhydrat umlagern:

5 g feinst gepulvertes (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat und 10 cm³ absolutes Chloroform werden im Einschmelzrohr 20 Tage unter gelegentlichem Umschwenken auf 60° gehalten. Anfangs gehen etwa $\frac{3}{4}$ in Lösung, bald setzen sich prächtige glashelle Krystalle des (–)-Brom-ephedrin-bromhydrates an den Glaswandungen ab, und langsam verwandelt sich alles feinpulverige (+)-Bromid in schön krystallisiertes (–)-Bromid, das also als Bodenkörper ausgeschieden wird. (Für präparative Zwecke genügt es, (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat mit der doppelten Menge Chloroform, fein gepulvert, solange auf dem Wasserbade am *Dimroth*-Kühler zu kochen, bis es grob krystallinisch geworden ist. Das ist in etwa 24 Stunden der Fall). 4,1 g (–)-Brom-ephedrin-bromhydrat (Substanz I) erhält man so in reiner Form; der Rest, den man aus der Chloroformlösung mit absolutem Äther fast analysenrein ausfällt (Substanz II), besteht etwa zu gleichen Teilen aus den beiden Epimeren; I zeigt in wässriger Lösung, ohne Zeitverlust bestimmt, $[\alpha]_D^{20} = -90,2$, II für $c = 2,9755$ $[\alpha]_D^{20} = +24^{\circ}$. Also sind etwa 90% umgelagert¹⁾.

0,2466 g (0,2465) Subst. I verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 16,10 (16,10) cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*)

0,1488 g Subst. II verbrauchten 9,42 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*)

C ₁₀ H ₁₅ NBr ₂	Ber. Br	51,73%
	Gef. „	I 52,17; 52,20; II 50,50%

¹⁾ Umgekehrt kann man in Chloroform gelöstes (–)-Brom-ephedrin-bromhydrat durch langes Erwärmen auf 60° partiell racemisieren: Von 2,1 g (–)-Bromid gingen bei 60° 0,7 g in 30 cm³ Chloroform in Lösung, $[\alpha]_D^{20} = +37,7$, während das Ungelöste unverändert $[\alpha]_D^{20} = -90^{\circ}$ zeigte. Beide Teile gaben bei der Analyse den auf C₁₀H₁₅NBr₂ stimmenden Bromgehalt; die Umlagerung beruht also auf der Schwerlöslichkeit des (–)-Brom-ephedrin-bromhydrates in Chloroform.

0,2492 g (0,2492) Bodenkörper verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 7,94 (7,85) cm³ 0,1-n. NaOH gegen Methylrot, und 16,00 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*).

C ₁₀ H ₁₅ NBr ₂	Ber. Br (an C-gebunden)	25,87	Br (gesamt)	51,73%
	Gef. „	25,42; 25,14	„	51,31%

0,3212 g Bromhydrat aus der Chloroformlösung verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 20,59 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (*Volhard*)

C ₁₀ H ₁₅ NBr ₂	Ber. Br	51,73%
	Gef. „	51,21%

Erwärmt man (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat oder (–)-Ephedrin-bromhydrat für sich allein ohne Chloroform 8 Tage lang unter Luftabschluss auf 60°, so ändert sich das Drehungsvermögen nicht.

Aus (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat erhält man (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat unter sterischer Umlagerung wie folgt:

In eine Glasstöpselflasche gibt man 30 cm³ absolutes Chloroform und 35 g Phosphorpentabromid, kühlt von aussen mit Eis und trägt 9 g fein gepulvertes natürliches (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat in etwa 6 Anteilen ein. Das Bromhydrat löst sich schnell auf, aber es entwickelt sich nur wenig Bromwasserstoff. Man schüttelt die wohlverschlossene Flasche eine Stunde lang bei Zimmertemperatur auf der Maschine, entlässt dann vorsichtig den Bromwasserstoff, der sich gebildet hat, und schüttelt nochmals eine Stunde. Das Phosphorpentabromid ist jetzt bis auf einen geringen Rest verbraucht. Man giesst die bromfarbene Lösung sorgfältig davon ab, spült mit zweimal 10 cm³ absolutem Chloroform nach, und überschichtet die blanke rotbraune Lösung mit 500 cm³ trockenem Äther. Man arbeitet auf wie S. 393 angegeben. Man erhält so etwas über 9 g analysenreines Rohprodukt:

0,4865 g Subst. verbrauchten nach völliger Hydrolyse 31,44 cm³ 0,1-n. AgNO₃
(Volhard)

C ₁₀ H ₁₅ NBr ₂	Ber. Br 51,73%
	Gef. „ 51,59%

Der Schmelzpunkt liegt bei 172—173°, das Drehungsvermögen, für $c = 2,4963$ in Wasser 30 Minuten nach Beginn der Lösung bestimmt, ist $[\alpha]_{5780}^{20} = -49^\circ$ und fällt bei Zimmertemperatur in 73 Stunden auf -25° . Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus der gerade hinreichenden Menge siedenden absoluten Alkohols (Löslichkeit 1 : 12, kalt 1 : 20), wobei jeweils etwa 16% in der Mutterlauge bleiben, steigt der Schmelzpunkt auf 175,5°, die Drehung auf

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -93^\circ; [M]_{\text{D}}^{20} = -287^\circ$$

*E. Schmidt*¹⁾ fand Smp. 174,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -92,89$ bis $-92,67^\circ$, für das aus (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat oder (—)-Ephedrin-chlorhydrat durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbade bereitete Präparat, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ich ziehe aber vor, vom Bromhydrat auszugehen, weil sonst das Präparat leicht ein wenig chlorhaltig wird.

Das (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat ist in Wasser erheblich schwerer löslich als das (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat.

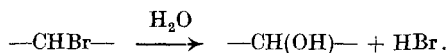
Die wässrige Lösung nimmt bald nach der Herstellung saure Reaktion gegen Kongo an, während sie, frisch bei Zimmertemperatur bereitet, nur gegen Lackmus, aber nicht gegen Kongo sauer reagiert, und zeigt übereinstimmend mit den Angaben von *E. Schmidt*²⁾ bei Zimmertemperatur Mutarotation wie folgt für $c = 2,4963$

¹⁾ Arch. Pharm. **252**, 115 (1914).

²⁾ Arch. Pharm. **252**, 116 (1914). Wenn *E. Schmidt* nach 45 Tagen die Beobachtung einstellen musste, weil sich die Lösungen trübten, so dürfte sich (+)-Pseudo-ephedrinbase wegen Alkaliabgabe aus dem Glase der Polarimeterröhren ausgeschieden haben. Bei mir blieb selbst in 232 Tagen die Ausscheidung aus, weil ich Röhren aus Jenaer Glas verwendete und sie zuvor tagelang mit warmer Salzsäure behandelt hatte.

Stunden seit Beginn der Lösung	t (Celsius)	α (200 mm- Rohr)	$[\alpha]_{5780}$
0,6	20°	- 4,64°	- 92,9°
3,9	20°	- 4,51°	- 90,3°
167,7	18°	- 2,00°	- 40,0°
452,2	16,5°	- 0,10°	- 2,0°
479,5	16,5°	+ 0,06°	+ 1,2°
619	18°	+ 0,40°	+ 8,0°
740	20°	+ 0,62°	+ 12,4°
884	19°	+ 0,83°	+ 16,6°
5616	20°	+ 0,83°	+ 16,6°

infolge Hydrolyse nach:



Dabei entsteht ein Gemisch von (+)-Pseudo-ephedrin und (—)-Ephedrin-bromhydrat in dem das (+)-Pseudo-ephedrin ein wenig überwiegt.

Die Halbwertzeit beträgt etwa 100 Stunden, also hydrolysiert sich das (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat schneller als das (+)-Pseudo-ephedrin-bromhydrat (vgl. S. 394).

(—)-Brom-ephedrin-bromhydrat, aus (+)-Brom-pseudo-ephedrin-bromhydrat umgelagert (vgl. S. 396), zeigte bei Zimmertemperatur dieselbe Mutarotation wie das obige unmittelbar aus (+)-Pseudo-ephedrin hergestellte, nämlich für $c = 2,500$ in Wasser:

Stunden seit Beginn der Lösung	t (Celsius)	α_D (200 mm- Rohr)	$[\alpha]_D$
0,67	19°	- 4,51°	- 90,2°
4,51	19°	- 3,86°	- 77,2°
24	19°	- 3,40°	- 68,0°
71	19°	- 2,41°	- 48,0°
117,5	18,5°	- 1,61°	- 32,2°
149	18°	- 1,28°	- 25,6°
191	18°	- 0,65°	- 13,0°
239	18°	- 0,27°	- 5,4°
287	19°	- 0,01°	- 0,2°
335	19°	+ 0,14°	+ 2,8°
383	18°	+ 0,30°	+ 6,0°
623	18°	+ 0,63°	+ 12,6°
1056	18°	+ 0,79°	+ 14,2°
1104	18°	+ 0,79°	+ 14,2°

Die beiden Präparate sind also völlig identisch.

Nach 46-tägiger Hydrolyse bei Zimmertemperatur verbrauchten 5 cm³ Lösung = 0,1250 g (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat 3,99 cm³ 0,1-n. NaOH gegen Methylrot und 8,03 cm³ 0,1-n. AgNO₃ (nach *Volhard*), entsprechend der Abspaltung von 1 Mol HBr:

C ₁₀ H ₁₅ NBr ₂	Ber. Br (C-gebunden) 25,87	Br (gesamt) 51,73%
	Gef. „ „ 25,47	„ „ 51,34%

Der Endwert der Mutarotation entspricht 33% (—)-Ephedrin und 67% (+)-Pseudo-ephedrin. Erhitzt man eine frisch bereitete wässrige Lösung von (—)-Brom-ephedrin-bromhydrat eine Stunde lang bei 100° im Einschmelzrohr, so erzielt man eine Enddrehung von $[\alpha]_{5780}^{20} = +11,6^{\circ}$ und vollständige Hydrolyse:

9,55 g Lösung, entsprechend 0,2365 g Ausgangsmaterial, verbrauchten gegen Methylrot 7,70 cm³ 0,1-n. NaOH statt theoretisch 7,65 cm³.

Um aus derartigen Lösungen das (—)-Ephedrin zu isolieren, arbeitet man nicht alkalisch auf, sondern sauer oder neutral. Man verwandelt mit Silberchlorid in die Chlorhydrate und krystallisiert diese aus absolutem Alkohol um; die ersten Krystallfraktionen enthalten das (—)-Ephedrin, das *E. Schmidt*¹⁾ bei alkalischer Aufarbeitung entgangen ist.

Ich habe sowohl aus den kalt wie heiss hydrolysierten Lösungen auf diese Weise (—)-Ephedrin- und (+)-Pseudo-ephedrin-chlorhydrat in reiner Form isoliert und durch Mischschmelzpunkt, Chlorgehalt und Drehungsvermögen identifiziert.

Herrn Dr. *Bürki*, Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Basel, danke ich herzlich für stete Bereitschaft zu fördernder Aussprache.

Basel, Physikalisch-chemische und Pharmazeutische Anstalt
der Universität, März 1929.

Über Diastereomerie IV²⁾.

Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Schwefelsäure

von Hermann Emde.

(12. III. 29.)

Bei seinen Versuchen zur Inaktivierung des natürlichen (—)-Ephedrins und (+)-Pseudo-ephedrins fand *E. Schmidt*³⁾ mit *F. W. Calliess*⁴⁾, dass die Chlorhydrate beider Basen bei kurzer Einwirkung kalter konz. Schwefelsäure in der Hauptsache in ein und dasselbe innere Salz (I) eines O-Schwefelsäure-esters übergehen, $[\alpha]_{D}^{15} = +109^{\circ}$; Smp. 243—244°.

¹⁾ Arch. Pharm. **252**, 118 (1914).

²⁾ III. Mittlg., vgl. Helv. **12**, 384 (1929).

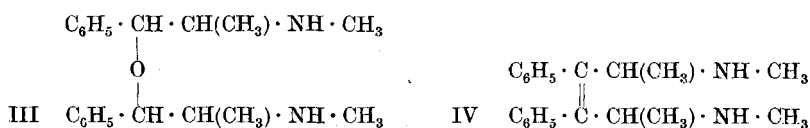
³⁾ Arch. Pharm. **250**, 155 (1912); **252**, 123 (1914).

⁴⁾ Diss. Marburg 1912, S. 35, Arch. Pharm. **250**, 159 (1912).



Es wird bei langer Behandlung mit siedendem Wasser, besser mit siedender Salzsäure, zu einem Gemisch von (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin hydrolysiert. Dasselbe „Ephedrin-sulfobetain“ erhielt *E. Schmidt* neben (+)-Pseudo-ephedrin-sulfat aus (–)-Brom-ephedrin-bromhydrat (II) (vgl. S. 396) in alkoholischer Lösung mit Silbersulfat, wenn auch in schlechter Ausbeute.

Neben diesem (+)-Pseudo-ephedrin-O-monoschwefelsäure-ester, wie man das Sulfobetain¹⁾ *E. Schmidt's* analog der Atropin- und Scopolaminschwefelsäure von *Willstätter* und *Hug*²⁾ richtiger nennt, soll sich in den Mutterlaugen eine Anhydroverbindung III finden.



Bei tagelanger Einwirkung kalter konz. Schwefelsäure auf (–)-Ephedrin oder (+)-Pseudo-ephedrin soll Apo-ephedrin IV entstehen, das nur unzureichend charakterisiert werden konnte. Als einziger der bis dahin bekannten Ephedrin-Abkömmlinge liefert Apo-ephedrin mit Quecksilber(II)chloridlösung eine fast unlösliche Fällung.

Nun gibt auch das (+)-Di-desoxy-ephedrin, das ich³⁾ bei der katalytischen Reduktion von (+)-Chlor(Brom)-pseudo-ephedrin zu (+)-Desoxy-ephedrin als Nebenprodukt erhielt, gleichfalls mit Quecksilber(II)chloridlösung eine schwer lösliche Fällung.

Ich habe es daher mit dem Apo-ephedrin von *E. Schmidt* verglichen. Das Apo-ephedrin ist ein kompliziertes Gemisch polymerer Basen etwa von der Art, wie man es bei der technischen Herstellung von Äthylendiamin aus Äthylendibromid und Ammoniak als Nebenprodukt erhält. Ich habe es nicht entwirrt, sondern mich damit begnügt, seine Nicht-Identität mit (+)-Di-desoxy-ephedrin festzustellen.

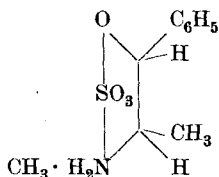
Die Entstehung von (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester aus (–)-Ephedrin bei kurzer Einwirkung von konz. Schwefelsäure ist von *E. Schmidt* richtig als sterische Umlagerung des (–)-Ephedrins zum (+)-Pseudo-ephedrin gedeutet worden. Den epimeren (–)-Ephedrin-schwefelsäure-ester darzustellen ist mir nicht gelungen, ich erhielt nur seine Hydrolysenprodukte, (–)-Ephedrin- und (+)-Pseudo-ephedrin-sulfat unter Bedingungen, bei denen der sehr stabile (+)-Pseudo-ephedrin-schwefelsäure-ester völlig beständig ist. Der Anhydroverbindung III von *E. Schmidt* bin ich nicht begegnet.

¹⁾ Die Bezeichnung Betain bleibt besser den inneren (intramolekularen) Salzen quartärer Basen vorbehalten.

²⁾ Z. physiol. Ch. **79**, 155 (1912).

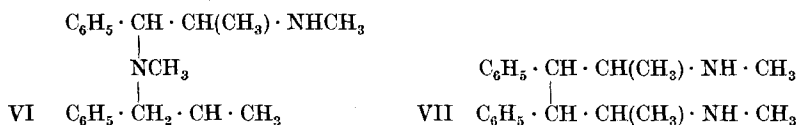
³⁾ Helv. **12**, 375 (1929).

Nach den Ausführungen in der I. Mitteilung¹⁾ kommt dem (+)-Pseudo-ephedrin-schwefelsäure-ester die Stereoformel V zu; man kann seine Beständigkeit als weitere Stütze für die Auffassung betrachten, dass OH- und NH·CH₃-Gruppe im Pseudo-ephedrin einander nahe stehen, und die Unbeständigkeit der (hypothetischen) epimeren (—)-Ephedrinverbindung als Stütze dafür, dass im Ephedrin OH- und NH·CH₃-Gruppe voneinander entfernt sind.



V (+)-Pseudo-ephedrin-O-monoschwefelsäure-ester.

Für das (+)-Di-desoxy-ephedrin kommen gemäss der Bildungsweise zunächst die beiden folgenden Konstitutionsformeln VI und VII in Frage, je nachdem ob ein Mol. Chlor-ephedrin als Chloralkyl



mit einem Mol. Desoxy-ephedrin unter Bildung eines sec.-tertiären Diamins reagiert hat (VI), oder ob bei der katalytischen Hydrierung zwei Ephedrinreste unter C—C-Bindung so zu einem substituierten Dibenzylderivat (VII) zusammengetreten sind, wie aus Benzylhalogeniden bei der katalytischen Halogenabspaltung Dibenzyl entsteht²⁾.

Die Formel des sec.-tertiären Diamins (VI) konnte ich dadurch ausschliessen, dass ich aus (+)-Desoxy-ephedrin und (+)-Chlor-ephedrin unter den Bedingungen der katalytischen Reduktion, jedoch ohne Katalysator, keine Spur (+)-Di-desoxy-ephedrin erhielt. Vielmehr blieb das (+)-Desoxy-ephedrin unverändert, und das (+)-Chlor-ephedrin wurde zu (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin hydrolysiert, und zwar unter dem Einflusse des Natriumacetates, trotzdem streng neutral gegen Lackmus eingestellt worden war, mit erheblich grösserer Geschwindigkeit als mit Wasser allein³⁾.

Ob demnach Formel VII eines Dibenzylderivates für (+)-Di-desoxy-ephedrin zutrifft, bleibt noch zu untersuchen.

¹⁾ Helv. **12**, 370 (1929).

²⁾ W. Schmidt, Diss., Erlangen 1927, S. 65.

³⁾ Vgl. Helv. **12**, 391 (1929).

Experimentelles.

1. (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester aus (—)-Ephedrin¹⁾.

In 100 g eisgekühlte konz. Schwefelsäure trägt man 20 g natürliches (—)-Ephedrin-chlorhydrat in etwa 40 Anteilen innerhalb 10 Minuten ein. Dabei entwickelt sich lebhaft Chlorwasserstoff. Man schüttelt unter Eiskühlung, bis sich alles gelöst hat, spült die Anteile von den Wandungen mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure nach unten, nimmt aus dem Eise und lässt 15 Minuten bei 15° stehen. Darauf giesst man unter Umrühren auf 200 g zerstoßenes Eis, wobei man auch von aussen mit Eis kühlt, und setzt 300 cm³ absoluten Alkohol hinzu. Dabei scheidet sich der (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester in schönen weissen Krystallnadeln ab. Man nutsch durch einen Glastiegel ab, wäscht mit Wasser nach und erhält etwa 10 g (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester.

Die Mutterlauge liefert noch ein wenig davon, ausserdem (+)-Pseudo-ephedrin- und (—)-Ephedrin-sulfat.

Man befreit die Mutterlauge auf dem Wasserbade von Alkohol, verdünnt sie mit Wasser, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd aus, lässt aber dabei eine schwach saure Reaktion gegen Kongo bestehen. Das Filtrat wird mit wenig Barytwasser schwach sauer gegen Lackmus gestellt und mit der gerade hinreichenden Menge Bariumchloridlösung umgesetzt; der Abdampfrückstand des Filtrates lässt sich durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, der geringe Mengen (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester ungelöst lässt, in etwa gleichviel (+)-Pseudo-ephedrin- und (—)-Ephedrin-chlorhydrat zerlegen.

Beide habe ich in reiner Form isoliert und durch Mischschmelzpunkt, Drehungsvermögen und Chlorgehalt identifiziert.

Diese Aufarbeitung der Mutterlauge habe ich einmal ohne jede Erwärmung durchgeführt, was wegen der Plastizität des Bariumsulfates lange Zeit erfordert, und habe die Sulfate als solche durch Krystallisation getrennt. Dabei erhielt ich über 1 g reines (+)-Pseudo-ephedrin-sulfat; unter diesen Bedingungen kann es nicht durch Hydrolyse von (+)-Pseudo-ephedrin-O-monoschwefelsäure-ester entstanden sein, sondern vielmehr durch Hydrolyse eines primär gebildeten, aber sehr labilen (—)-Ephedrin-schwefelsäure-esters, den zu isolieren mir nicht gelang. Den Schmelzpunkt fand ich bei 248—250° (Zersetzung); im übrigen bestätige ich die Angaben von *E. Schmidt*. Wässrige Lösungen, rein oder mit Natriumacetat, zeigen bei Zimmertemperatur innerhalb vier Wochen keine Mutarotation.

¹⁾ Vgl. Arch. Pharm. **252**, 123 (1914).

Die Rotationsdispersion ist normal; für $c = 1,9062$ in Wasser wurde gefunden:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{6563}^{20} &= + 85,3^{\circ}; & [M]_{6563}^{20} &= + 209^{\circ} \\ [\alpha]_{5893}^{20} &= + 110,8^{\circ}; & [M]_{5893}^{20} &= + 272^{\circ} \\ [\alpha]_{5460,7}^{20} &= + 131,5^{\circ}; & [M]_{5460,7}^{20} &= + 322^{\circ} \\ [\alpha]_{4861}^{20} &= + 171,9^{\circ}; & [M]_{4861}^{20} &= + 422^{\circ} \end{aligned}$$

2. Apo-ephedrin und Di-desoxy-ephedrin.

Darstellung von Apo-ephedrin.

In 100 g eisgekühlte Schwefelsäure trägt man 20 g natürliches (–)-Ephedrin-chlorhydrat ein und verfährt wie bei (+)-Pseudo-ephedrin-O-monoschwefelsäure-ester (S. 402) angegeben, lässt aber nicht 15 Minuten, sondern 5 Tage bei 15° stehen. Nach zwei Stunden hat sich die Lösung gelb gefärbt, die Farbe ändert sich dann nicht mehr. Man überführt die Lösung schliesslich in einen geräumigen, zur Destillation mit Wasserdampf hergerichteten Kolben, spült vorsichtig mit Wasser nach und fügt 250 g 40-proz. Natronlauge hinzu. Die Basen scheiden sich als weissliches Öl ab, das nach Pseudo-ephedrin riecht. Man treibt eine geringe Menge flüchtiger Bestandteile mit Wasserdampf ab. Das sind Monomethylamin, (+)-Pseudo-ephedrin, (–)-Ephedrin und ein nicht näher charakterisiertes nichtbasisches Öl, das höchst angenehm nach Rosen riecht. Die Hauptmenge der Basen geht mit Wasserdämpfen nicht über. Man nimmt mit Äther auf, trocknet mit Stangenkali und unterwirft den Rückstand der Destillation im Hochvakuum. Bei 0,7 mm wurde erhalten:

1. Vorlauf 158—160°,
2. Hauptfraktion 172°,
3. Rückstand über 300°,

sämtlich basische, nicht krystallisierbare Harze, die sich in Salzsäure ein wenig trübe lösen und mit Quecksilber(II)chlorid sehr schwer lösliche amorphe Fällungen geben. Alle drei Fraktionen drehten in salzsaurer Lösung nach rechts und waren sauerstoffhaltig:

1. Vorlauf:

4,360 mg Subst. gaben 12,210 mg CO₂ und 3,155 mg H₂O
 4,740 mg Subst. gaben 0,3587 cm³ N₂ (19°, 724 mm)
 4,020 mg Subst. gaben 0,30 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

2. Hauptfraktion:

4,335 mg Subst. gaben 12,495 mg CO₂ und 3,440 mg H₂O
 3,245 mg Subst. gaben 0,2381 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

3. Rückstand:

4,125 mg Subst. gaben 12,295 mg CO₂ und 3,050 mg H₂O
 4,575 mg Subst. gaben 0,3923 cm³ N₂ (18°, 724 mm)

	1	2	3
Gef. C	76,38	78,61	81,29
H	8,10	8,88	8,27
N	8,43; 8,40	8,17	8,23
O (Diff.)	7,09	4,34	2,21

Da Di-desoxy-ephedrin sauerstofffrei ist und unter 0,6 mm Druck bei 165° siedet, ist Apo-ephedrin deutlich verschieden von ihm, wenn auch nach Entstehung und Quecksilber(II)chloridreaktion Verwandtschaft vermutet werden darf.

Kein Di-desoxy-ephedrin ohne Katalysator.

Zur Prüfung, ob Formel VI, Seite 401, für (+)-Di-desoxy-ephedrin gilt, wurden analog dem Reduktionsansatze Seite 373 3,89 g (+)-Chlorpseudo-ephedrin-chlorhydrat und 3,27 g (+)-Desoxy-ephedrin-chlorhydrat in 50 cm³ Wasser kalt gelöst, einige Kubikzentimeter zur Beobachtung im Polarimeter abgetrennt (I), der Rest mit 6 g Natriumacetat versetzt und nach Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure genau neutral gegen Lackmus gestellt (II) und beide Lösungen nebeneinander bei Zimmertemperatur aufgehoben und von Zeit zu Zeit polarisiert. Folgendes sind die Messungen:

Stunden	t (Celsius)	α_D ¹⁾ ohne Natriumacetat für 200 mm-Rohr	α_D mit
0	22°	+ 17,08°	—
0,25	22°	—	+ 14,98°
2,70	17°	+ 17,24°	+ 14,88°
4,30	17°	+ 17,44°	+ 14,53°
20,67	18°	+ 17,52°	+ 11,47°
30	20°	+ 17,20°	+ 10,14°
44,7	19°	+ 17,16°	+ 8,33°
54	20°	+ 17,08°	+ 7,40°
68,6	20°	+ 17,18°	+ 6,32°
77,3	20°	+ 17,24°	+ 5,87°
116	20°	+ 17,08°	+ 4,63°
147,3	20°	+ 17,25°	+ 4,34°
173	20°	+ 16,91°	+ 4,02°
197	21°	+ 16,48°	+ 3,87°
222	22°	+ 16,80°	+ 3,77°
244	22°	+ 16,42°	+ 3,79°
309,5	18,5°	+ 16,52°	+ 4,13°
360	18,5°	+ 16,36°	+ 4,38°
454	18°	+ 16,20°	+ 4,42°

Demnach zeigt die Lösung ohne Natriumacetat nur die Mutarotation, die für (+)-Chlorpseudo-ephedrin-chlorhydrat in wässriger Lösung gefunden wurde (S. 391); aber die mit Natriumacetat eine weit schnellere: Pufferung mit Natriumacetat beschleunigt die Hydrolyse von (+)-Chlorpseudo-ephedrin-chlorhydrat.

¹⁾ Im 50 mm-Rohr beobachtet, auf 200 mm-Rohrlänge umgerechnet.

Beim Aufarbeiten der Lösung mit Natriumacetat wurde keine Spur Di-desoxy-ephedrin erhalten, das ja leicht durch Abtreiben der flüchtigen Basen mit Wasserdampf zu isolieren ist, sondern nur unverändertes (+)-Desoxy-ephedrin und die Hydrolysenprodukte des (+)-Chlor-ephedrins, nämlich (–)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin, sämtlich analytisch und polarimetrisch identifiziert. Damit scheidet Formel VI, Seite 401, für +-Di-desoxy-ephedrin aus.

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität, März 1929.

Halogensubstitutionsprodukte des Thyronins (Desjod-thyroxins).

von K. Schuegraf.

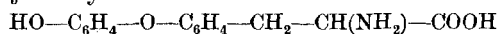
(13. III. 29.)

Nachdem *Ch. R. Harington* 1926 die Konstitution des Thyroxins aufgeklärt¹⁾ und durch die 1927 gemeinsam mit *G. Barger* ausgeführte Synthese die von ihm aufgestellte Formel (I) bestätigt hatte²⁾, lag es nahe zu untersuchen, ob durch teilweisen oder vollständigen Ersatz der Jodatome durch Brom oder Chlor der Hormoncharakter verändert wird. Zugleich durfte man erwarten, aus vergleichender Betrachtung der Wirkung verschieden substituierter Derivate Anhaltspunkte zu finden für die Feststellung, welche spezielle Atomgruppierung in der Thyroxinmolekel die spezifische Stoffwechselwirkung bedingt.

Zu diesem Zweck wurde sowohl die Jodgruppierung des Tyrosin-komplexes als die des Phenoxylrestes durch Brom bzw. Chlor ersetzt. Es ergeben sich demnach neun Möglichkeiten der Halogengruppierung. Sie werden durch das nachfolgende Schema veranschaulicht, in dem jeweils die obere Zeile die Halogenanordnung des Tyrosinkomplexes, die untere Zeile die des Phenoxylrestes ausdrückt. Die erste Gruppierung entspricht dem Thyroxin.

J J	J J	J J
J J	Br Br	Cl Cl
Br Br	Br Br	Br Br
Br Br	J J	Cl Cl
Cl Cl	Cl Cl	Cl Cl
Cl Cl	J J	Br Br

Zu der ersten Reihe der Verbindungen gelangt man durch Bromierung bzw. Chlorierung des Dijod-thyronins (II), das von *Harington* und *Barger* als Vorstufe des Thyroxins dargestellt worden ist. *Harington* hat für das Desjod-thyroxin



die Bezeichnung „Thyronin“ eingeführt³⁾.

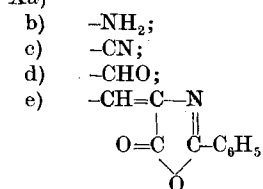
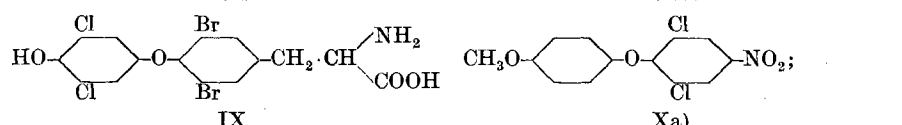
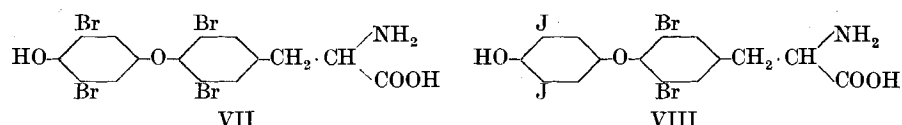
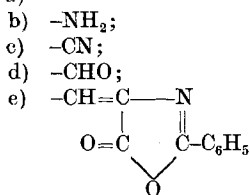
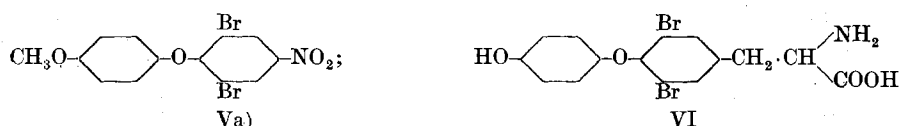
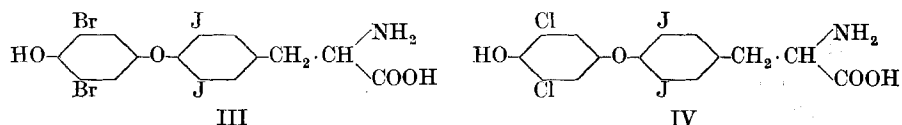
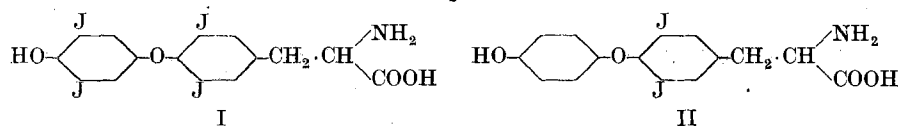
¹⁾ Biochem. J. **20**, 293 (1926).

³⁾ Biochem. J. **22**, 1430 (1928).

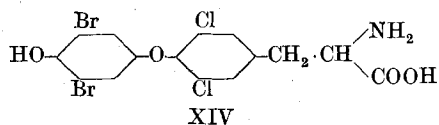
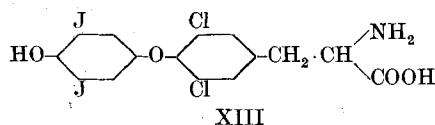
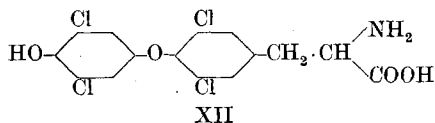
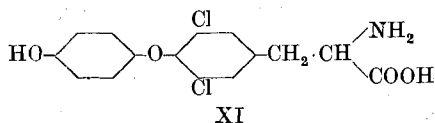
²⁾ Biochem. J. **21**, 169 (1927).

Um die Verbindungen der zweiten und dritten Reihe darzustellen, war es erforderlich, parallel dem Gang der *Harington-Barger*'schen Synthese das Dibrom-thyroxin (VI) und das Dichlor-thyroxin (XI) aufzubauen. Diese Aminosäuren können jodiert oder bromiert oder chloriert werden, wobei die verschiedenen Halogenkonfigurationen entstehen.

Über die pharmakologischen Untersuchungen dieser Thyroxin-analogen wird an anderer Stelle berichtet werden⁴⁾. Hier sei nur kurz erwähnt, dass ihre Wirksamkeit qualitativ mit der des Thyroxins übereinstimmt, während sie ihm quantitativ beträchtlich nachstehen.



⁴⁾ Vgl. auch *E. Abderhalden* und *E. Wertheimer*: Studien über den Einfluss von Substitutionen im Thyroxinmolekül und dessen Wirkung. *Z. ges. exptl. Med.* **63**, 557, (1928).



Experimenteller Teil.

3,5-Dijod-3',5'-dibrom-thyronin (III) = β -[3,5-Dijod-4-(3',5'-dibrom-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. Eine abgewogene Menge Dijod-thyronin¹⁾ (II) wird in einem Exsikkator auf einer flachen Schale der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, bis eine Gewichtszunahme eingetreten ist, die der Theorie für das Hydrobromid des bromierten Körpers entspricht.

Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt mit 15-proz. Salzsäure erhitzt und filtriert. Der ungelöste Teil wird in verdünntem Alkohol unter Zusatz von ein wenig Natronlauge gelöst und mit 30-proz. Essigsäure wieder gefällt. Der farblose, fein krystallinische Niederschlag schmilzt bei 245—246° unter Zersetzung. Die Verbindung ist auch in kochendem Eisessig und Alkohol unlöslich; von 15-proz. heisser Salzsäure wird sie sehr schwer, von verdünnterer schwer gelöst.

0,1941 g Substanz gaben 0,1068 g AgBr und 0,1363 g AgJ (*Baubigny-Chavanne*).

$C_{15}H_{11}O_4NBr_2J_2$ (682,86) Ber. Br 23,41; J 37,18%
Gef. „ 23,42; „ 37,95%

3,5-Dijod-3',5'-dichlor-thyronin (IV) = β -[3,5-Dijod-4-(3',5'-dichlor-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. Dijod-thyronin (II) wird in wenig Eisessig suspendiert und unter Kühlen mit einer Lösung der berechneten Menge Chlor in Eisessig versetzt, wobei Lösung eintritt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig unter vermindertem Druck möglichst vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird mit Eiswasser aufgenommen und abfiltriert. Der unlösliche Anteil wird in verdünntem Alkohol, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt wird, gelöst und mit verdünnter Essigsäure gefällt.

Das farblose krystallinische Produkt schmilzt bei 262° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Alkohol und auch in kochendem Eisessig nur sehr spärlich löslich. In 15-proz. heisser Salzsäure löst es sich schwer, in verdünnterer ziemlich leicht.

0,2020 g Substanz gaben 0,0996 g AgCl und 0,1618 g AgJ (*Baubigny-Chavanne*).

$C_{15}H_{11}O_4NCl_2J_2$ (598,85) Ber. Cl 11,94 J 42,74%
Gef. „ 12,19 „ 43,28%

¹⁾ C. R. Harington und G. Barger. *Biochem. J.* **21**, 179 (1927).

3,5-Dibrom-4-(4'-methoxy-phenoxy)-nitrobenzol (Va). 120 g 3,5-Dibrom-4-jod-nitrobenzol¹⁾ und 72 g Hydrochinon-monomethyläther werden in 600 cm³ Methyl-äthyl-keton in der Wärme gelöst und zusammen mit 70 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 16 Stunden lang im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Die heisse Ketonlösung wird vom Kaliumsalz abgetrennt. Beim Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Methyl-äthyl-keton gereinigt. Ausbeute: 80—90 g, entsprechend 70% der Theorie.

Die Verbindung bildet gelbliche Prismen vom Smp. 151—152°; sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Methyl-äthyl-keton.

0,1856 g Subst. gaben 0,1726 g AgBr.

0,1458 g Subst. gaben 0,1361 g AgBr.

C₁₃H₉O₄NBr₂ (403,0) Ber. Br 39,66%

Gef. „ 39,65; 39,68%

3,5-Dibrom-4-(4'-methoxy-phenoxy)-aminobenzol (Vb). In einem mit Rührwerk, Gaseinleitungs- und Abzugsrohr versehenen Kolben werden 160 g Zinn(II)chlorid in 500 cm³ Eisessig suspendiert und unter Rühren durch Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst. Man bringt darauf das Gefäß in ein Wasserbad und lässt bei 70° eine Lösung von 85 g der Nitro-Verbindung (Va) in 260 g heissem Eisessig zufließen. Dann erhitzt man das Wasserbad zum Sieden und setzt das Durchleiten eines kräftigen Chlorwasserstoffstromes noch 2—3 Stunden fort.

Man lässt über Nacht stehen. Die abgeschiedene Zinndoppelverbindung des Reduktionsproduktes wird abgenutscht und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das Zinndoppelsalz wird mit Natronlauge zerlegt und die freie Base in Äther aufgenommen. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung stellt man durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorhydrat dar.

Ausbeute: 79 g Chlorhydrat (das ist 80% der Theorie).

Die aus der Ätherlösung isolierte Base schmilzt nach Umkrystallisieren aus Spirit bei 117°.

6,217 mg Subst. gaben 6,238 mg AgBr

3,823 mg Subst. gaben 3,834 mg AgBr

C₁₃H₁₁O₂NBr₂ (372,93) Ber. Br 42,86%

Gef. „ 42,70; 42,68%

3,5-Dibrom-4-(4'-methoxy-phenoxy)-benzonnitril (Vc). Durch Vermischen der Lösungen von 465 g Kupfersulfat in 1,8 Liter heissem Wasser einerseits und 390 g Natriumcyanid in 0,9 Liter Wasser andererseits bereitet man eine Kupfer(I)cyanidlösung. Man lässt sie erkalten. Inzwischen trägt man in einem Rührkolben 75 g fein gepulvertes Chlorhydrat (Vb) rasch in 750 cm³ Eisessig ein und diazotiert, indem man

¹⁾ G. Körner und Contardi, Atti acad. Lincei **22**, I, 823; C. **1913**, II, 1040. Der Smp. dieser Verbindung wurde abweichend von den dortigen Angaben (135,5°) zu 152° (unkorr.) gefunden.

sogleich 25,5 cm³ Amylnitrit zuzügt. Im Verlauf von 5—10 Minuten ist alles gelöst. Die rotbraune Diazolösung wird nun unter gutem Röhren zu der erkalteten Kupfer(I)cyanidlösung gegeben, wobei sich unter Stickstoffentwicklung das Nitril ausscheidet. Das Rohprodukt, das noch mit viel Kupfersalz verunreinigt ist, wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Durch Ausschütteln mit Äther wird das Nitril ausgezogen. Aus der getrockneten Ätherlösung erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein rotgelbes Öl, das rasch erstarrt. Zur Entfernung harziger Verunreinigungen reibt man mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther an, nutscht ab und krystallisiert schliesslich aus diesem Gemisch.

Ausbeute: 35 g (50 % der Theorie), farblose Prismen vom Smp. 107°.

6,368 mg Subst. gaben	6,210 mg AgBr
4,016 mg Subst. gaben	3,917 mg AgBr
C ₁₄ H ₉ O ₂ NBr (383,0)	Ber. Br 41,74%
	Gef. „ 41,50; 41,51%

3,5-Dibrom-4-(4'-methoxy-phenoxy)-benzaldehyd. (Vd). 90 g wasserfreies Zinn(II)chlorid werden in 300 cm³ über Natrium getrocknetem Äther suspendiert und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gelöst. Zu der Lösung, die sich in zwei Schichten scheidet, gibt man eine Auflösung von 30 g Nitril (Ve) in 100 cm³ Chloroform. Man röhrt noch 5 Stunden unter Durchleiten eines kräftigen Chlorwasserstoffstromes und lässt über Nacht stehen. Am anderen Tag wird die abgeschiedene gelbe Zinn-Doppelverbindung des Imin-chlorhydrats abgenutscht, mit Äther gewaschen und schliesslich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Der Aldehyd wird gesammelt und erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen.

Aus der Mutterlauge der Imin-Zinn-Doppelverbindung kann eine weitere Menge Aldehyd gewonnen werden. Man schüttelt sie erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure aus. Nachdem so die Hauptmenge des Zinn(II)chlorids entfernt ist, wird das Äther-Chloroformgemisch über verdünnter Salzsäure abdestilliert. Der Rückstand-Rohaldehyd — ein braunes Öl — wird von der wässrigen salzsauren Flüssigkeit durch Dekantieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen und schliesslich, mit Bisulfitlauge versetzt, auf dem Dampfbad erwärmt. Die Bisulfitverbindung wird abgenutscht und mit Äther gut gewaschen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Aldehyd wieder in Freiheit gesetzt.

Die Gesamtausbeute an Aldehyd beträgt 24—26 g, entsprechend 80—85 % der Theorie.

Nach Umkrystallisieren aus wenig Eisessig schmilzt die Verbindung bei 98°.

4,245 mg Subst. gaben	4,113 mg AgBr
4,095 mg Subst. gaben	3,973 mg AgBr
C ₁₄ H ₁₀ O ₃ Br ₂ (385,91)	Ber. Br 41,42%
	Gef. „ 41,23; 41,29%

4-[3',5'-Dibrom-4'-(4''-methoxy-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-5-oxazolone (Ve).

20 g Aldehyd (Vd), 20 g wasserfreies Natriumacetat und 9,5 g Hippursäure werden in einer Reibschale innig miteinander verrieben. Die Mischung wird in einem Kolben mit 95 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Rühren 10 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten nutsch man den entstandenen gelben Krystallbrei ab. Das Produkt wird zweimal mit Wasser ausgekocht und kann dann ohne Reinigung weiter verarbeitet werden.

Nach dem Umkrystallisieren aus viel Eisessig beträgt der Smp. 195°.

Ausbeute: 22 g Azlakton, entsprechend 80% der Theorie.

6,573 mg Subst. gaben 4,668 mg AgBr

5,207 mg Subst. gaben 3,688 mg AgBr

C₂₃H₁₅O₄NBr₂ (528,96) Ber. Br 30,22%

Gef. „ 30,22; 30,14%

3,5-Dibrom-thyronin (VI) = β-[3,5-Dibrom-4-(4'-oxy-phenoxy)-phenyl]-α-amino-propionsäure. Zu 120 cm³ Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7, die mit Eis gekühlt und turbiniert wird, lässt man 120 cm³ Essigsäure-anhydrid zufließen. Zu dieser Mischung gibt man 20 g Azlakton (Ve) und 12 g roten Phosphor und kocht 3 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten filtriert man vom Phosphor ab und destilliert das Filtrat unter vermindertem Druck. Nach Entfernung der Essigsäure und der überschüssigen Jodwasserstoffsäure löst man den Rückstand in heisser 5-proz. Salzsäure. Die Lösung wird mit Kohle entfärbt und filtriert. Das noch heisse Filtrat wird mit Ammoniak versetzt bis eben zum Verschwinden der kongosauren Reaktion. Nach Abkühlen wird das abgeschiedene Produkt abgesaugt und mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen. Darauf wird die Aminosäure in 70-proz. Alkohol, dem ein wenig verdünnte Natronlauge zugesetzt wird, heiss gelöst, filtriert und mit siedend heisser verdünnter Essigsäure rasch angesäuert. Dabei scheidet sich aus der übersättigten Lösung das Dibrom-thyronin in Form glänzender Blättchen ab, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Eisessig. Von heisser 15-proz. Salzsäure wird sie ziemlich leicht gelöst.

Ausbeute: 11,5—13 g, entsprechend 70—80% der Theorie.

0,1436 g Subst. gaben 0,1251 g AgBr

C₁₅H₁₃O₄NBr₂ (430,94) Ber. Br 37,09%

Gef. Br 37,08%

3,5,3',5'-Tetrabrom-thyronin (VII) = β-[3,5-Dibrom-4-(3',5'-dibrom-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]-α-amino-propionsäure. 3,0 g Dibrom-thyronin (VI) werden der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt bis zur Gewichtsaufnahme von 1,8 g, das ist etwas mehr als theoretisch für das Hydrobromid der Tetrabrom-Verbindung (1,67 g) erforderlich ist. Das Bromierungsprodukt wird in heissem verdünntem Alkohol gelöst

und aus der Lösung durch Zugabe von alkoholischer Natriumacetat-
lösung die freie Aminosäure abgeschieden.

Ausbeute 3,5 g vom Smp. 241—242° (Zersetzung).

Die Verbindung ist in 15-proz. Salzsäure unlöslich; sie wird auch
von verdünnterer Salzsäure kaum gelöst. In heissem Eisessig ist sie
sehr wenig löslich, in Alkohol unlöslich.

3,855 mg Subst. gaben 4,922 mg AgBr
5,734 mg Subst. gaben 7,325 mg AgBr
 $C_{15}H_{11}O_4NBr_4$ (588,76) Ber. Br 54,29%
Gef. „ 54,34; 54,36%

3,5-Dibrom-3',5'-dijod-thyronin (VIII) = β -[3,5-Dibrom-4-(3',5'-
dijod-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. 4,31 g Dibrom-
thyronin (VI) werden in 85 cm³ 25-proz. Ammoniak gelöst und tropfen-
weise unter Umschütteln mit einer Lösung von 5,08 g Jod in 3,5 g Kalium-
jodid + 3,5 cm³ Wasser versetzt. Gegen Ende der Jodzugabe beginnt eine
krystalline Abscheidung. Das Ammoniak wird unter vermindertem Druck
abgedampft. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in heissem 80-proz.
Alkohol unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit
Tierkohle entfärbt. Aus der filtrierten Lösung fällt man durch Zusatz
von verdünnter Essigsäure die freie Aminosäure. Diese wird zur weiteren
Reinigung in das Mononatriumsalz übergeführt, indem man sie in
verdünnter Natronlauge löst und durch Zusatz von gesättigter Bicar-
bonatlösung die Natriumverbindung abscheidet. Um sie besser fil-
trieren zu können, bringt man die Fällung durch Erwärmen in Lösung,
aus der man beim Abkühlen das Natriumsalz krystallisiert erhält.
Man trennt es ab, löst es in Spirit unter Zusatz von wenig verdünnter
Natronlauge und fällt durch Zusatz von heisser verdünnter Essigsäure
das Dibrom-dijod-thyronin aus, ca. 2,3 g vom Smp. 229° (Zersetzung).

Die Verbindung ist unlöslich in Salzsäure und in Alkohol, sehr
wenig löslich in heissem Eisessig.

0,2112 g Subst. gaben 0,1177 g AgBr und 0,1466 g AgJ (*Baubigny-Chavanne*).
 $C_{15}H_{11}O_4NBr_2J_2$ (682,77) Ber. Br 23,41; J 37,19%
Gef. „ 23,71; „ 37,51%

3,5-Dibrom-3',5'-dichlor-thyronin (IX) = β -[3,5-Dibrom-4-(3',5'-di-
chlor-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. 3 g Dibrom-thy-
ronin (VI) werden mit 20 cm³ einer frisch bereiteten Eisessig-Chlor-Lösung
(20 g Eisessig, 2,8 g Chlor) versetzt. Durch Umschütteln wird Lösung
erzielt, worauf sich bald unter Erwärmung das Chlorhydrat des chlorierten
Produktes abscheidet. Es wird nach dem Erkalten abgenutscht, mit
wenig Eisessig gewaschen und an der Luft getrocknet. Darauf löst man
es unter Erwärmen in 2-proz. Salzsäure, versetzt mit Tierkohle und fil-
triert. Durch vorsichtige Zugabe von Ammoniak fällt man die Haupt-
menge der Aminosäure. Das Filtrat ist noch deutlich kongosauer und
gibt auf weiteren Zusatz von Ammoniak eine schwache Fällung eines

missfarbigen Produktes. Die Hauptfällung reinigt man, indem man sie noch einmal in gleicher Weise umfällt.

Die Verbindung schmilzt bei 234° unter Zersetzung, sie ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heissem Eisessig; von kochender 15-proz. Salzsäure wird sie sehr wenig gelöst.

4,157 mg Subst. gaben 5,496 mg CO₂ und 0,876 mg H₂O

3,303 mg Subst. gaben 4,405 mg AgCl+AgBr

C₁₅H₁₁O₄NCl₂Br₂ (499,84) Ber. C 36,01 H 2,22 Cl+Br 46,17%

Gef. „ 36,08 „ 2,35 „ 46,47%

Bestimmung von Cl und Br einzeln nach *Baubigny-Beck* (indirekte Analyse¹⁾).

0,2338 g Subst. gaben 0,3152 g AgCl+AgBr

0,3152 g AgCl+AgBr gaben 0,4501 g AgJ

C₁₅H₁₁O₄NCl₂Br₂ Ber. Cl 14,19 Br 31,98%

Gef. „ 14,94 „ 31,09%

3,5-Dichlor-4-(4'-methoxy-phenoxy)-nitrobenzol (Xa).

Arbeitsweise wie bei Va.

Ansatz: 90 g 3,5-Dichlor-4-amino-1-nitrobenzol²⁾, 70 g Hydrochinon-monomethyläther, 80 g wasserfreies Kaliumcarbonat, 450 cm³ Äthyl-methyl-keton.

Ausbeute 67—71 g (75—80% der Theorie).

Farblose Prismen aus Eisessig oder Äthyl-methyl-keton; Smp. 147°.

5,849 mg Subst. gaben 5,326 mg AgCl

5,867 mg Subst. gaben 5,367 mg AgCl

C₁₃H₉O₄NCl₂ (313,99) Ber. Cl 22,59%

Gef. „ 22,53; 22,63%

3,5-Dichlor-4-(4'-methoxy-phenoxy)-aminobenzol (Xb).

Arbeitsweise wie bei Vb.

Ansatz: 70 g Nitro-Verbindung (Xa) in 170 cm³ Eisessig; 170 g Zinn(II)chlorid in 550 cm³ Eisessig.

Ausbeute an Chlorhydrat 50 g entsprechend 70% der Theorie.

Die freie Base schmilzt nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 144°.

4,721 mg Subst. gaben 4,786 mg AgCl

5,209 mg Subst. gaben 5,273 mg AgCl

C₁₃H₁₁O₂NCl₂ (284,02) Ber. Cl 24,97%

Gef. „ 25,08; 25,04%

3,5-Dichlor-4-(4'-methoxy-phenoxy)-benzotrill (Xc).

Arbeitsweise wie bei Vc.

Ansatz: 50 g Aminchlorhydrat (Xb), 500 cm³ Eisessig, 22 cm³ Amylnitrit. Kupfer(I)cyanidlösung: 390 g Kupfersulfat in 1,3 Liter Wasser, 335 g Natriumcyanid in 750 cm³ Wasser.

Ausbeute ca. 20 g (45% der Theorie).

Das Nitril schmilzt bei 97°.

¹⁾ Ch. Z. **39**, 405 (1915).

²⁾ G. Körner und Contardi; Atti accad. Lincei **22**, I, 823; C. **1913**, II, 1040.

5,244 mg Subst. gaben 5,131 mg AgCl
 5,326 mg Subst. gaben 5,162 mg AgCl
 $C_{14}H_9O_2NCl_2$ (294,00) Ber. Cl 24,12%
 Gef. „ 24,21; 23,98%

3,5-Dichlor-4-(4'-methoxy-phenoxy)-benzaldehyd (Xd).

Arbeitsweise wie bei Vd.

Ansatz: 20 g Nitril (Xe) in 40 cm³ Chloroform gelöst; 75 g wasserfreies Zinn(II)chlorid in 250 cm³ absolutem Äther durch Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst.

Ausbeute 15 g (75% der Theorie).

4,590 mg Subst. gaben 4,441 mg AgCl
 6,823 mg Subst. gaben 6,590 mg AgCl
 $C_{14}H_{10}O_3Cl_2$ (297,00) Ber. Cl 23,88%
 Gef. „ 23,94; 23,89%

4-[3',5'-Dichlor-4'-(4'-methoxy-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-5-oxazolone (Xe).

Arbeitsweise wie bei Ve.

Ansatz: 15 g Aldehyd (Xd), 9,5 g Hippursäure, 15 g wasserfreies Natriumacetat, 50 cm³ Essigsäure-anhydrid.

Ausbeute: 18—19 g Azlaktone (80—85% der Theorie).

Nach Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz bei 191°.

4,982 mg Subst. gaben 3,263 mg AgCl
 5,560 mg Subst. gaben 3,643 mg AgCl
 $C_{23}H_{15}O_4NCl_2$ (440,05) Ber. Cl 16,12%
 Gef. „ 16,20; 16,21%

3,5-Dichlor-thyronin (XI) = β -[3,5-Dichlor-4-(4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure.

Arbeitsweise wie bei VI.

Ansatz: 18 g Azlaktone (Xe), 10 g roter Phosphor, 100 cm³ Jodwasserstoffsäure, d = 1,7, 100 cm³ Essigsäure-anhydrid.

Ausbeute ca. 11 g (80% der Theorie). Smp. 266° (Zersetzung).

In heisser 15-proz. Salzsäure schwer löslich; unlöslich in Alkohol; in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich.

0,1400 g Subst. gaben 0,1179 g AgCl
 0,1552 g Subst. gaben 0,1302 g AgCl
 $C_{15}H_{13}O_4NCl_2$ (342,03) Ber. Cl 20,73%
 Gef. „ 20,83; 20,75%

3,5,3',5'-Tetrachlor-thyronin (XII) = β -[3,5-Dichlor-4-(3',5'-dichlor-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. Chlorierung des Dichlor-thyronins (XI) entsprechend der Arbeitsweise bei IX. Farbloses, mikrokrySTALLINISCHES Produkt; Smp. 231° (Zersetzung). Sehr schwer löslich in heisser 15-proz. Salzsäure; ziemlich löslich in heisser 2-proz. Salzsäure; in Eisessig in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht löslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich.

5,678 mg Subst. gaben 7,854 mg AgCl
 6,633 mg Subst. gaben 9,173 mg AgCl
 $C_{15}H_{11}O_4NCl_4$ (410,92) Ber. Cl 34,51%
 Gef. „ 34,22; 34,21%

3,5-Dichlor-3',5'-dijod-thyronin (XIII) = β -[3,5-Dichlor-4-(3',5-dijod-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. Jodierung des Dichlor-thyronins (XI), entsprechend der Arbeitsweise bei VIII.

Smp. 229° (Zersetzung).

In 15-proz. Salzsäure unlöslich; in heisser 2-proz. Salzsäure schwer löslich; kaum löslich in Alkohol; in heissem Eisessig schwer löslich.

0,2323 g Subst. gaben 0,1138 g AgCl und 0,1860 g AgJ (*Baubigny-Chavanne*).

$C_{15}H_{11}O_4NCl_2J_2$ (593,85) Ber. Cl 11,94 J 42,74%
 Gef. „ 12,12 „ 43,30%

3,5-Dichlor-3',5'-dibrom-thyronin (XIV) = β -[3,5-Dichlor-4-(3',5'-dibrom-4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -amino-propionsäure. Bromierung des Dichlor-thyronins (XI) entsprechend der Arbeitsweise bei VII.

Farblose Nadelchen vom Smp. 240° (Zersetzung).

In heisser 2-proz. Salzsäure sehr schwer löslich; ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig; in Alkohol auch in der Siedehitze fast unlöslich.

Bestimmung der Gesamthalogene nach *Baubigny-Chavanne*.

0,2112 g Subst. gaben 0,2812 g AgCl + AgBr.

$C_{15}H_{11}O_4NCl_2Br_2$ (499,84) Ber. Cl + Br 46,17%.

Gef. „ 46,39%

Bestimmung von Cl und Br einzeln nach *Baubigny-Beck* (indirekte Analyse)¹⁾.

0,2812 g AgCl + AgBr gaben 0,3977 g AgJ.

$C_{15}H_{11}O_4NCl_2Br_2$ Ber. Cl 14,19 Br 31,98%

Gef. „ 13,94 „ 32,69%

Basel, Chemisches Laboratorium der
F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft.

Der enzymatische Abbau von Zellstoff und Baumwolle

von **O. Faust** und **P. Karrer**.

(19. III. 29.)

Vor anderthalb Jahren hat der eine von uns²⁾ gezeigt, dass die Abbaufähigkeit von Cellulose durch Schnecken-cellulase erhöht wird, wenn man die Cellulose zuvor einer Mercerisation unterwirft. Das kürzlich von dem anderen von uns³⁾ entworfene Bild über die Strukturveränderungen im Bau des nativen Cellulose-teilchens (wobei auch der

¹⁾ Ch. Z. **39**, 405 (1915).

²⁾ P. Karrer, *Helv.* **9**, 894 (1926).

³⁾ O. Faust, *Koll. Z.* **46**, 329 (1928).

Mercerisierungsvorgang berührt wurde) lehrt diese Verhältnisse verstehen: das kompakte, geschlossen aufgebaute Celluloseteilchen wird derart gelockert, dass ein Eindringen der Cellulase in das Innere des Teilchens ganz ausserordentlich erleichtert wird.

Unter diesem Gesichtspunkt war es von Interesse, die Wirkung noch anderer Behandlungsweisen an der Cellulose zu verfolgen, und zwar haben wir zu unseren Untersuchungen erstens Holzzellstoff verwendet, wie er für die Herstellung von Kunstseide gebraucht wird, und zweitens verschiedenartig behandelte Baumwolle. Es war erstens interessant, die Wirkung des Bleichvorganges zu verfolgen, und zweitens aber auch den Vorgang, der in der Kunstseidetechnik als „Reifeprozess“ der Alkalicellulose bezeichnet wird, und der darin besteht, die mercerisierte, ausgepresste und zerfaserte Cellulose eine gewisse Zeitlang bei nicht zu hoher Temperatur (zumeist bei Zimmertemperatur) sich selber zu überlassen, wodurch insbesondere eine erhebliche Herabsetzung der Viskosität der später daraus herzustellenden Lösung erzielt wird, eine Viskositätsverminderung, die in den meisten Fällen erst die technische Verarbeitbarkeit der Lösungen ermöglicht. Über die Wirkung dieses Vorganges auf die Teilchenstruktur war an der oben genannten Stelle¹⁾ ebenfalls ein Bild entworfen, das darin gipfelte, dass lediglich die Grösse des Teilchens mehr oder weniger weitgehend herabgesetzt wird, ohne dass die eigentliche Struktur gegenüber der Struktur der frisch mercerisierten Cellulose sich wesentlich ändert. Wenn dieses Bild richtig ist, darf auch der enzymatische Abbau einer solchen gereiften Alkalicellulose nach dem vollständigen Auswaschen des Alkalis gegenüber der Abbaugeschwindigkeit der nicht gereiften Alkalicellulose nicht wesentlich verändert werden.

Die experimentellen Ergebnisse, an einem normalen Kunstseidezellstoff gewonnen, sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1.

	Abbau
1. Gebleichter Kunstseidezellstoff mit 87% Alpha-Cellulose . . .	30,6%
2. Derselbe Zellstoff mercerisiert und dann sofort ausgewaschen .	47,2%
3. Derselbe Zellstoff mercerisiert, abgepresst, zerfasert und 24 Stunden gereift	49,7%
4. Wie unter 3., jedoch 4 Tage gereift	39,0%

Man sieht also deutlich, dass durch die Reife der Alkalicellulose, die für die Höhe der Viskosität von so ausschlaggebender Bedeutung ist, die enzymatische Abbaugeschwindigkeit der so behandelten Cellulose durch Schnecken-cellulase nicht beschleunigt wird, im Gegenteil scheint sogar nach einer längeren Reife wieder eine gewisse Verringerung einzutreten.

¹⁾ Siehe Fussnote 3, Seite 414.

Wie sind nun die Ergebnisse am ungebleichten Zellstoff? Untersucht wurde derselbe Zellstoff, an dem die in der vorstehenden Tabelle 1 wiedergegebenen Zahlen gewonnen sind, im ungebleichten Zustande. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 2.

	Abbau
1. Ungebleichter Kunstseidezellstoff	30,6%
2. Derselbe Zellstoff, mercerisiert und sofort ausgewaschen . . .	48,6%
3. Derselbe Zellstoff, mercerisiert, abgepresst, zerfasert und 24 Stunden gereift	56,1%
4. Wie unter 3., jedoch 4 Tage gereift	41,0%

Die am ungebleichten Zellstoff gefundenen Zahlen liegen also in genau demselben Sinne, wie die am zugehörigen gebleichten Stoff gefundenen, man darf sie sogar unter Berücksichtigung der nicht unerheblichen Fehlergrenzen solcher Versuche als gleich bezeichnen. Mit anderen Worten, der Bleichvorgang wie auch der Reifungsvorgang wirken in der Weise, dass eine Lockerung der Teilchenstruktur im Sinne einer Aufhebung der von verschiedenen Forschern erörterten Nebenvalezen nicht stattfindet.

Es ist in diesem Zusammenhange von Interesse, auch früher gewonnene Ergebnisse an Kunstseide, die *ceteris paribus* unter verschiedener Streckung hergestellt war, einmal zu erörtern:

Nach unseren früheren Untersuchungen¹⁾ wird Kunstseide um so weniger schnell enzymatisch abgebaut, je stärker der Zug war, unter dem sie hergestellt wurde. Wie anderen Orts erläutert, werden durch die Streckung bei der Koagulation die Nebenvalezen stärker wieder in Tätigkeit gesetzt, als das beim Fortlassen der Streckung bzw. bei nur schwacher Streckung der Fall ist; die Struktur nähert sich bei starker Streckung mehr wieder der Struktur der nativen Cellulose, ohne sie jedoch ganz zu erreichen.

Auch in diesem Lichte gesehen bietet also der enzymatische Abbau allerlei Interesse, er trägt sein Teil bei zur Klärung der Fragen, die bei den sogenannten hochmolekularen Stoffen auftreten und die in Wissenschaft und Technik gerade heute und wahrscheinlich noch für längere Zeit so stark umkämpft sind.

Wenn die oben geäußerten Anschauungen richtig sind, so darf bei einer Mercerisation unter Spannung die Cellulose nicht in dem gleichen Masse an Abbaufähigkeit zunehmen, wie bei der bisher untersuchten Mercerisation ohne Spannung. Um diese Frage zu prüfen, wurde Baumwollgarn des Handels, das sich gut unter Spannung mercerisieren lässt,

¹⁾ O. Faust, P. Karrer und P. Schubert, *Helv.* **11**, 231 (1928).

untersucht. Zur Verwendung kam erstens ein ungebleichtes Garn, das ausserdem auch einer Bleiche unterzogen wurde, und zweitens ein gebleichtes, nicht mercerisiertes Baumwollgarn des Handels.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 wiedergegeben:

Tabelle 3.

Enzymresistenz von verschieden behandeltem Baumwollmaterial.

Ansätze: Je 0,1000 g Material, 0,4 cm³ Enzymlösung (entsprechend 0,3 Schnecken), 2 cm³ Phosphatpuffer, p_H = 5,28, 2 cm³ H₂O, 3 Tropfen Toluol. 14 Tage bei 36° C.

	Abbau
A ₁ Ungebleichte Baumwolle	13,5%
A ₂ Dieselbe, unter Spannung mercerisiert	35,0%
A ₃ Dieselbe, ohne Spannung mercerisiert	49,0%
A ₄ Wie A ₁ , aber gebleicht	12,3%
A ₅ Wie A ₂ , jedoch gebleicht	23,7%
A ₆ Wie A ₃ , jedoch gebleicht	56,7%
B ₁ Gebleichtes Garn	12,2%
B ₂ Dasselbe, unter Spannung mercerisiert	30,3%
B ₃ Dasselbe, ohne Spannung mercerisiert	43,5%

Die in der Tabelle wiedergegebenen Werte bestätigen also einerseits die Ergebnisse von Tabelle 1 und 2, und andererseits die Auffassung, dass bei einer Mercerisierung unter Spannung die Strukturveränderungen des Celluloseteilchens (je nach dem Grad der angewendeten Spannung) nicht oder nicht in dem Masse auftreten, wie das beim Mercerisieren ohne Spannung der Fall ist. Die Ergebnisse stehen also in dieser Beleuchtung im besten Einvernehmen mit den Ergebnissen der Röntgenforschung, nach der unter starker Spannung mercerisierte Cellulose gegenüber dem Ursprungsmaterial ein gar nicht oder kaum verändertes Strukturbild ergibt, während ohne Spannung mercerisiertes Material nach dem Auswaschen des Alkalis das bekannte verwaschene Röntgen-diagramm zeigt.

Die Messung der enzymatischen Abbaugeschwindigkeit erweist sich somit als eine wertvolle Ergänzung anderer Methoden.

Zürich, Chem. Inst. der Universität, und Mannheim-Waldhof.

Über die katalytische Hydrierung von Phenol- und Naphtol-äthern mit Wasserstoff und Platin¹⁾

von E. Waser, H. Sommer, C. Landweer und C. Gaza.

(19. III. 29.)

Den ersten Anstoss, das Verhalten der Phenoläther gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff systematisch zu untersuchen, gab uns eine Beobachtung von E. Waser und E. Brauchli²⁾. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass bei der katalytischen Hydrierung von p-Methoxyphenyl-äthylamin die Methoxygruppe zu einem überraschend grossen Prozentsatze vom Kerne losgelöst wurde. Wir konstatierten damals eine Wasserstoff-Aufnahme von 3,81 Mol H₂ statt 3,0 Mol und es gelang uns nicht, die gewünschte, perhydrierte Ätherbase in reinem Zustand zu isolieren. Das Hauptprodukt der Reaktion (81%) war das Hexahydro-phenyl-äthylamin (Cyclohexyl-äthylamin), das sich auch bei der Hydrierung von Tyramin je nach den Reaktionsbedingungen in überwiegender Menge bildet³⁾.

Die Methoxygruppe zeigte somit ein qualitativ ähnliches Verhalten, wie die offene Phenol-Hydroxylgruppe, und es interessierte uns nun vor allem, ob auch in quantitativer Hinsicht Parallelen zu finden seien.

Es ist schon längere Zeit bekannt, dass die Methoxygruppe nicht besonders resistent gegen reduzierende Agentien ist. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu machen, seien etwa die folgenden, früheren Beobachtungen hervorgehoben, die in diesem Zusammenhange von besonderem Interesse sind:

Jpatjew und Lugowoj⁴⁾, die wie gewöhnlich unter sehr extremen Verhältnissen arbeiteten, geben an, dass Anisol bei 240° mit Wasserstoff unter 100 Atmosphären Überdruck bei Gegenwart von Nickel-oxyd etwa 50% Hexahydro-anisol neben wenig Cyclohexan und Cyclohexanol liefert, während Guajakol unter gleichen Bedingungen Hexahydro-guajakol, Hexahydro-benzol und Hexahydro-phenol ergibt.

W. Jpatjew und O. Philipow⁵⁾ erhielten unter den gleichen Bedingungen aus Diphenyläther nebeneinander Cyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexyläther, wobei zuerst Spaltung, dann Hydrogenisation

¹⁾ Die Arbeit wurde wesentlich gefördert durch namhafte Beiträge der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich und der eidg. Volkswirtschaftsstiftung. Beiden Institutionen sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

²⁾ E. Waser und E. Brauchli, Helv. **7**, 743, 756 (1924).

³⁾ Loc. cit. S. 755.

⁴⁾ Jpatjew und Lugowoj, Ж **46**, 470 (1914).

⁵⁾ W. Jpatjew und O. Philipow, B. **41**, 1001 (1908); s. ferner Jpatjew, B. **46**, 3589 (1913).

und schliesslich unter dem Einfluss des Nickeloxyds Ätherbildung beobachtet wurden. Gleiche Erfahrungen teilen *A. Mailhe* und *M. Murat*¹⁾ mit.

A. Skita und *W. Brunner*²⁾ zeigten, dass Chinin, Dihydro-chinin und Chinidin bei der Hydrierung mit kolloidem Platin bei erhöhter Temperatur (40—45°) und unter 3 Atmosphären Überdruck unter gleichzeitiger Abspaltung der Methoxylgruppe bis zu 6 Molekeln Wasserstoff aufnahmen. Ähnliche Erfahrungen machte *Skita*³⁾ bei der Hydrierung methoxylhaltiger Alkaloide. Thebain lieferte in saurer Lösung Dihydro-thebainon und Dihydro-thebainol; Chinin oder Dihydro-chinin gingen in Hexa- oder Dodekahydro-cinchonidin und Dihydro-chininid in Hexahydro-cinchonin über.

A. Skita und *H. Rolfs*⁴⁾ erhielten bei der Hydrierung von Phenacetin mit kolloidem Platin bei 75° unter 3 Atmosphären Überdruck Hexahydro-acetanilid, wobei in diesem Fall die Äthoxylgruppe abgespalten wurde.

Dieselben Autoren⁵⁾ zeigten, dass Anisidin und Phenetidin unter fast gleichen Bedingungen Cyclohexylamin neben Di-cyclohexylamin liefern, wobei ebenfalls die Alkoxygruppe abgespalten wird.

*T. B. Grave*⁶⁾ machte die Erfahrung, dass auch Substanzen, wie das 2-Methoxy-pyridin beim Hydrieren unter Druck (3,75 Atm.) mit kolloidem Platin ganz und mit Platinschwarz zu mindestens Dreiviertel die Methoxylgruppe als Methylalkohol verlieren, und zwar unter Aufnahme von 4 Molekeln Wasserstoff und Übergang in Piperidin.

Zur Erklärung der geschilderten Erscheinungen könnten die etwas forcierten Arbeitsbedingungen (erhöhter Druck, erhöhte Temperatur), unter denen sie zustande gekommen sind, herbeigezogen werden. Diese Faktoren tragen sicherlich dazu bei, dass das Gefüge der Molekeln aufgelockert wird und dass es dann zur Abspaltung der Alkoxygruppe in Form von Methyl- oder Äthyl-alkohol kommt. Diese Abspaltung wird zweifellos durch die Gegenwart des Katalysators begünstigt. Aber die Anwesenheit eines Katalysators ist nicht *conditio sine qua non*, denn die folgenden Beispiele lassen unschwer erkennen, dass die Abspaltung der Alkoxygruppe auch sonst unter schärferen Begleitumständen eintreten kann.

A. Mailhe und *M. Murat*⁷⁾ zeigten, dass gemischte Phenoläther bei Gegenwart von Nickel durch Wasserstoff bei 350—380° nicht hydriert, sondern in Phenol und Paraffin-Kohlenwasserstoffe oder in

1) *A. Mailhe* und *M. Murat*, Bl. [4] **11**, 122 (1912).

2) *A. Skita* und *W. Brunner*, B. **49**, 1600 (1916).

3) *A. Skita*, B. **49**, 1600 (1916) und B. **54**, 1560 (1921).

4) *A. Skita* und *H. Rolfs*, B. **53**, 1245 (1920).

5) *A. Skita* und *H. Rolfs*, loc. cit.

6) *T. B. Grave*, Am. Soc. **46**, 1460 (1924).

7) *A. Mailhe* und *M. Murat*, Bl. [4] **11**, 122 (1912).

Benzol und den betreffenden Alkohol gespalten werden, wobei in beiden Fällen der Kohlenwasserstoff oder der Alkohol durch das Nickel weiter zerlegt werden.

Hans Meyer und *A. Hofmann*¹⁾ überhitzten Anisol und fanden unter den Produkten Phenol.

*P. Schorigin*²⁾ erhielt beim starken Erhitzen von Phenetol mit Natrium Phenol, Äthylen, Äthan, Wasserstoff, wenig Alkohol, hochsiedende Produkte und verkohlte Substanz.

Während man früher geneigt war, die *Fokin-Willstätter*'sche Methode der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platinschwarz unter ganz geringem Überdruck und bei gewöhnlicher Temperatur als ein äusserst mildes Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung unbekannter Verbindungen anzusehen, sieht man heute immer deutlicher, dass diese Ansicht nur teilweise zu Recht besteht.

In einer früheren Mitteilung hat der Eine von uns³⁾ an verschiedenen Beispielen gezeigt, dass die katalytische Hydrierung nicht immer die einzige, sich abspielende Reaktion ist, sondern dass sie je nach den Umständen von verschiedenen andern Reaktionen (Veresterung, Acetylierung, Verseifung) begleitet sein kann.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen bilden eine neue Bestätigung dafür, dass die Reduktion mit aktiviertem Wasserstoff auch unter den mildesten Bedingungen oft so stark von Nebenreaktionen begleitet sein kann, dass die erwartete Haupt-Reaktion ganz in den Hintergrund tritt.

Ausgehend von der eingangs erwähnten Beobachtung am p-Methoxyphenyl-äthylamin nahmen wir uns vor, das Verhalten der einfachen Phenol- und Naphtoläther bei der katalytischen Hydrierung zu studieren. Da hiebei schon mehrere Reaktionsprodukte entstehen, haben wir es vorgezogen, die Untersuchung auf die Derivate der einwertigen Phenole zu beschränken. Wir haben zwar auch einige Abkömmlinge zweiwertiger Phenole (Guajakol, Safrol und Isósafrol) zu hydrieren versucht, die dabei angetroffenen Reaktionsverhältnisse lagen aber so kompliziert, dass wir die Resultate dieser Versuche nur in grossen Zügen im experimentellen Teil mitteilen wollen.

Hexahydro-anisol und Hexahydro-phenetol sind schon seit längerer Zeit bekannt. *L. Brunel*⁴⁾ hat beide nach der *Sabatier*'schen Methode erhalten und er erwähnt ferner, dass beim Überschreiten der Temperatur von 160° Nebenprodukte entstehen, ohne indessen anzugeben, welcher Art diese Nebenprodukte sind. *A. Skita* und *H. Rolfes*⁵⁾ haben ebenfalls Anisol und Phenetol hydriert, und zwar erhielten sie, bei An-

1) *H. Meyer* und *A. Hofmann*, M. **38**, 343 (1917).

2) *P. Schorigin*, B. **56**, 176 (1923).

3) *E. Waser*, Helv. **8**, 117 (1925).

4) *L. Brunel*, Bl. [3] **33**, 272 (1905).

5) *A. Skita* und *H. Rolfes*, B. **53**, 1245, 1253 (1920).

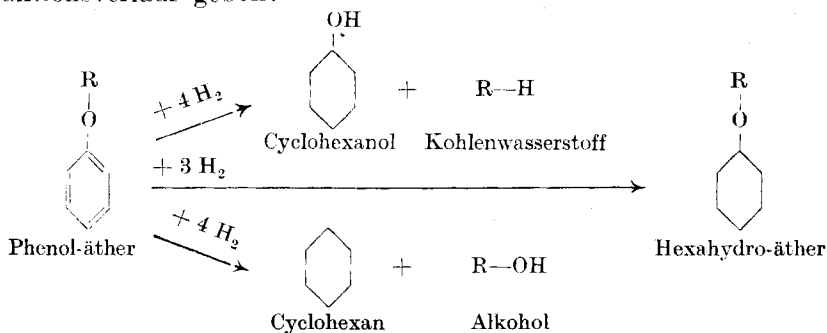
wendung von kolloidem Platin unter 3 Atmosphären Wasserstoff-Überdruck und bei 75°, die beiden hydrierten Äther in quantitativer Ausbeute.

Die Glaubwürdigkeit dieser Autoren steht ausser Zweifel und es ist daher um so merkwürdiger, dass wir unter viel milderen Bedingungen und mit einem sehr viel niedriger dispersen Katalysator (Platinschwarz) nicht nur aus dem Anisol, sondern auch aus allen andern von uns untersuchten Phenol- und Naphtoläthern stets mehrere Hydrierungsprodukte erhielten. Wir glauben, die Verschiedenheit unserer Resultate von denjenigen von *Skita* und *Rolfes* durch die verschiedene Stärke der Aktivität, vielleicht auch durch verschiedenen Sauerstoffgehalt oder durch verschiedene Oberflächen-Ausbildung der Katalysatoren erklären zu können. Aus einer Reihe von Versuchen der *Willstätter*'schen Schule ist es bekannt, dass sich Platin mit verschieden hohem Sauerstoffgehalt katalytisch durchaus ungleichartig verhält.

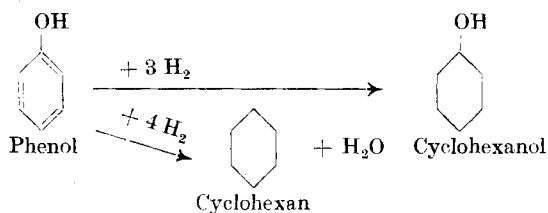
Wir fanden, dass man z. B. aus Anisol bei der katalytischen Hydrierung unter Verwendung von Platinschwarz als Katalysator die folgenden Produkte erhält:

Hexahydro-anisol
Cyclohexanol
Cyclohexan
Methylalkohol
Methan.

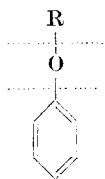
Die Art der Reaktionsprodukte blieb bei allen Äthern, die wir untersuchten, stets dieselbe und man kann daher folgendes Bild vom Reaktionsverlauf geben:



Die Hydrierung verläuft demnach zum Teil in ganz gleichem Sinne, wie bei den einfachen Phenolen:



Bei den Phenol-äthern tritt aber die Komplikation hinzu, dass der Sauerstoff beidseitig an Kohlenstoff gebunden ist. Falls nun bei der Hydrierung eine Spaltung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff überhaupt eintritt, so liegt kein prinzipieller Hinderungsgrund dagegen vor, dass sie sich sowohl zwischen Sauerstoff und Phenylrest (wie beim Phenol), als auch zwischen Sauerstoff und Alkylrest (R) im Sinne der beiden punktierten Linien vollzieht, wobei dann die entstandenen Spaltprodukte für sich fertig hydriert werden und neben dem hydrierten



intakten Äther auftreten. R kann dabei nach unseren Beobachtungen irgend ein aliphatisches Alkyl von C_1 bis C_6 und ausserdem sowohl nach unsern, wie nach den Beobachtungen anderer Autoren auch ein Phenylrest sein. Im letztern Falle handelt es sich um den Diphenyläther, der früher schon von *Jpatjew* und *Philipow*¹⁾ unter allerdings sehr extremen Bedingungen hydriert wurde. Wir wiederholten die Hydrierung des Diphenyläthers unter den denkbar mildesten Bedingungen und erhielten mit den Beobachtungen dieser beiden Autoren so gut übereinstimmende Resultate, dass wir auf deren Wiedergabe verzichten können.

Obschon wir, soweit wir die Literatur zu überblicken vermögen, die Ersten sind, denen die Isolierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei der Hydrierung von Phenoläthern unter den mildesten Bedingungen gelang, so ist darin nach dem eben Dargelegten doch nichts eigentlich Überraschendes zu erblicken.

Eine kaum bemerkbare, leichte Anomalie im Siedepunkt der höchsten Fraktion unserer Hydrierungsprodukte lenkte unsere Aufmerksamkeit noch nach einer anderen Richtung. Wir beobachteten nämlich stets, besonders beim Durchfraktionieren der Hydrierungsprodukte des Anisols, das Auftreten eines sehr geringen Rückstandes, dessen Siedepunkt höher lag als derjenige des höchstsiedenden, normalerweise zu erwartenden Anteils. Beim Hydrophenetol war dieser Rückstand kaum mehr zu bemerken und bei den übrigen, höheren Äthern verlor er sich ganz unter den Hydrierungsprodukten. Wir vermuteten das Vorhandensein von Methyl-cyclohexanol, dessen Siedepunkt um 8—14° höher liegen müsste als derjenige des Cyclohexanols, der höchstsiedenden Fraktion des Hydrierungsgemisches beispielsweise des Anisols.

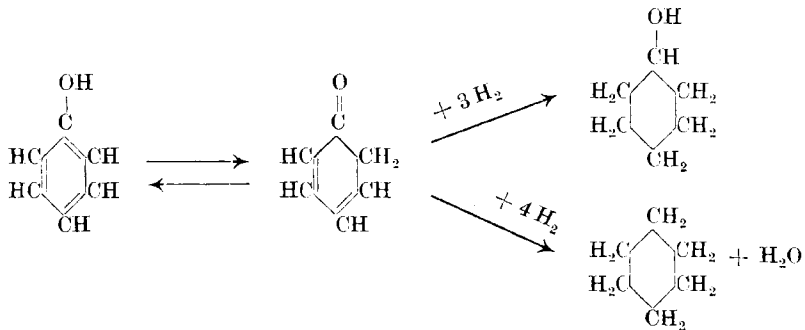
Wir glaubten ferner, Anhaltspunkte dafür zu besitzen, dass neben dem durch Abspaltung von Methylalkohol bei der Hydrierung des Anisols entstandenen Cyclohexan auch Methyl-cyclohexan sich gebildet habe.

Der sichere Nachweis von Methyl-cyclohexan und von Methyl-cyclohexanol unter den Hydrierungsprodukten von Anisol wäre höchst

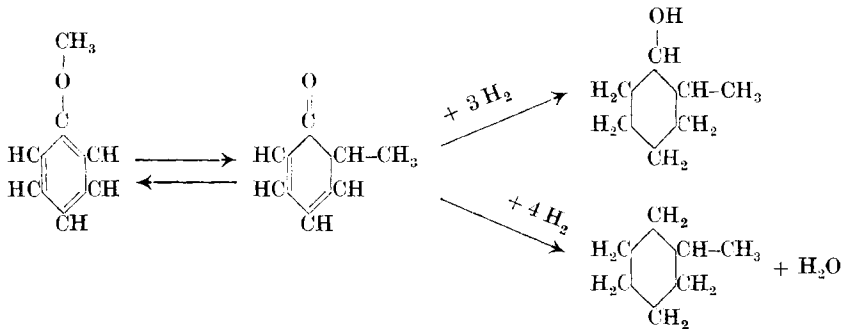
¹⁾ *W. Jpatjew* und *O. Philipow*, loc. cit.

wertvoll als Beweis dafür, dass eine Keto-Enol-Tautomerie nicht nur bei ungesättigten Hydroxyverbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe, sondern auch bei ungesättigten Äthern auftreten kann. Obschon natürlich bedeutende graduelle Unterschiede im Verhalten eines wandernden Wasserstoff-Atoms und einer wandernden Alkylgruppe vorauszusuchen wären, so wäre doch ein prinzipiell verschiedenes Verhalten eher von der Hand zu weisen als ein gleichsinniges, dies um so mehr, als man ja zahlreiche Beispiele für leicht sich vollziehende Alkylwanderungen kennt.

Wenn man sich den Reaktions-Mechanismus bei der Hydrierung der Phenole folgendermassen vorstellt:



so wäre es unseres Erachtens denkbar, dass sich die Hydrierung der Phenoläther (speziell des Anisols) im Sinne der nachstehenden Formelreihe abspielen kann¹⁾:



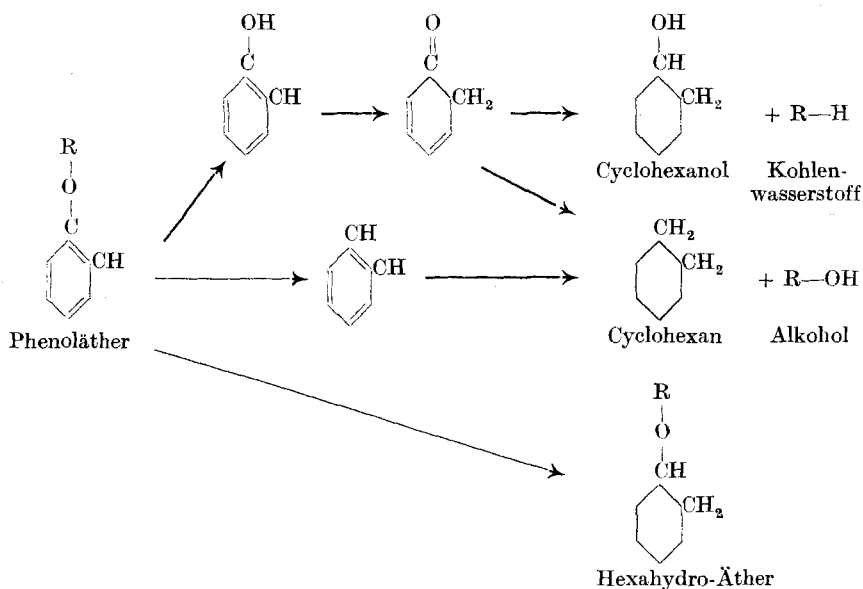
Wir haben sehr viel Mühe, Zeit und Material darauf verwendet, unsere Vermutung zu bestätigen, sind aber trotzdem nicht zum Ziel gekommen, obschon beispielsweise das Methyl-cyclohexanol in Form seines Naphtyl-urethans nicht schwer zu fassen sein sollte.

¹⁾ Man kann selbstverständlich sowohl hier wie bei der vorangehenden Formelreihe auch annehmen, dass die Wanderung des Wasserstoff-Atoms, bzw. der Methylgruppe in Para- oder event. in die Metastellung des Benzolkerns erfolgt. Doch ist dies für diese Betrachtung nicht von Bedeutung.

Der Reaktions-Mechanismus bei der Hydrierung der Phenoläther ist nach unsern Befunden nicht einheitlich. Wir haben es als nützlich erachtet, den hübschen Gedanken von *Vavon* und *Breton*¹⁾, das bei der Hydrierung von Phenol intermediär entstehende Cyclohexanon durch Zusatz von Carbonylreagentien, insbesondere von Semicarbazid abzufangen, auch bei den Phenol-äthern zur Ausführung zu bringen. Wir hydrierten die ganze Reihe der Alkyl-phenyl-äther nicht nur für sich, sondern auch bei Gegenwart von Semicarbazid-chlorhydrat, das sich nach den Mitteilungen der genannten Autoren für diesen Zweck am besten eignet. Ausnahmslos erhielten wir als Reaktionsprodukt neben Cyclohexan, Cyclohexanol und Hydro-äther das aus Cyclohexanon entstehende Cyclohexyl-semicarbazid in grösserer oder kleinerer Menge, und zwar gleichgültig, welche Länge die aliphatische Komponente des Äthers aufwies. Es gelang uns nicht, Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines Semicarbazid-Derivates, das sich von einem methylierten Cyclohexanon ableitet (s. obige Formelreihe), zu gewinnen.

Da sich nach unserer Auffassung ein Semicarbazon, bzw. ein Semicarbazid-Derivat nur beim intermediären Auftreten von Keton bilden kann, so ergibt sich daraus, dass die Hydrierung der Phenol-äther an drei verschiedenen Punkten der Molekel einsetzen muss:

1. Einsetzen der Hydrierung zwischen aliphatischer Kette und Äther-Sauerstoffatom, intermediäres Auftreten von Cyclohexanon, das seinerseits zu Cyclohexan und zu Cyclohexanol hydriert wird.



¹⁾ *G. Vavon* und *A. L. Breton*, Bull. [4] **37**, 296 (1925).

2. Angreifen des Wasserstoffs zwischen Phenylrest und Äther-Sauerstoffatom, Bildung von Alkohol und Benzol, das zu Cyclohexan hydriert wird.

3. Angriff des Wasserstoffs im Benzolkern, direkte Hydrierung zum Hydroäther ohne Nebenprodukt.

Wenn wir unsere Versuche überblicken, kommen wir zu dem Schluss, dass für den Ablauf jeder dieser Reaktionen gleich günstige Chancen vorhanden sind. Will man sich noch genauer ausdrücken, so kann man aus der nachstehenden Tabelle, welche einen summarischen Überblick über unsere Versuche an einwertigen Phenol- und Naphtol-äthern gibt, als Ergebnis ableiten, dass die Hydrierung dieser Substanzen zu genau einem Drittel zum perhydrierten Äther führt.

Substanz	Angewandte Menge g	Wasserstoff-Aufnahme		
		L(0°, 760 mm)	Mol	berechnet
Anisol	450	343,3	3,66	279,7
Phenetol	205	138,1	3,67	113,0
n-Propyl-phenyläther . .	6,7	4,09	3,70	3,32
n-Butyl-phenyläther . .	8,0	4,26	3,57	3,58
Isobutyl-phenyläther . .	7,5	4,1	3,66	3,36
Isoamyl-phenyläther . .	8,0	4,15	3,8	3,28
n-Hexyl-phenyläther . .	8,9	4,11	3,69	3,35
Äthyl- α -naphtyläther . .	8,6	6,28	5,59	5,61
Äthyl- β -naphtyläther . .	8,6	6,33	5,66	5,60

Während nämlich die eigentliche Hydrierung der Phenol-äther 3 Molekeln Wasserstoff erfordert, brauchen die beiden von uns nachgewiesenen Nebenreaktionen je 4 Molekel Wasserstoff. Da in allen unsern Versuchen nahezu oder genau 3,66 Molekeln Wasserstoff aufgenommen wurden, zeigt sich mit aller wünschbaren Deutlichkeit, dass die Perhydrierung der Phenol-äther nicht als Hauptreaktion betrachtet werden kann, sondern dass sie, wenigstens statistisch betrachtet, den beiden andern Reaktionen nur gleichgeordnet ist. Es wäre vielleicht der Mühe wert, noch zu untersuchen, in welchem gegenseitigen Verhältnis die beiden andern Reaktionen (Bildung von Cyclohexanol und von Cyclohexan) zu einander stehen. Wir haben indessen auf die Lösung dieser Frage, wenigstens vorläufig, verzichtet.

Auch die Naphtol-äther zeigen, wie dies aus den beiden letzten Zeilen der Tabelle sehr deutlich hervorgeht, ein durchaus analoges Verhalten; es entstehen nach unsern Beobachtungen die vom cis-Dekahydro-naphtalin sich ableitenden Derivate.

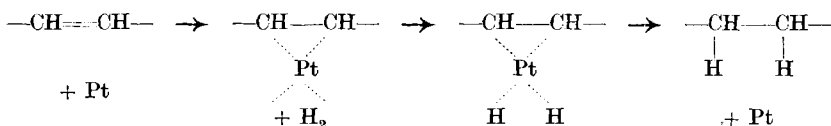
Bei den Äthern der zweiwertigen Phenole, von denen wir allerdings nur das Guajakol mit Erfolg untersuchten, liefert die Hydrierung naturgemäss eine etwas komplizierte Mischung von Reaktionsprodukten,

die wir im experimentellen Teil beschreiben. Vor längerer Zeit teilte mir Herr Kollege *L. Helfer* in Genf in freundlicher Weise mit, dass er bei der Hydrierung von Hydrochinon-monomethyl-äther und von 5-Methoxy-2-oxy-benzylalkohol ebenfalls eine ganze Reihe von verschiedenen Produkten erhielt, die sich in ähnlicher Weise von diesen beiden Substanzen ableiten, wie die im experimentellen Teil beschriebenen, von uns erhaltenen Produkte vom Guajakol.

Hier sei noch eine Eigentümlichkeit im Verhalten des Katalysators hervorgehoben, die sicherlich auch anderwärts schon beobachtet wurde, unseres Wissens aber bisher nicht in die Literatur übergang. Wir bemerkten nämlich nicht nur bei der Hydrierung der beiden Safrole, des Anisols und anderer Phenoläther, sondern auch z. B. beim Tyrosin, dass der Platin-Katalysator von Beginn an bis gegen das Ende der Wasserstoff-Absorption in der Hydrierungsflüssigkeit eine relativ beständige Suspension bildete und sich beim Unterbrechen des Schüttelns nur sehr langsam oder sehr unvollständig zu Boden setzte. Sobald aber die Wasserstoffaufnahme fast oder ganz beendet war, setzte sich das Platin fast momentan ab, man erhielt sofort völlig klare Lösungen. In mehreren Fällen wurde beobachtet, dass einzelne Partikel des sonst ganz gleichmässig schwarzen Platinmohrs gegen Ende der Reaktion Metallglanz annahmen.

Diese Erscheinungen können nicht auf eine Ermüdung des Katalysators zurückgeführt werden, da wir gerade beim Safrol und Isosafrol mehrfach neue Substanzmengen mit dem gleichen Platin-Katalysator ohne Beeinträchtigung der Hydrierungsgeschwindigkeit reduzieren konnten. Dieses merkwürdige Verhalten des Platins tritt auch dann sehr deutlich hervor, wenn man zu einem beendeten Hydrierungsansatz z. B. von Safrol, der also aus Dihydro-safrol und rasch sich absetzendem Katalysator besteht, frisches Safrol hinzugibt. Der Katalysator bildet sofort wieder eine mehr oder weniger beständige Suspension und setzt sich erst, wenn auch das neu hinzugefügte Safrol fertig hydriert ist, wieder mit normaler Schnelligkeit ab.

Wir wagen es nicht, die Frage zu entscheiden, ob aus diesem Verhalten des Katalysators, das wohl mit weitgehenden Änderungen im Dispersitätsgrad desselben verbunden ist, ein Schluss auf die Wirkungsweise des Platin-Katalysators im speziellen und der Katalysatoren im allgemeinen gezogen werden kann. Wir neigen zu der Ansicht, dass sich der Hydrierungs-Vorgang wenigstens in den von uns beobachteten Fällen im Sinne der folgenden Formeln abspielt:



Experimenteller Teil.

Allgemeines. Die Hydrierungsversuche wurden genau nach den schon verschiedentlich angeführten und genau beschriebenen Vorschriften¹⁾ durchgeführt, so dass sich ein näheres Eingehen darauf erübrigt. Es ist aber keineswegs überflüssig, zu betonen, dass wir uns stets bemühten, nur mit Substanzen von höchster erreichbarer Reinheit zu arbeiten. Dieser Faktor ist nämlich ausschlaggebend nicht nur für das Einsetzen der Hydrierung selbst, sondern vor allem für ein rüstiges Fortschreiten der Reaktion.

Das Ideal wäre gewesen, für sämtliche Versuche einen Katalysator ein und derselben Herstellungsart zu verwenden. Dies war leider nicht möglich, da wir über zu geringe Mengen Platin verfügten und da sich unsere Versuche über eine Reihe von Jahren erstreckten. Wir machen hauptsächlich kleine, aber an sich vollständig unvermeidliche Abweichungen von dem Standardrezept zur Herstellung von Platinschwarz für eine gewisse Streuung in den Versuchsergebnissen verantwortlich. Man sollte beispielsweise erwarten, dass sich bei der Hydrierung von Anisol unter Mitwirkung desselben Katalysators stets derselbe Gleichgewichtszustand zwischen den Endprodukten einstellt, was an der gleichbleibenden Wasserstoffzahl zu erkennen wäre. Wir konnten dies aus dem angeführten Grunde nicht erreichen und statt, dass die Wasserstoff-Absorption z. B. nach Aufnahme von 3,7 Molekeln Wasserstoff stehen geblieben wäre, stellten wir bei unsern vielfachen Versuchen zur Hydrierung von Anisol Wasserstoff-Zahlen fest, die zwischen 3,60 und 3,74 lagen. Es ist natürlich nicht von der Hand zu weisen, dass dabei auch die nicht immer ganz gleiche Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien eine gewisse Rolle spielt, doch äussern sich solche Faktoren nach unseren Erfahrungen eher in einer mehr oder weniger starken Verzögerung der Wasserstoff-Aufnahme. Hiefür bietet namentlich das von uns besonders eingehend untersuchte Anisol ein Beispiel (s. u.).

Falls genügend Ausgangsmaterial vorhanden war, so wurden die Hydrierungen immer so ausgeführt, dass die Phenol-äther in unverdünntem Zustand, ohne Lösungsmittel, zur Verwendung kamen. Der unter Wasser aufbewahrte Katalysator wurde in die Schüttelente eingesaugt, das Wasser durch Dekantieren mit absolutem Alkohol und dieser durch absoluten Äther verdrängt. Der Äther wurde schliesslich im Vakuum verdampft und hierauf das Ausgangsmaterial in die Ente gebracht. Die Hydrierungen wurden stets bei Zimmertemperatur und unter ganz geringem Überdruck von höchstens 1 m Wassersäule durchgeführt.

Jede Hydrierung wurde damit begonnen, dass der Katalysator durch Schütteln mit Luft während mehrerer Minuten aktiviert wurde.

¹⁾ S. z. B. E. Waser und E. Brauchli, *Helv.* **6**, 200 (1923); E. Waser und A. Gratsos, *Helv.* **11**, 950 (1928).

Die Luft wurde dann durch dreimaliges Evakuieren und Nachspülen mit Wasserstoff vollkommen durch das letztere Gas verdrängt. Wenn sich die Wasserstoffaufnahme verlangsamte, wurde das Aktivieren des Katalysators wiederholt.

Falls die bei der Reaktion aus den Phenoläthern abgespaltenen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden sollten, wurde dafür Sorge getragen, dass jedesmal vor dem Aktivieren das in der Schüttelente befindliche Gas mit reinem Wasserstoff in einen zweiten Gasometer gespült wurde. Wenn es uns auch nicht so sehr darauf ankam, die Kohlenwasserstoffe quantitativ zu bestimmen, so war doch unser Bestreben hauptsächlich darauf gerichtet, das Gasmisch sorgfältig vor einer Vermischung mit atmosphärischer Luft (Kohlendioxyd!) zu bewahren. Durch sinngemässe Einrichtung der ganzen Apparatur war dies leicht zu erreichen.

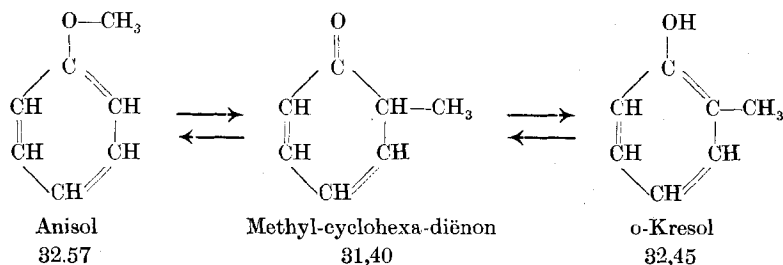
1. Hydrierung von Anisol.

Das im Handel erhältliche Anisol ist meist nicht besonders rein, was schon aus den oft ziemlich beträchtlichen Siedepunktverschiedenheiten hervorgeht. In der Regel wurde das Ausgangsmaterial 2—3mal unter gewöhnlichem Druck und hernach noch 1—2mal im Vakuum fraktioniert. Zur Hydrierung wurden nur Fraktionen verwendet, die innerhalb sehr enger Grenzen siedeten und deshalb als einheitlich angesehen werden konnten. Unser reinstes Präparat zeigte folgenden Siedepunkt: 152,2–152,4° unter 728 mm, Normalthermometer im Dampf. Um eine von uns vermutete Keto-Enol-Tautomerie nachzuweisen, wurde dieses Präparat in verschiedenen Zeitabständen vor und nach der Destillation auf seine Refraktion hin untersucht. Abgesehen von einer leichten Zunahme der Dichte zeigte sich die Molekular-Refraktion als durchaus konstant:

Untersuchung	D_{40}^{20}	n_D^{20}	Mol.-Refr. gefunden
vor der Destillation . .	0,9942	1,51699	32,90
unmittelbar nachher . .	0,9944	1,51720	32,90
nach 21 Tagen	0,9944	1,51716	32,90
nach 42 Tagen	0,9944	1,51707	32,89
unmittelbar nach erneuter Destillation .	0,9952	1,51693	32,85

Für die drei in Frage kommenden Isomeren würden sich folgende Molekular-Refraktionen berechnen¹⁾:

¹⁾ Siehe hiezu die Fussnote 1 auf S. 423.



Mit Hilfe des Refraktometers lässt sich also keine Spur der vermuteten Tautomerieerscheinung nachweisen.

Aus unseren verschiedenen Hydrierungsversuchen des Anisols sei folgende Auswahl in tabellarischer Zusammenstellung geboten:

Ver- such Nr.	Angewendete Menge			Aufgenommene Menge Wasserstoff		Berechnete Menge f. 3 Mol	Dauer der Hydrierung Arbeitstage
	Anisol g	Platin g	% des Anisols	cm ³ (0°, 760 mm)	Mol		
E 44	40,3	1,5	3,7	30621	3,68	25062	6
L 1	69,9	3,4	4,85	53643	3,70	43469	17
L 3	30,0	5,0	16,6	22398	3,60	18656	12
L 4	209,6	4,3	2,05	162251	3,74	130345	55
L 5	100,0	1,5	1,5	74402	3,59	62192	38
Summe bezw. Mittel	449,8	15,7	3,5	343315	3,66	279724	

Das Hydrierungsgemisch wurde anfänglich vom Platin abfiltriert und direkt fraktioniert. Es erwies sich aber später als vorteilhaft, den aus dem Anisol abgespaltenen Methylalkohol vor der Destillation durch Waschen mit Wasser zu entfernen. Da nämlich Methylalkohol und Cyclohexan, die zuerst und fast gleichzeitig übergehen, gegenseitig nur sehr schlecht ineinander löslich sind, so enthielten die ersten Fraktionen stets zwei Flüssigkeitsschichten, die nur unter Verlusten voneinander getrennt werden konnten.

Eine fraktionierte Destillation des gesamten Hydrierungsgemisches eines grösseren Versuches sei hier beschrieben, um das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten zu demonstrieren:

281,54 g Hydrierungsgemisch von Anisol. Druck 713 mm Hg. Mit Glasperlen gefüllter Fraktionier-Aufsatz von ca. 40 cm Höhe. Abgekürzte Normalthermometer nach *Anschütz*. Destillation über freier Flamme.

Trotz des grossen Fraktionier-Aufsatzes gelang es uns nicht, nach einmaliger Destillation scharfe Fraktionen zu fassen und dieselbe Operation musste noch mehrmals wiederholt werden, wobei besonderes Augenmerk auf die Fraktionen unmittelbar nach dem Cyclohexan und

nach dem Cyclohexanol gerichtet wurde. Wir benützten für die beiden letzten Fraktionierungen den grossen, von *Widmer*¹⁾ beschriebenen Aufsatz, der zu diesem Zwecke sehr gute Dienste leistete.

Fraktion	Siedepunkt	Thermometer im Dampf bis	Ausbeute		Bemerkungen
			g	%	
I	54,0— 60,0	70°	4,36	1,55	} 2 Schichten
II	60,0— 70,0	„	41,32	14,68	
III	70,0— 80,0	„	16,93	6,01	
IV	80,0—100,0	„	3,51	1,25	
V	100,0—120,0	120°	11,34	4,03	
VI	120,0—130,0	„	14,82	5,26	
VII	130,0—134,0	„	55,00	19,54	Hauptmenge 131,5°
VIII	134,0—140,5	„	83,89	29,78	Hauptmenge 134 bis 135°
IX	140,5—149,0	„	23,66	8,40	Rückstand von 26,73 g wurde aus kleinerem Kolben destilliert, Druck 723 mm Hg
X	154,0—160,0	180°	20,30	7,21	Erstarrt in der Kältemischung
XI	160,0 bis gegen 180	„	5,79	2,06	
Verlust			0,62	0,23	

Mit fortschreitender Fraktionierung schmolzen aber die Fraktionen zwischen 80° und 100° und über 160° derartig zusammen, dass es uns, trotzdem wir die grösste Mühe darauf verwandten, nicht gelang, positive Beweise für die Entstehung von Methyl-cyclohexan und Hexahydro-kresol zu erbringen. Um Anhaltspunkte für die Gegenwart dieser beiden Verbindungen zu erhalten, untersuchten wir jede Fraktion nach jeder Destillation refraktometrisch. In beiden Fällen hätte die Methylgruppe ein Plus von gegen 5 Einheiten der Molekular-Refraktion gegenüber den niedrigeren Homologen bedingt. Dafür liessen sich leider keine Anhaltspunkte gewinnen, denn die schliesslich an den Endfraktionen bestimmten Brechungsindices ergaben nicht die geringste Erhöhung der Molekular-Refraktion.

Bei der höchstsiedenden Fraktion und in dem geringen Destillationsrückstand versuchten wir das darin vermutete Hexahydro-kresol durch fraktionierte Krystallisation der Naphtyl-isocyanat-Verbindungen herauszuschälen, aber wieder ohne jeden Erfolg.

Die einzelnen Hydrierungsprodukte zeigten folgende Konstanten und Analysenwerte:

¹⁾ *Widmer*, *Helv.* **7**, 59 (1924).

Cyclohexan. Sdp. 78,4—78,9° unter 717 mm. Normalthermometer im Dampf bis 60°.

$D_{40}^{20} = 0,77877$; $n_D^{20} = 1,42622$; Mol.-Refr. Gef. 27,69, Ber. 27,71

0,2453 g Subst. gaben 0,7679 g CO₂ und 0,3131 g H₂O

C ₆ H ₁₂	Ber. C 85,61	H 14,39%
	Gef. „ 85,40	„ 14,28%

Methylalkohol. Der Reaktionen und Derivate des Holzgeists sind so viele, dass seine Erkennung unter den Hydrierungsprodukten nicht die geringsten Schwierigkeiten machte. Um den Methylalkohol auch in Substanz zu isolieren und zur Analyse zu bringen, behandelten wir das Hydrierungsgemisch aus einem grösseren Versuch mit metallischem Natrium, wobei sich das Alkoholat, dem naturgemäss auch etwas Cyclohexanol-natrium beigemischt war, fest ausschied. Es wurde abfiltriert, mit absolutem Äther ausgewaschen und vorsichtig mit Wasser zersetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch Destillation konnte man leicht reinen, wenn auch feuchten Methylalkohol isolieren, dessen Siedepunkt, dessen Reaktionen und dessen Derivate (p-Nitrobenzoe-ester) mit denjenigen von gewöhnlichem Methylalkohol vollständig übereinstimmten.

Hexahydro-anisol (Methyl-cyclohexyl-äther). Sdp. 131,5° unter 713 mm. Normalthermometer im Dampf bis 120°.

$D_{40}^{20} = 0,8790$; $n_D^{20} = 1,43438$; Mol.-Refr. Gef. 33,84, Ber. 33,97

0,1921 g Subst. gaben 0,5179 g CO₂ und 0,2140 g H₂O

0,2114 g Subst. gaben 0,5686 g CO₂ und 0,2336 g H₂O

C ₇ H ₁₄ O	Ber. C 73,61	H 12,37%
	Gef. „ 73,53; 73,36	„ 12,47; 12,36%

Dass Hexahydro-anisol vorlag, wurde auch durch den Abbau mit Oxalsäure¹⁾ nachgewiesen, wobei

Cyclohexanol neben Cyclohexen, Methylalkohol und wenig Cyclohexan entstanden. Sdp. 158,4—158,9° unter 724 mm. Normalthermometer im Dampf.

Cyclohexanol aus Anisol $D_{40}^{20} = 0,9482$; $n_D^{20} = 1,46574$; } Mol.-Refr. 29,23

Cyclohexanol *Poulenc frères* $D_{40}^{20} = 0,9493$; $n_D^{20} = 1,46628$; } (Gef. u. Ber.)

0,3820 g Subst. gaben 1,0048 g CO₂ und 0,4117 g H₂O

C ₆ H ₁₂ O	Ber. C 71,93	H 12,09%
	Gef. „ 71,74	„ 12,06%

Der bräunlich gefärbte Destillationsrückstand konnte, da er in allzu geringer Menge vorhanden war, nicht weiter gereinigt werden. Er wurde deshalb mit Naphtyl-isocyanat umgesetzt und das Produkt

¹⁾ *E. Waser und K. Sander, Helv. 8, 108 (1925).*

der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Der Schmelzpunkt lag sowohl bei der ersten, wie bei der letzten Fraktion zwischen 130—132° und der Misch-Schmelzpunkt mit dem Naphtyl-urethan aus reinem Cyclohexanol lag scharf bei 132°.

Zu Vergleichszwecken stellten wir auch das Phenyl-urethan des Cyclohexanols dar, das aus verdünntem Alkohol in gerade abgeschnittenen Prismen krystallisiert, sich in Alkohol und in Petroläther leicht, in Wasser gar nicht löst und bei 83° (korr.) schmilzt.

13,962 mg Subst. gaben 0,804 cm³ N₂ (17°, 717 mm)

C₁₃H₁₇O₂N Ber. N 6,39 Gef. N 6,39%

Methan. Wie schon erwähnt, wurde bei einigen Versuchen der von der Hydrierung verbleibende Gasrest auf Kohlenwasserstoffgehalt untersucht, und zwar mit positivem Erfolg. Das in der Schüttelente befindliche Gas wurde mit reinem Wasserstoff in den Wasserstoff-Gasometer gedrückt und hierauf verbrannt. Zu diesem Zwecke wurde das Gas vorher mit konz. Schwefelsäure und mit Phosphorpentoxyd, ferner durch den bei Elementaranalysen üblichen Trockenapparat und schliesslich durch ein mit flüssiger Luft oder mit Kohlendioxyd-Äther-Mischung gekühltes Absorptionsgefäss geschickt, um alle event. vorhandenen Dämpfe von Methylalkohol und von Cyclohexan gründlichst zu entfernen. Das Gas passierte sodann ein auf schwache Rotglut erhitztes, mit Kupferoxyd beschicktes und vorher sorgfältig ausgeglühtes Makro-Verbrennungrohr. Die Verbrennungsgase bestanden natürlich zur Hauptsache aus Wasserdampf, der durch 2—3 Calciumchloridröhren aufgenommen wurde. Am Ende des Apparates befand sich ein frisch beschickter Kaliapparat, der das allfällig entstandene Kohlendioxyd absorbierte, und zu seinem Schutz gegen die Aussenluft noch ein mit Calciumchlorid und Natronkalk gefülltes Rohr.

So ergab z. B. der Gasrest von Versuch L 1, bei dem 69,9 g Anisol hydriert wurden, 0,7225 g CO₂, entsprechend 0,263 g Methan. Es gelang uns demnach, den positiven Nachweis zu erbringen, dass von dem in Arbeit genommenen Anisol bei der Hydrierung mindestens 0,38% in Cyclohexanol und Methan aufgespalten werden. Selbstverständlich ist dieser Prozentsatz in Wirklichkeit bedeutend grösser. Wie aus dem oben angeführten Destillations-Protokoll hervorgeht, erleiden mindestens 26% des Anisols diese Spaltung und es müsste bei besser zu diesem Zwecke eingerichteter Apparatur ohne weiteres gelingen, die äquivalente Menge Methan nachzuweisen, worauf wir indessen verzichtet haben.

Hydrierung von Anisol bei Gegenwart von Semicarbazid.

5,40 g reinstes Anisol wurden zusammen mit 1,26 g Platinmohr, 6,0 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 cm³ Wasser mit ca. 20—25 cm³

Eisessig in die Schüttelente gespült, 5 Minuten mit Luft geschüttelt, dann die Luft durch Wasserstoff verdrängt und ohne weiteres Aktivieren bis zum Stillstand der Wasserstoff-Absorption geschüttelt. Die Reaktion blieb nach Aufnahme von 3,7 Mol Wasserstoff nach 17 Stunden stehen, doch wurde vor dem Aufarbeiten noch 6 Stunden weiter geschüttelt.

Die Reaktionsflüssigkeit enthielt als feste Bestandteile das Platinmohr und ungelöstes Semicarbazid-chlorhydrat. Auf der Eisessiglösung schwamm ein stark lichtbrechendes Öl, das durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther abgetrennt wurde. Es enthielt Cyclohexan und Hexahydro-anisol. Die schwerere Schicht wurde vom Platin abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die beim Abkühlen sich ausscheidenden farblosen Nadeln wurden noch 1—2mal aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 182—183° (unkorr.), wie er dem Cyclohexylsemicarbazid zukommt.

0,1952 g Subst. gaben 47,85 cm³ N₂ (18, 710 mm)
 C₇H₁₅ON₃ Ber. N 26,74 Gef. N 26,86%

Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurde nach dem Abdampfen des Äthers u. a. das Hexahydro-anisol herausfraktioniert, das unter 717 mm Druck den Siedepunkt 133—134° (korr.) aufwies.

2. Hydrierung von Phenetol.

Es zeigte sich überraschenderweise, dass Phenetol, wenigstens bei der von uns durchgeführten Versuchs-Anordnung, viel rascher hydriert wird als Anisol. Auch beim Phenetol bestehen zwischen den einzelnen Handelsmarken erhebliche Siedepunkts-Unterschiede.

Zur Hydrierung gelangte, wie beim Anisol, nur mehrfach unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum destilliertes Phenetol. Wir notierten für unsere reinsten Fraktionen die folgenden Siedepunkte: 167,2—168,0° (korr.) unter 726 mm; 168,1—168,6° (korr.) unter 731 mm; 56,5° unter 12 mm Hg. Die Dichte und die Refraktion zeigten trotz mehrfacher Bestimmung vor der Destillation und in verschiedenen Zeitabständen nach derselben nur so unbedeutende Schwankungen, dass beim Phenetol ebensowenig wie beim Anisol eine Keto-Enol-Tautomerie auf diesem Wege nachgewiesen werden konnte. Immerhin zeigte die gefundene Molekular-Refraktion gegenüber der berechneten eine merkliche Exaltation.

Das am schärfsten siedende Phenetol (Sdp. 168,1—168,6°) zeigte folgende Werte:

$D_{40}^{20} = 0,9689$; $n_D^{20} = 1,50845$; Mol.-Refr. Gef. 37,60, Ber. 37,19

Versuch Nr.	Angewendete Menge			Aufgenommene Menge		Berechnete Menge Wasserstoff bei Aufnahme v. 3 Mol	Dauer der Hydrierung Stunden
	Phenetol g	Platinmohr g	% des Pheneto- ls	Wasserstoff cm ³ (0°, 760 mm)	Mol		
S 16	10,7	0,4	3,74	6114	3,11	5890	60
L 7	153,7	6,0	3,9	105380	3,74	84600	53
S 17	40,85	1,15	2,37	26650	3,56	22486	150
Summe bezw. Mittel	205,25	7,55	3,44	138144	3,67	112976	263

Die Aufarbeitung der bei der Hydrierung entstandenen Gemische geschah auf gleiche Weise wie beim Anisol. Der grösste Versuch (L 7) lieferte beispielsweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck folgende Fraktionen:

150,6 g Hydrierungsgemisch von Phenetol. Druck 725 mm Hg. Grosser *Widmer*-Aufsatz. Abgekürzte Normalthermometer nach *Anschütz* im Dampf. Destillation im Ölbad.

Fraktion	Ölbad- Temperatur	Siedepunkt	Ausbeute		Bemerkungen
			g	%	
I	160—180°	bis 140°	83,15	55,2	Cyclohexan Äthylalkohol
II	180—250°	142—148,2°	53,34	35,4	Hexahydro- phenetol
III	250—290°	147,8—157,7°	5,33	3,5	
Rückstand	290—340°	156,7—157,7°	3,95	2,6	Cyclohexanol
Verlust			4,83	3,2	

Die einzelnen Fraktionen wurden folgendermassen aufgearbeitet: Fraktion I wurde mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt, um den Äthylalkohol vom Cyclohexan abzutrennen.

Cyclohexan. Es wurde zuerst über geschmolzenem Calciumchlorid, dann über Natrium getrocknet. Sdp. 78,5—79,8° (korr.) unter 725 mm Hg.

$$D_{40}^{20} = 0,77905; n_D^{20} = 1,42585$$

Mol.-Refr. Gef. 27,66, Ber. 27,71

Äthylalkohol. Es wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid der p-Nitrobenzoesäure-äthylester dargestellt, der den richtigen Smp. 56° zeigte.

Hexahydro-phenetol. Bei nochmaliger Destillation der Fraktion II unter Zuhilfenahme des *Widmer*-Aufsatzes wurde zwischen 143—146,5° ein Anteil aufgefangen, dessen Hauptmenge zwischen

146,2—146,4⁰ (korr.) unter 725 mm Druck übergang. Es zeigte folgende Konstanten und Analysenwerte:

$D_4^{20} = 0,87974$; $n_D^{20} = 1,44006$; Mol. Refr.-Gef. 38,40, Ber. 38,59
 0,1629 g Subst. gaben 0,4462 g CO₂ und 0,1862 g H₂O
 0,0910 g Subst. gaben 0,2492 g CO₂ und 0,1034 g H₂O
 $C_8H_{16}O$ Ber. C 74,92 H 12,59%
 Gef. „ 74,70; 74,69 „ 12,79; 12,71%

Cyclohexanol. Siedepunkt nach wiederholter Destillation von Fraktion III: 158,8—159,2⁰ (korr.) unter 722 mm Hg.

$D_4^{20} = 0,94724$; $n_D^{20} = 1,46409$; Mol. Refr. Gef. 29,17; Ber. 29,23

Äthan. Ein Gasrest, der bei Versuch S 17 (S. 434) über der Schüttelente und im Gasometer verblieben war, wurde unter ähnlichen Vorsichtsmaßnahmen, wie früher geschildert, verbrannt und lieferte 0,5649 g CO₂. Dies entspricht 0,192 g bezw. 144 cm³ Äthan.

Hydrierung von Phenetol bei Gegenwart von Semicarbazid.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, von denen nur einer wiedergegeben sei:

5,97 g Phenetol in 20 cm³ Eisessig, 6 g Semicarbazid-chlorhydrat in 30 cm³ Wasser und ca. 1 g Platinmohr wurden in einer Schüttelente zusammengegeben und zuerst 5 Minuten mit Luft, dann mit Wasserstoff geschüttelt, bis die Wasserstoffaufnahme beendet war, was nach 48 Stunden der Fall war. Die aufgenommene Wasserstoffmenge betrug 3901 cm³ statt 3286 cm³ (0°, 760 mm) und entsprach 3,56 Mol H₂.

Die Aufarbeitung des Hydrierungsgemisches erfolgte gleich wie beim Anisol; das erhaltene Semicarbazid-Derivat, das in farblosen, nadelförmigen Krystallen vorlag, entsprach nach Schmelzpunkt (182 bis 183⁰) und Misch-Schmelzpunkt (182⁰), wie auch nach der Analyse dem Cyclohexyl-semicarbazid.

3,25 mg Subst. gaben 0,784 cm³ N₂ (18°, 727 mm)
 3,55 mg Subst. gaben 0,862 cm³ N₂ (17°, 726 mm)
 $C_7H_{15}ON_3$ Ber. N 26,74 Gef. N 27,07, 26,56%

3. Hydrierung von weiteren Phenoläthern.

Die Ausgangsmaterialien wurden in der Regel so gewonnen, dass sorgfältig hergestelltes Phenol-Natrium mit den entsprechenden Chlor- oder Bromalkylen so lange zur Reaktion gebracht wurden, bis vollständiger Umsatz erzielt war. Die niedrigsiedenden Alkylhalogenide wurden im Autoklav, die höher siedenden am Rückfluss zur Einwirkung gebracht. Die Phenoläther wurden durch ein- bis mehrmalige Destillation gereinigt und sowohl mit, wie ohne Semicarbazid-Zusatz mit Platinmohr und Wasserstoff behandelt.

a) n-Propyl-phenyläther $C_6H_5-O-CH_2-CH_2-CH_3$. Sdp. 190 bis 191° unter 725 mm Hg (korr.).

6,713 g Subst. in 20 cm³ Eisessig + 6 g Semicarbazid-chlorhydrat in 40 cm³ Wasser + 1 g Platinschwarz. Schütteldauer 126 Stunden. Zweimal aktiviert. Aufgenommene Menge Wasserstoff 4090 cm³ (0° , 760 mm) statt für 3 Mol H₂ berechnet 3315 cm³. Es wurden demnach 3,70 Mol H₂ absorbiert.

Das aus der Hydrierungsflüssigkeit isolierte Semicarbazid-Derivat erwies sich nach Schmelzpunkt (182°), Misch-Schmelzpunkt (182°) und Analyse als Cyclohexyl-semicarbazid.

3,07 mg Subst. gaben 0,74 cm³ N₂ (18° , 721 mm)

$C_7H_{15}ON_3$ Ber. N 26,74 Gef. N 26,83%

Die ätherische Lösung, welche die übrigen Reaktionsprodukte enthält, wurde mit Soda-Lösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert. Neben Cyclohexan, Propylalkohol, Cyclohexanol wurde der n-Propyl-cyclohexyl-äther $C_6H_{11}-O-CH_2-CH_2-CH_3$ als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. $170,5-171,5^{\circ}$ (korr.) unter 728 mm Hg erhalten.

$D_4^{20} = 0,8665$; $n_D^{20} = 1,43936$; Mol.-Refr. Gef. 43,18, Ber. 43,20

4,81 mg Subst. gaben 6,673 cm³ CO₂ ($19,6^{\circ}$, 726 mm) und 4,81 mg H₂O

$C_9H_{18}O$ Ber. C 75,98 H 12,76%

Gef. „ 75,80 „ 12,97%

b) Isopropyl-phenyläther $C_6H_5-O-CH(CH_3)_2$. Sdp. 170 bis 172° unter 720 mm Hg (korr.)

6,803 g des reinen Äthers wurden genau wie das Isomere bei Gegenwart von Semicarbazid-chlorhydrat mit Platin in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Schütteldauer 234 Stunden; zweimal aktiviert; aufgenommene Menge Wasserstoff 4855 cm³ statt berechnet 3360 cm³. Es zeigte sich nachher, dass die Apparatur undicht geworden war, doch wurde der Versuch nicht wiederholt, da bis auf das Hauptprodukt, den Isopropyl-cyclohexyläther und den Isopropylalkohol, alle übrigen Reaktionsprodukte mit denjenigen, die bei der Hydrierung des n-Propyl-phenyläthers auftraten, identisch waren.

Das erhaltene Semicarbazid-Derivat schmolz bei 182° , sein Misch-Schmelzpunkt mit synthetischem Produkt zeigte keine Depression und da auch die Analyse übereinstimmende Werte lieferte, war seine Natur als Cyclohexyl-semicarbazid nachgewiesen.

2,89 mg Subst. gaben 0,694 cm³ N₂ (18° , 721 mm)

$C_7H_{15}ON_3$ Ber. N 26,74 Gef. N 26,72%

Die ätherische Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet, sie lieferte neben Isopropylalkohol, Cyclohexan und Cyclohexanol den Isopropyl-cyclohexyl-äther $C_6H_{11}-O-CH(CH_3)_2$ als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Sdp. $168-169^{\circ}$ unter 716 mm Hg (korr.).

$D_{40}^{20} = 0,9285$; $n_D^{20} = 1,48332$; Mol.-Refr. Gef. 43,74, Ber. 43,20

4,62 mg Subst. gaben 6,354 cm³ CO₂ (15,8°, 715 mm) und 5,18 mg H₂O

C₉H₁₈O Ber. C 75,98 H 12,76%
Gef. „ 75,84 „ 12,55%

In einem zweiten Versuch wurden 6,80 g Isopropyl-phenyl-äther ohne Zusatz von Semicarbazid-chlorhydrat in 80 cm³ Eisessig unter Zusatz von 0,342 g Platinschwarz in 24 Stunden hydriert. Der Gasrest wurde unter den oben geschilderten Vorsichtsmassnahmen verbrannt und lieferte 0,2919 g CO₂, entsprechend 0,0974 g Propan, bezw. 4,43% der theoretisch zu erwartenden Menge.

c) n-Butyl-phenyl-äther C₆H₅—O—CH₂—CH₂—CH₂—CH₃. Sdp. 198—200° unter 721 mm Druck (korr.).

8,00 g des möglichst gut gereinigten Äthers wurden bei Gegenwart von Semicarbazid-chlorhydrat unter ähnlichen Bedingungen, wie oben geschildert, hydriert. Schütteldauer 147 Stunden; einmal aktivieren; absorbierte Menge Wasserstoff 4265 cm³ (0°, 760 mm) statt für 3 Mol H₂ berechnet 3580 cm³. Dies entspricht einer Aufnahme von 3,57 Mol H₂.

Das Semicarbazid-Derivat war nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analyse identisch mit den bisher erhaltenen. Auch die übrigen Reaktionsprodukte entsprachen den bisherigen.

Der in der höchsten Fraktion übergehende n-Butyl-cyclohexyl-äther C₆H₁₁—O—(CH₂)₃—CH₃ siedete zwischen 193,5—194,5° unter 734 mm Druck (korr.). Farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch.

$D_{40}^{20} = 0,8664$; $n_D^{20} = 1,43853$; Mol.-Refr. Gef. 47,36, Ber. 47,82

3,81 mg Subst. gaben 6,05 cm³ CO₂ (14,82°, 727 mm) und 4,39 mg H₂O

C₁₀H₂₀O Ber. C 76,84 H 12,91%
Gef. „ 76,97 „ 12,89%

d) Isobutyl-phenyl-äther C₆H₅—O—CH₂—CH(CH₃)₂.

7,502 g des reinen Äthers wurden genau wie das Isomere behandelt, und zwar mit durchaus ähnlichem Erfolg. Das Semicarbazid-Derivat entsprach demjenigen des Cyclohexanons. Die Aufarbeitung der wasserunlöslichen Anteile der Reaktionsprodukte ergab neben Isobutan, Cyclohexan, Isobutylalkohol und Cyclohexanol als neues Produkt den Isobutyl-cyclohexyl-äther als farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl von eigentümlichem Geruch. Sein Siedepunkt lag unter 719 mm Druck zwischen 175—177° (korr.).

$D_{40}^{20} = 0,8618$; $n_D^{20} = 1,44137$; Mol.-Refr. Gef. 47,89, Ber. 47,82

2,74 mg Subst. gaben 4,39 cm³ CO₂ (14,71°, 725 mm) und 3,18 mg H₂O

C₁₀H₂₀O Ber. C 76,84 H 12,91%
Gef. „ 77,10 „ 12,99%

In einem zweiten Versuch wurden 7,504 g Isobutyl-phenyl-äther ohne Zusatz von Semicarbazid-chlorhydrat in Eisessiglösung mit 1,28 g

Platinschwarz in 11 Stunden unter Aufnahme von 4095 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) hydriert. Dies entspricht einer Aufnahme von 3,66 Mol H₂ (für 3 Mol H₂ berechnen sich 3359 cm³).

Die Verbrennung des Gasrückstandes im Gasometer ergab 0,1088 g CO₂, entsprechend 0,0395 g Isobutan oder 0,124% der theoretisch möglichen Menge.

e) Isoamyl-phenyl-äther C₆H₅—O—CH₂—CH₂—CH(CH₃)₂. Sdp. 215—217° unter 718 mm Druck (korr.).

8,001 g des reinen Äthers mit Zusatz von Semicarbazid-chlorhydrat waren nach einmaligem Aktivieren nach 93 Stunden hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 4149 cm³, entsprechend 3,80 Mol H₂ (die für 3 Mol H₂ berechnete Menge beträgt 3276 cm³ H₂).

Die Reaktionsprodukte entsprachen den bei der Hydrierung der niederen Homologen isolierten Substanzen in jeder Beziehung.

Der Isoamyl-cyclohexyl-äther präsentierte sich als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 206—207° unter 718 mm Druck (korr.).

$D_{4}^{20} = 0,8523$; $n_D^{20} = 1,44136$; Mol.-Refr. Gef. 52,76, Ber. 52,44

4,59 mg Subst. gaben 7,402 cm³ CO₂ (14,35°, 722 mm) und 5,46 g H₂O

C ₁₁ H ₂₂ O	Ber. C 77,56	H 13,03%
	Gef. „ 77,40	„ 13,31%

f) n-Hexyl-phenyl-äther C₆H₅—O—(CH₂)₅—CH₃. Sdp. 240 bis 241° unter 721 mm Druck (korr.).

5,993 g des reinen Produktes wurden mit Semi-carbazid-chlorhydrat, Eisessig, Wasser und Platinschwarz in Wasserstoff-Atmosphäre bis zur Beendigung der Absorption nach 132 Stunden geschüttelt. Es wurde dreimal aktiviert. Auch hier entstanden alle zu erwartenden Reaktionsprodukte.

Der n-Hexyl-cyclohexyl-äther C₆H₁₁—O—(CH₂)₅—CH₃, eine farblose Flüssigkeit, siedete unter 728 mm Druck zwischen 222,5—224,5° (korr.).

$D_{4}^{20} = 0,8515$; $n_D^{20} = 1,44275$; Mol.-Refr. Gef. 57,32, Ber. 57,06

4,95 mg Subst. gaben 8,206 cm³ CO₂ (20,3°, 729 mm) und 5,67 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₄ O	Ber. C 78,18	H 13,13%
	Gef. „ 78,23	„ 12,82%

In einem weiteren Versuch wurden 8,87 g des n-Hexyl-phenyl-äthers in 50 cm³ Eisessig mit 1,20 g Platinschwarz ohne Semicarbazid-Zusatz in 71 Stunden hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 4113 cm³ (0°, 760 mm) und entsprach 3,69 Mol H₂, während für 3 Mol H₂ 3346 cm³ H₂ aufgenommen werden sollten.

4. Hydrierung von Naphtoläthern.

a) Äthyl- α -naphtyläther C₁₀H₇—O—C₂H₅.

8,633 g des reinen Äthers wurden in 80 cm³ Eisessig gelöst und mit 0,77 g Platinschwarz in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Dauer

67 Stunden, zweimaliges Aktivieren. Die Absorption blieb nach Aufnahme von 6284 cm³ Wasserstoff stehen. Für 5 Mol H₂ berechnen sich 5618 cm³ H₂, so dass dieser Äther insgesamt 5,59 Mol H₂ verbrauchte.

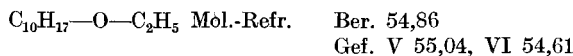
Die Hydrierungsflüssigkeit wurde unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die wässrige Lösung wurde destilliert und in einem Teil des Destillates der durch Abspaltung bei der Hydrierung freigewordene Äthylalkohol mit p-Nitrobenzoylchlorid als p-Nitrobenzoesäure-äthylester (Smp. unkor. 58°) nachgewiesen.

Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach dem Abdampfen mehrmals durchfraktioniert; trotzdem gelang es nicht, die einzelnen Substanzen mit aller wünschbaren Schärfe voneinander zu trennen, was namentlich in den für die Molekular-Refraktion gefundenen Werten zum Vorschein kommt. Die Destillation der über 200° siedenden Fraktionen ergab folgendes: Normalthermometer im Dampf bis 215°; Druck 728 mm Hg.

Fraktion Nr.	Siedepunkt °C	der Haupt- menge °C	Ausbeute		D ₄ ^{20°}	n _D ^{20°}
			g	%		
I (a)	200 —215	—	0,77	13,2	0,8767	1,47648
I (b)	220 —225	—	0,41	7,0	0,9193	1,47785
II (c)	225 —230	—	0,51	8,8	0,9344	1,47785
III	230 —232,5	—	0,47	8,1	0,9364	1,47795
IV	232,5—235	—	0,52	9,0	0,9406	1,47805
V	235 —237,5	236 —237	1,51	26,0	0,9372	1,47815
VI	237,5—238,5	237,5—238	1,26	21,6	0,9446	1,47824
VII	238,5—241	239 —240,5	0,37	6,3	0,9281	1,47893

Die ersten Fraktionen stellen sicherlich schwer zu trennende Gemische von Dekalin und Äthyl- α -dekahydro-naphtyl-äther dar, die höheren Fraktionen dagegen Gemische des letzteren mit dem α -Dekalol. Wir verzichteten auf eine genaue Charakterisierung des Dekalins und des Dekalols, die ja schon zur Genüge bekannt sind und beschränkten uns auf die Untersuchung des hydrierten Äthers:

Äthyl- α -dekahydro-naphtyl-äther C₁₀H₁₇—O—C₂H₅. Farblose, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit von eigentümlich fadem, aber doch gewürzartigem Geruch, die unter 728 mm Druck zwischen 236—238° (korr.) siedet. Aus den für die Fraktionen V und VI angegebenen Dichten und Brechungs-Indices berechnen sich folgende Molekular-Refraktionen:



Die mit Fraktion VI durchgeführte Elementar-Analyse ergab:

6,64 mg Subst. gaben 10,864 cm³ CO₂ (15,7°, 730 mm) und 7,21 mg H₂O

C₁₂H₂₂O Ber. C 79,04 H 12,18%
Gef. „ 78,94 „ 12,15%

Das höhersiedende und noch mit etwas Äther verunreinigte Dekalol (Fraktion VII) zeigte eine etwas zu hohe Molekular-Refraktion, nämlich 47,09 statt berechnet 45,50.

Der nach der Hydrierung des Äthyl-naphtyl-äthers verbleibende Gasrest gab 11,7 mg CO₂, entsprechend 4 mg oder 0,25% der Theorie Äthan.

b) Äthyl-β-naphtyl-äther (Nerolin neu) C₁₀H₇-O-C₂H₅.

Sdp. 274–275° unter 730 mm Hg (korr.)

„ 142–143° „ 12 „ „ „

Smp. 37°.

8,6 g des mehrfach gereinigten Äthers wurden in etwa 100 cm³ Eisessig gelöst und unter Zusatz von 3 g Platinmohr mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 62 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet, sie betrug 6332 cm³ (0°, 760 mm), während sich für die Aufnahme von 5 Mol H₂ 5597 cm³ berechnen. Es waren also insgesamt 5,66 Mol H₂ aufgenommen worden, die Summe der durch Aufspaltung der Molekel entstandenen Hydrierungsprodukte erreicht somit genau $\frac{2}{3}$ der theoretisch vorauszusehenden Menge.

Es wurde vom Platin abfiltriert, die grösste Menge des Eisessigs im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit 10-proz. Sodalösung neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand liess nach einigem Stehen weisse, nadelförmige Krystalle ausfallen, die sorgfältig gesammelt wurden. Sie erwiesen sich nach ihren Eigenschaften als

cis-β-Dekahydro-naphtol. Die Nadeln waren unlöslich in kaltem und heissem Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol. Sie wurden aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert und wiesen dann den Smp. 101–102° auf¹⁾.

5,39 mg Subst. gaben 8,867 cm³ CO₂ (16,4°, 716 mm) und 5,73 mg H₂O

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,85 H 11,80%
Gef. „ 77,58 „ 11,90%

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Produkt mit Phenylisocyanat zum cis-β-Dekalol-phenylurethan umgesetzt, das nach einmaligem Umkrystallisieren bei 132–133° schmolz, während Hüchel (l. c.) für das nämliche Produkt den Smp. 134° angibt.

Das Filtrat vom Dekalol wurde unter gewöhnlichem Druck (713 mm Hg) fraktioniert. Normalthermometer im Dampf bis 215°.

Fraktion Nr.	Siedepunkt °C	der Haupt- menge °C	Ausbeute	
			g	%
I	bis 230°	—	0,8	20
II	230–235°	—	0,5	12
III	235–238°	—	0,75	19
IV	238–240°	239–240°	1,98	49

¹⁾ Hüchel, A. 441, 45 (1925) gibt für dasselbe Produkt den etwas höheren Schmelzpunkt 105° an.

Die Fraktion IV bestand aus fast völlig reinem Äthyl- β -dekahydro-naphtyl-äther, $C_{10}H_{17}-O-C_2H_5$. Farbloses, ziemlich schwer bewegliches Öl von nicht sehr starkem Geruch.

$D_{40}^{20} = 0,9542$; $D_{40}^{20} = 0,9419$; $n_D^{20} = 1,47718$; Mol.-Refr. Gef. 54,67, Ber. 54,86

5,14 mg Subst. gaben 8,447 cm³ CO₂ (13,88°, 720 mm) und 5,61 mg H₂O

$C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,04 H 12,18%
Gef. „ 78,74 „ 12,20%

Cis-Dekahydro-naphtalin $C_{10}H_{18}$. Die Hauptmenge des bei der Hydrierung des Äthers unter Alkohol-Abspaltung entstandenen Kohlenwasserstoffs wurde aus dem im Vakuum abdestillierten Eisessig, mit dem er anscheinend leicht flüchtig ist, gewonnen. Das cis-Dekalin siedete unter 721 mm Druck zwischen 190—192° (korr.)

$D_{40}^{20} = 0,8881$; $n_D^{20} = 1,47775$; Mol.-Refr. Gef. 44,01, Ber. 43,98

5. Hydrierung von Guajakol $C_6H_4(OH)(OCH_3)$.

Das zur Hydrierung verwendete Guajakol¹⁾ zeigte den Smp. 32° und siedete unter 728 mm Druck zwischen 203—205° (korr.). Es wurden mehrere Hydrierungsversuche in Eisessiglösung angesetzt, von denen hier drei wiedergegeben seien:

Nr.	Guajakol g	Eisessig cm ³	Wasserstoffaufnahme		berechnet für 4 Mol H ₂ cm ³ (0°, 760 mm)
			cm ³ (0°, 760 mm)	Mol	
I	8,251	80	6528	4,38	5959
II	6,216	50	4847	4,32	4489
III	51,074	100	37467	4,06	36888

Von den acht zu erwartenden Reaktionsprodukten (Wasser, Methan, Methylalkohol, Cyclohexan, Cyclohexanol, Brenzcatechin, Hexahydro-anisol und Hexahydro-guajakol) konnten mehrere ohne Mühe nachgewiesen werden.

Die Eisessiglösung wurde unter sorgfältigster Kühlung im Vakuum abgedampft. Aus dem Destillat wurde das entstandene Cyclohexan und der Methylalkohol nach vorsichtiger Neutralisation mit Sodalösung und Erwärmen übergetrieben. Das Cyclohexan konnte abgehoben, getrocknet und über Natrium destilliert werden. Es zeigte den Sdp. 79—80° unter 729 mm Druck und die Dichte $D_{40}^{20} = 0,7879$, war also noch nicht völlig rein.

Der Methylalkohol wurde aus der wässrigen Lösung in Form seines p-Nitrobenzoe-esters isoliert und durch dessen Smp. 95—96° identifiziert.

¹⁾ Wir verdanken das sehr reine, prachtvoll kristallisierte Ausgangsmaterial dem freundlichen Entgegenkommen der chemischen Fabrik F. Hoffmann-La Roche A.-G. in Basel.

In reichlicher Menge war Cyclohexanol nachweisbar; es fand sich in mehreren Fraktionen¹⁾ und zeigte einen nicht ganz scharfen Siedepunkt zwischen 157,5—165° unter 731 mm Druck und eine Dichte $D_{40}^{20} = 0,9463$, die der in der Literatur angegebenen entspricht.

$$n_D^{20} = 1,45397; \text{ Mol-Refr. Gef. } 28,64, \text{ Ber. } 29,23$$

4,22 mg Subst. gaben 6,448 cm³ CO₂ (20,3°, 728 mm) und 4,49 mg H₂O

C ₆ H ₁₂ O	Ber. C 71,93	H 12,09%
	Gef. „ 72,00	„ 11,91%

Die Anwesenheit von Hexahydro-anisol unter den Hydrierungsprodukten konnte nicht sicher belegt werden, sie liess sich aber aus dem Gang der fraktionierten Destillation sehr wahrscheinlich machen.

In den höhersiedenden Fraktionen (165—180°) fand sich das Hexahydro-guajakol vor, das zur Hauptsache zwischen 175—180° unter 730 mm Druck siedete. Es konnte wegen zu geringer Materialmenge nicht ganz einheitlich erhalten werden, doch stimmen die gefundenen Werte der Molekular-Refraktion und der Analyse genügend genau mit den von der Theorie geforderten überein:

$$D_{40}^{20} = 0,9775; n_D^{20} = 1,45687; \text{ Mol-Refr. Gef. } 36,24, \text{ Ber. } 35,48$$

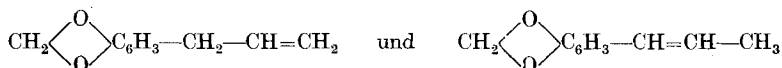
4,12 mg Subst. gaben 5,726 cm³ CO₂ (22,15°, 722 mm) und 4,11 mg H₂O

C ₇ H ₁₄ O	Ber. C 64,56	H 10,85%
	Gef. „ 64,36	„ 11,16%

Hexahydro-brenzcatechin konnte vorläufig nicht unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden.

Die Anwesenheit von Methan in der Schüttelente und im Gasometer wurde durch Verbrennen des Gasrestes unter den früher geschilderten Kautelen nachgewiesen. Es entstanden aus dem Gasrest von Versuch III 1,1243 g CO₂, was 0,41 g Methan oder 5,75% der theoretisch zu erwartenden Menge entspricht.

6. Hydrierung von Safrol und Isosafrol.



Die Hydrierung dieser beiden Verbindungen zu ein und demselben Dihydro-safrol auf katalytischem Wege ist schon vor längerer Zeit von W. Jpatjew²⁾ und nach ihm noch von mehreren andern Autoren beschrieben worden. Sie verläuft bei Anwendung der unverdünnten Substanzen sehr glatt, bleibt aber nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff ebenso prompt stehen. So interessant es nach den im Vorstehenden niedergelegten Beobachtungen gewesen wäre, auch das Verhalten von Methylen-äthern unter dem Einfluss von katalytisch erregtem Wasser-

¹⁾ Für Einzelheiten über die fraktionierte Destillation der Reaktionsprodukte vergleiche die Dissertation von C. Gaza.

²⁾ W. Jpatjew, B. 46, 3589 (1913).

stoff zu studieren, so wenig Erfolg hatten unsere bisherigen Versuche, das Dihydro-safrol im Kern zu hydrieren. Dies gelang weder im unverdünnten Zustand, noch in Eisessiglösung und auch die Zugabe von grossen Mengen frisch bereitetem Katalysator, die Erhöhung des Drucks und der Temperatur führten nicht zum Ziel. Wir behalten uns vor, diese Versuche gelegentlich mit frischem Material zu wiederholen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen Molekeln¹⁾

von **Fr. Ebel** und **E. Bretscher**.

(20. III. 29.)

Aus den Erfahrungen der organischen Chemie kann man folgern, dass die Bindungsfestigkeit zwischen zwei bestimmten Atomen von Molekel zu Molekel eine andere ist. Man kann als Begründung dieser Ansicht anführen, dass die organischen Radikale ganz verschieden weitgehend assoziiert sind, was in unmittelbarer Weise dartut, dass die Haftfestigkeiten stark konstitutiven Einflüssen unterworfen sind. Man kann sich weiterhin, wenn auch nicht mehr ganz so durchsichtig, auf die ungezählten Beobachtungen berufen, wonach nahe verwandte Reaktionen verschieden schnell verlaufen, je nach der Zahl und der Art der sonst noch in der Molekel vorhandenen Bindungen. Natürlich darf man nicht unbesehen die Reaktionsgeschwindigkeit als eine Äusserung nur der Haftfestigkeit betrachten. Sterische Einflüsse und vor allem Reaktionsmechanismus mögen eine Rolle dabei spielen, doch kann diese nicht so überwiegend sein, dass sie alle von der Haftfestigkeit herührenden Regelmässigkeiten verdeckt; denn zahlreiche Forscher wie *Schlenk*, *Skraup*, *v. Braun*, *v. Auwers* und andere²⁾ haben nachgewiesen, dass die relativen Haftfestigkeiten immer ungefähr dieselben sind, gleichgültig ob man sie nach einer statischen³⁾ oder einer kinetischen Methode ermittelt. Eine breite Grundlage stützt also die Behauptung, dass aus der organischen Chemie zu folgern sei, die Bindungsfestigkeit zwischen zwei Atomen wechsle von Molekel zu Molekel.

Die physikalische Chemie dagegen nimmt an, dass die Bindungsfestigkeit immer dieselbe sei. *Fajans* und nach ihm andere⁴⁾ haben vor

¹⁾ 2. Mitteilung über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre. 1. Mitt. Helv. **11**, 281 (1928).

²⁾ Literatur über Haftfestigkeitsuntersuchungen s. Helv. **11**, 283, Fussnote 1.

³⁾ Z. B. Dissoziationsgrad der Hexa-aryl-äthane.

⁴⁾ *K. Fajans*, B. **53**, 643 (1920); *A. L. v. Steiger*, B. **53**, 666 (1920); *A. v. Weinberg*, B. **53**, 1519, 1353 (1920); *M. Padoa*, G. **51**, II, 239 (1921); *W. Swietoslawski*, Bl. [4] **29**, 496 (1921); *K. Fajans*, Z. physikal. Ch. **99**, 395 (1922); *W. Hückel*, J. pr. [2] **103**, 241 (1922); *J. P. Wibaut*, R. **41**, 441 (1922); B. **56**, 463 (1923); *M. S. Kharash* und *B. Sher*, J. Phys. Chem. **29**, 625 (1926); *M. F. Barker*, J. Phys. Chem. **29**, 1345.

einigen Jahren berechnet, dass die Trennungsenergie einer einfachen C—C-Bindung in allen Molekeln den gleichen Wert habe, unabhängig von andern noch gleichzeitig vorhandenen Bindungen, unabhängig von der Lage der Bindung in der Molekel, und dass sie ausserdem gleich sei einer Bindung zwischen zwei C-Atomen im Diamanten, nämlich gleich 70000 cal. Ähnliches soll für die C—H-Bindung gelten und für die C—Cl-Bindung usw.

Fajans geht aus von der alten *Thomsen*'schen Beobachtung, dass in homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe die Verbrennungswärme bei der Zunahme um eine CH₂-Gruppe um einen konstanten Betrag wächst. Aus der Verbrennungswärme kann auf die Bildungswärme aus Atomen geschlossen werden. Auch sie nimmt bei der fortlaufenden Zunahme um eine CH₂-Gruppe immer um denselben konstanten Betrag zu. Nun bedeutet Hinzufügen einer CH₂-Gruppe Neuerrichtung einer C—C-Bindung und zweier C—H-Bindungen und die naheliegendste Annahme, um das *Thomsen*'sche Messergebnis zu deuten, ist, dass jeder C—C-Bindung ein konstanter Wert zuzuschreiben ist und jeder C—H-Bindung. Man muss also, wenn man diese Grundwerte einmal kennt, die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe additiv berechnen können. Die Bindung C—H erhält man aus der Bildungsenergie des Methans, das je vier derartige Bindungen und keine andersartigen enthält, die einfache C—C danach aus der des Äthans. Vom Propan ab kann man dann berechnen. Die genaue Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ist allgemein bekannt.

Zwei Ansichten stehen sich also scharf gegenüber: die *Fajans*'sche, dass die Dissoziationsenergie längs einer einfachen Atombindung eine Fundamentalgrösse sei. Sie ist gestützt durch die Möglichkeit, die Verbrennungswärmen der höheren Kohlenwasserstoffe aus denen des Methans und des Äthans zu berechnen, und sie erhält eine bestechende Überzeugungskraft durch den Hinweis, dass die aliphatische C—C-Bindung der C—C-Bindung im Diamanten gleich sei. Und die andere, aus der organischen Chemie zu folgernde Ansicht, dass jene Grösse von der Konstitution abhängt und z. B. von der Stärke einer Äthan-C—C-Bindung herabsinken könne bis zu der Schwäche einer Hexa-phenyl-äthan-Bindung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur und freiwillig zerfällt.

Diesen Widerspruch aufzuklären ist das Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Leider kann man Hexa-phenyl-äthan nicht nach *Fajans* berechnen. Dazu müsste es als Gas bekannt sein. Und ebensowenig kann man experimentell an einem typischen *Fajans*'schen Beispiel, am Methylchlorid etwa messen, wie gross die Arbeit ist, die man braucht, um diesen Körper längs seiner C—Cl-Bindung zu spalten. Dazu ist diese Bindung zu fest. Für die Prüfung des bestehenden Widerspruchs aber ist es von entscheidender Bedeutung, ein Beispiel zu finden, das sowohl der *Fajans*'-

schen Rechnung, wie der unmittelbaren experimentellen Untersuchung zugänglich ist.

Denn es bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Lösung des Konfliktes. Man kann entweder annehmen, dass dort, wo sich eine Schwächung einer von *Fajans* her als stark bekannten Bindung bemerkbar macht, wie beim Hexa-phenyl-äthan, die *Fajans*'schen Rechnungen nicht mehr gelten. *Fajans* selbst weist darauf hin¹⁾, dass für seine hohen, kompliziert gebauten Kohlenwasserstoffe die Additivität nicht mehr streng erfüllt ist. Die Ursache dafür ist nach ihm darin zu suchen, dass sich auch Atome beeinflussen können, die nicht unmittelbar valenzmässig aneinander gebunden sind. Es spricht nichts dagegen, diese Anschauung dahin zu erweitern, dass in besonderen Fällen solche Störungen Beträge annehmen können, die den im Hexa-phenyl-äthan beobachteten Effekt hervorrufen. Welcher Art nun auch diese Störungen sind, sicher ist, dass sie die zuerst postulierte Unbeeinflussbarkeit der Bindungen aufheben. Mit andern Worten, den *Fajans*'schen Rechnungen liegt in diesem Falle ein Gesetz zu Grunde, das nur ein Grenzgesetz ist, dessen Gültigkeitsbereich dort erlischt, wo es anfangen würde, für die organische Chemie bedeutsam zu werden. Das Kriterium für eine derartige Auslegung ist der experimentelle Nachweis, dass in dem Falle, wo eine gemessene Bindungsfestigkeit wesentlich von der in einfachen Verbindungen berechneten abweicht, die Additivität der Bindungswärmen bei weitem nicht erfüllt ist.

Das formale Gegenstück dazu ist, anzunehmen, dass die *Fajans*'sche Bindungsenergie und die für die organische Chemie wichtige zwei durchaus verschiedene und von einander unabhängige Dinge sind. In einem solchen Falle müsste die Bindungsenergie eines Stoffes vollkommen berechenbar sein, zugleich aber müsste für die wirklich durchgeführte Auftrennung einer Bindung eine ganz andere Arbeit notwendig sein, als man sie für die Rechnung angesetzt hat. An einem geeigneten Körper muss also der Versuch eindeutig zu Gunsten dieser oder jener Anschauung entscheiden können. Wir erörtern das an zwei Beispielen, am Kohlenoxysulfid und am Phosgen.

Im Kohlenoxysulfid ist eine C—O-Bindung enthalten wie im Kohlendioxyd und eine C—S-Bindung wie im Schwefelkohlenstoff. Bei der Einfachheit dieser Molekeln sollte man also die Bildungswärme des Kohlenoxysulfids aus den Bildungswärmen des CO₂ und des CS₂ ableiten können. Das ist auch wirklich der Fall und geschieht in folgender Weise:

1. Stärke einer C—O-Bindung; aus dem CO₂ berechnet (nach dem Muster, wie *Fajans* die Stärke einer C—H-Bindung aus der Bildungswärme des Methans ableitet).

¹⁾ K. *Fajans*, Z. physikal. Ch. **99**, 395 (1922).

$$\begin{aligned}
 [C]_D + (O_2) &= (CO_2) + 94,5^1) \\
 (C) &= [C]_D + 141,3 \\
 2(O) &= (O_2) + 162,5^2) \\
 \hline
 (C) + 2(O) &= (CO_2) + 398,3
 \end{aligned}$$

Die Stärke einer C—O-Bindung ist

$$C-O = \frac{398,3}{2} = 199,2$$

2. Stärke einer C—S-Bindung; aus dem CS₂ berechnet

$$\begin{aligned}
 (CS_2) + 3(O_2) &= (CO_2) + 2(SO_2) + 252,8 \\
 (CO_2) &= [C]_D + (O_2) - 94,5 \\
 [C]_D &= (C) - 141,3 \\
 2(SO_2) &= 2[S]_{rh} + 2(O_2) - 138,8 \text{ (Berthelot)} \\
 2[S]_{rh} &= (S_2) - 28,5 \text{ (Pollitzer)} \\
 (S_2) &= 2(S) - 113,0^3) \\
 \hline
 (CS_2) &= (C) + 2(S) - 263,3
 \end{aligned}$$

Die Stärke einer C—S-Bindung ist

$$C-S = \frac{263,3}{2} = 131,7$$

Daraus folgt für das Kohlenoxysulfid als Bildungsenergie

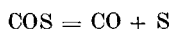
$$C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{S} \end{matrix} = 199,2 + 131,7 = 330,9$$

Die aus der Verbrennungswärme des COS sich unmittelbar ergebende Bildungsenergie gewinnt man mittels des Ansatzes

$$\begin{aligned}
 (COS) + \frac{3}{2}(O_2) &= (CO_2) + (SO_2) + 130,3 \\
 (CO_2) &= [C] + (O_2) - 94,5 \\
 (SO_2) &= [S]_{rh} + (O_2) - 69,4 \\
 [C] &= (C) - 141,3 \\
 [S]_{rh} &= \frac{1}{2}(S_2) - 14,3 \\
 \frac{1}{2}(S_2) &= (S) - 56,5 \\
 \frac{1}{2}(O_2) &= (O) - 81,3 \\
 \hline
 (COS) &= (C) + (S) + (O) - 327,0 \text{ (}\Delta = 3,9\text{)}
 \end{aligned}$$

Man kann also in der Tat die Bildungsenergie des COS unter der Annahme berechnen, dass es dieselbe C—O-Bindung enthält wie das CO₂ und dieselbe C—S-Bindung wie das CS₂.

Demzufolge erwartet man, dass bei der Abtrennung des Schwefels aus dem COS 131,7 Kcal. nötig sind. Nun kann man den Versuch machen. Kohlenoxysulfid zerfällt nach der Gleichung

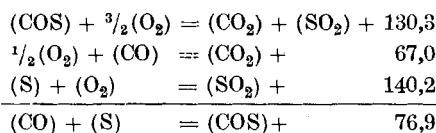


¹⁾ Die Wärmetönungen (Kcal./Mol) sind, wo nichts anderes bemerkt ist, aus dem *Landolt-Börnstein* entnommen, 5. Aufl. und Ergänzungsband.

²⁾ Aus einer Zusammenstellung der wichtigsten Dissoziationsenergien biatomarer Molekeln in R. Mecke, *Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie*, S. 61. Berlin 1929.

³⁾ R. Mecke, a. a. O.

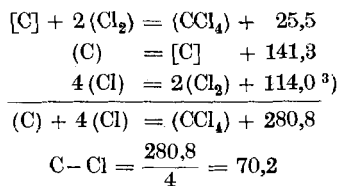
Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, das von *Stock*¹⁾ eingehend untersucht worden ist. Die dazu gehörige Wärmetönung erschliesst man aber zweckmässiger nach dem ersten Hauptsatz aus den Verbrennungswärmen:



Das Experiment entscheidet dahin, dass die in Wirklichkeit zur Abspaltung des Schwefels im COS notwendige Energie (76,9) kaum mehr als halb so gross ist, als nach *Fajans* erwartet werden müsste (131,7). Oder etwas ungenauer: Der Schwefel ist im COS nur halb so fest gebunden wie im CS₂.

Etwas ähnliches gilt für das Phosgen. Die Bildungsenergie dieses Körpers lässt sich vollkommen berechnen unter der Annahme, dass der Sauerstoff eben so fest sässe wie im CO₂ und jedes der beiden Chloratome so fest wie im CCl₄²⁾. Man sollte also zur Abspaltung des Chlors 140,8 Kcal. brauchen (halb so viel wie die Bildungsenergie des Tetrachlorkohlenstoffs beträgt). Statt dessen genügen 83,2 Kcal.

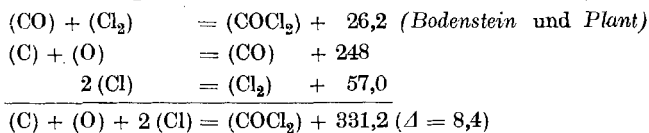
Stärke einer C—Cl-Bindung, aus dem Tetrachlorkohlenstoff berechnet:



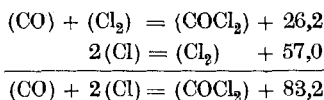
Berechnete Bildungswärme des COCl₂

$$\text{COCl}_2 = 199,2 + 2 \times 70,2 = 339,6$$

Bildungswärme des COCl₂ direkt:



Haftfestigkeit der Cl-Atome bei direkter Abspaltung:



¹⁾ *A. Stock, W. Siecke und E. Pohland, B. 57, 719 (1924).*

²⁾ Die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Bildungsenergien ist nicht ganz so gut wie beim Schwefelkohlenstoff.

³⁾ *R. Mecke, l. c.*

Angesichts dieser Zahlen, die sich vermutlich um weitere Beispiele vermehren lassen, bleibt nur die Möglichkeit, dass die *Fajan*'schen Rechengrößen ihrem Wesen nach nicht identisch sind mit den wirklich in Erscheinung tretenden Trennungsarbeiten. Die Aufgabe entsteht, zu untersuchen, ob der Begriff der Trennungsarbeit diese Mehrdeutigkeit zulässt.

Eindeutig festgelegt ist er sicher im Fall einer biatomaren Molekel. Eine triatomare dagegen gibt schon Anlass zu zwei Auffassungen. Nehmen wir das Kohlendioxyd. Dann ist die erste Annahme, die man beim Eintritt in Untersuchungen über dieses Gebiet machen wird die, dass die beiden Sauerstoffatome gleich fest und unabhängig voneinander an den Kohlenstoff gebunden sind. Im Rahmen einer solchen Anschauung ist es gleichgültig, ob man bei der Aufteilung der Molekel erst den einen Sauerstoff vom Kohlenstoff entfernt und dann den andern oder ob man gleichzeitig mit einem Schnitt beide Valenzen trennt. Wenn dagegen die beiden Bindungen nicht unabhängig voneinander sind, dann muss es einen Unterschied bedeuten, ob man nacheinander oder auf einmal spaltet. Die konstante Zunahme bei den Verbrennungswärmen der homologen Kohlenwasserstoffe spricht zunächst für die gegenseitige Unabhängigkeit der Bindungen. Die Beobachtung aber, dass zur Entfernung des ersten Sauerstoffs aus dem CO_2 148 Kcal. nötig sind, für die des zweiten dagegen 248 Kcal. steht dagegen. Der Nachweis schliesslich, dass bei völliger Durchführbarkeit der *Fajans*'schen Rechenmethode die wirkliche Abspaltungsarbeit irgendwelche anderen Werte annimmt, beweist, dass man nicht von einer C—C- oder einer C—O-Bindung schlechtweg sprechen kann, sondern dass das, was *Fajans* darunter versteht, eine fiktive Grösse ist, deren physikalischer Sinn uns vorderhand noch verborgen ist. Die *Fajans*'sche Grösse tritt in Erscheinung, wenn die Molekel vollständig in ihre Bestandteile aufgelöst wird. Darauf kommt es aber in der Chemie nicht so sehr an, denn alle chemischen Prozesse bestehen in einem schrittweisen Auf- und Abbau. Sogar die Frage nach der Existenzmöglichkeit der Stoffe ist unter diesem Gesichtspunkt zu betrachten.

Wir haben durch die Feststellung, dass die starren *Fajans*'schen Trennungsarbeiten nicht die wirksamen Trennungsarbeiten sind, unsere freie Beweglichkeit wieder zurückgewonnen, nach der wir auf Grund einer reichen chemischen, wenn auch nicht quantitativ formulierbaren Erfahrung verlangen mussten. Es ist aber klar, dass jene geheimnisvollen Grössen, die so genau die Bildungsenergien zu berechnen erlauben, einen besonderen Sinn haben müssen. Viel mehr als eine Vorstellung darüber kann man sich allerdings noch nicht machen, doch ist es schon vorteilhaft, wenn sich dadurch nur die bisherigen Kenntnisse zusammenfassen lassen.

In der Molekel des COS mag vor dem Eingriff eine solche Kräfteverteilung herrschen, dass tatsächlich Sauerstoff und Schwefel ebenso

fest an den Kohlenstoff gebunden sind, wie es im CO_2 bzw. im CS_2 der Fall ist. In dem Augenblick aber, wo wir beginnen, den Schwefel abzutrennen, geschieht eine Umgruppierung der inneren Kraftfelder, so dass jetzt der Sauerstoff fester gebunden wird und der Schwefel lockerer, und wir nur noch nötig haben, diese geringere Haftfestigkeit zu überwinden. Nun ist schwer einzusehen, woran das System merken soll, dass im nächsten Augenblick die Entfernung des Schwefels beginnt und es sich also umzustellen habe. Wir nehmen deshalb lieber an, dass diese Verschiebung fortwährend von selbst und periodisch geschieht, dass ein ständiges Hin- und Herfluten der Energie im Innern der Molekel stattfindet. Wir haben dann auch sofort die Erklärung für die *Fajans'*-schen Grössen: Sie stellen die mittleren Bindungsfestigkeiten der Atome aneinander dar. Aber wirksam bei den chemischen Prozessen werden nicht sie, sondern die extremen Zustände. Diese sind verantwortlich für die Reaktionsfähigkeit einer Bindung.

In überraschender Weise haben wir damit auch den Anschluss an eine Theorie gefunden, welche *Hinshelwood*¹⁾ von ganz anderen Voraussetzungen her vor zwei Jahren entwickelt hat. Bei der Frage nämlich, woher die Aktivierungsenergie monomolekularer Reaktionen kommt, musste man der Reihe nach alle Theorien fallen lassen, welche die allgemeine Strahlung oder einfache molekulare Zusammenstösse dafür verantwortlich machen wollten. Denn alle diese Mechanismen stellen im notwendigen Augenblick nicht genügend Energie zur Verfügung. *Hinshelwood* schlug darum vor, auf die grossen inneren Energievorräte der Molekel zurückzugreifen, die in zahlreichen Freiheitsgraden (oszillatorischen, rotatorischen) zum Ausdruck kommen. Unter anderem heisst das, dass eine entfernte Bindung Energie liefern kann (und sich dabei verfestigt), welche dann der Bindung an der Reaktionsstelle aufgeladen wird und sie schwächt oder ganz zum Zerfall bringt. Das ist ungefähr dasselbe, was wir vorhin aus der Betrachtung der wirksamen Haftfestigkeit abgeleitet haben.

Zwei von einander unabhängige Gründe machen also glaubhaft, dass die Verteilung der inneren Energie der Molekel Schwankungen unterworfen ist.

Zum Schluss möchten wir nicht die Gelegenheit verfehlen, Herrn Prof. Dr. *R. Kuhn* unsern Dank dafür auszusprechen, dass er uns in manchen Gesprächen Anlass bot, den einen oder andern Punkt in diesen Überlegungen schärfer zu fassen.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *C. N. Hinshelwood*, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Deutsche Übersetzung, Leipzig 1928.

Untersuchung der gegenseitigen Abhängigkeit der Atombindungen¹⁾

Wärmetönung der Reaktion $2 \text{PF}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{POF}_3$.

Beschreibung eines neuen Gascalorimeters

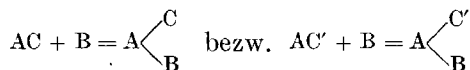
von **Fr. Ebel** und **E. Bretscher**.

(20. III. 29.)

In der vorausgehenden Abhandlung wurde festgestellt, dass man zweckmässig zwischen zwei Arten von Haftfestigkeit unterscheidet: Zwischen der mittleren, die für zwei gegebene Atome eine bestimmte experimentell feststellbare Grösse ist und die nicht von den übrigen Bindungen in der Molekel abhängt, und zwischen der wirksamen, welche von den Schwankungen der Energieverteilung im Molekelinnern herrührt und die daher abhängig ist von den andern Bindungen. Von der letzteren weiss man in quantitativer Beziehung nicht mehr, als dass sie von der mittleren Haftenergie verschieden ist. In welcher näheren Weise aber die Schwankungsbreite zwischen mittlerer und wirksamer Bindungsenergie von der Stärke der sonst noch vorhandenen Bindungen bedingt wird, lässt sich nicht ohne weiteres voraussagen, sondern nur durch das Experiment bestimmen.

In der organischen Chemie hat man bei manchen Gelegenheiten die Antwort auf die gestellte Frage vorweggenommen, indem man behauptete, dass eine beobachtete geringe Haftfestigkeit auf einer Seite eines mehrwertigen Atoms ein Hinweis darauf sei, dass die sonst noch an diesem Atom hängenden Reste überdurchschnittlich fest gebunden wären²⁾. Mit Recht weisen *Schlenk* und *Mark*³⁾ darauf hin, dass bei der mangelhaften Kenntnis von der Art der Bindungskräfte ein solcher Schluss nicht unbedingt richtig sein müsse. Experimentelle Angaben, welche dazu beitragen könnten, einen Entscheid zu treffen, sind aber bis heute noch nicht bekannt.

Es handelt sich also darum, zu erfahren, wie sich die wirksame Haftfestigkeit zwischen zwei Atomen A und B ändert, wenn A seinerseits mit wechselnder Stärke an weitere Atome gebunden wird. Nehmen wir zwei biatomare Molekeln AC und AC', deren Bildungsenergien bekannt sind, so gilt es demnach die Wärmetönungen zu messen, welche den Reaktionen

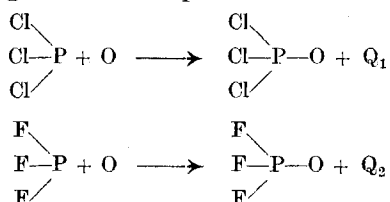


¹⁾ 3. Mitteilung über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre; 2. Mitt. vorausgehende Arbeit, *Helv.* **12**, 443 (1929).

²⁾ *Helv.* **11**, 281 (1928).

³⁾ *W. Schlenk* und *H. Mark*, *B.* **55**, 2285 (1922).

zugehören. So einfach das aussieht, so schwierig ist es, geeignete Körper zu finden, wenn man bedenkt, dass sie um der eindeutigen Auslegung willen Gase sein müssen. Wir fanden sogar als brauchbar für diesen Zweck nur ein einziges Reaktionspaar, nämlich



Darin sind zwar die Atome C und C' durch je drei ersetzt (3 Cl und 3 F), aber es ist klar, dass das keine Unsicherheit in die zu ziehenden Schlüsse bringt. Um über die Beeinflussung von Q₁ und Q₂ Aufschluss zu bekommen, müssen vier Wärmetönungen bekannt sein: Die Bildungswärmen der beiden Phosphorhalogenide und die Wärmen, welche bei der Vereinigung derselben mit je einem Atom Sauerstoff frei werden. Bis auf den Übergang PF₃ → POF₃ lassen sich die Wärmetönungen zum Teil genau, zum Teil mit Annäherung aus der Literatur berechnen. Über das Phosphoroxyfluorid liegen keine Angaben vor, auch keine von ähnlichen Körpern, die einen Hinweis erlaubt hätten. Seine Bildungswärme haben wir daher aus der Explosionswärme eines PF₃-O₂-Gemisches ermittelt.

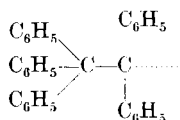
Wir nehmen die Ergebnisse der Rechnungen und der Messungen vorweg und bringen sie in beistehendem Schema zum Ausdruck:



Darin bedeuten die Zahlen wirksame Bindungsenergien längs der betreffenden Bindungen, und zwar in Kcal. Sie sind nicht die eigentlichen Haftfestigkeiten, weil in die Energien der Phosphor-Halogen-Bindungen nicht die Sublimationswärme des festen Phosphors zu atomarem Phosphordampf eingerechnet ist und in die P—O-Bindung nicht die Dissoziationsenergie der Sauerstoffmolekel. Für unsere Betrachtungen sind diese Grössen, die bei Berücksichtigung als konstante additive Glieder auftreten würden, nicht nötig. Die Dissoziationsenergien der Halogenmolekeln müssen dagegen eingerechnet werden. Zu dem Wert 240 für PF₃ ist zu erwähnen, dass er durch Extrapolation erschlossen ist. Er ist daher ungenau. Sicher kann man nur sagen, dass er zwischen 200 und 290 liegt. Da die Zahlen wirksame Dissoziationsenergien darstellen, gelten sie nur, wenn man die Aufspaltung der beiden Phosphoroxyhalogenide in der Reihenfolge vornimmt: Erst Sauerstoff und dann Halogen.

Zunächst fällt auf, dass entgegen der primitiven Annahme der organischen Chemie, die bedeutende Verfestigung der Phosphor-Halogen-

Bindung bei dem Übergang von Chlor zu Fluor nicht nur keine Lockerung der Sauerstoff-Bindung bedingt, sondern sogar eine leichte Verstärkung. Das war nicht vorauszusehen. Wir haben vorerst auch keine triftige Erklärung dafür. Andererseits ist bei der Übersichtlichkeit unseres Beispiels der Befund eindeutig und nicht zu verkennen. Das gibt uns den Mut, in dieselbe einfache Regel einen andern Fall einzureihen, der in der organischen Chemie seit seiner Entdeckung dem Verständnis immer grosse Schwierigkeiten geboten hat: das Penta-phenyl-äthyl¹⁾. Vom



Hexa-phenyl-äthan her weiss man, dass die beiden Triphenyl-methylreste keine grosse Haftfestigkeit aneinander haben. Deshalb ist es wahrscheinlich, allerdings nicht sicher, dass auch im Dekaphenylbutan die endständigen Triphenyl-methyle nur locker an den mittleren C-Atomen der Butankette hängen. So lange man nun stillschweigend an dem Satz festhält: Geringe Haftfertigkeit auf der einen Seite, grosse auf der andern, ist dann nicht einzusehen, warum zwischen den mittleren Butan-C-Atomen eine Dissoziation eintritt. Sie sollten gerade besonders fest miteinander verbunden sein. In Anlehnung an die Phosphoroxihalogenide sagen wir dazu: Es ist durchaus möglich, dass die Triphenyl-methylreste locker gebunden sind und dass überdies noch die Dissoziation zu Penta-phenyl-äthyl stattfindet.

Eine Erklärung haben wir zwar dadurch immer noch nicht. Die Entdecker des Penta-phenyl-äthyls machen den Vorschlag, die Haftfestigkeit im Sinne eines Produktes $m_1 m_2$ aufzulösen, wobei m_1 und m_2 die „Affinitätsbeiträge“ der an der Bindung beteiligten Atome sind. m_1 und m_2 müssen nach ihrer Ansicht nicht gleich sein. Verlangt wird nur, dass das Produkt $m_1 m_2$ den „notwendigen“ Betrag der Haftfestigkeit erreicht. Mit dieser Vorstellung kann man anscheinend den Fall des Penta-phenyl-äthyls verstehen und weiterhin auch die von uns gefundenen Verhältnisse bei den Phosphoroxihalogeniden.

Prinzipiell möchten wir dazu bemerken: Die Haftfestigkeit zwischen zwei Atomen ist sicher als Funktion zweier atomarer Einflüsse darstellbar. Diese Funktion ist in nichtpolaren Verbindungen bezüglich dieser Einflüsse jedenfalls symmetrisch gebaut; denn es gibt keinen Grund, der das eine Atom vor dem andern auszeichnete. Sie muss ferner verschwinden, wenn der eine der Einflüsse gleich Null wird. Die einfachste Funktion, welche diesen Bedingungen genügt, ist das Produkt $m_1 m_2$. Innerhalb dieses allgemeinen Rahmens gibt es nun verschiedene Möglichkeiten: 1) die Faktoren m_1 und m_2 sind die unabhängigen Variablen.

¹⁾ W. Schlenk und H. Mark, a. a. O.

Die Haftfestigkeit folgt aus ihnen. 2) Das Produkt $m_1 m_2$ ist die unabhängige Variable. Dann folgt m_1 und m_2 . Hierher gehört es z. B. wenn man vom „notwendigen“ Betrag der Haftfestigkeit spricht. In diesem Falle muss noch untersucht werden, durch welche Aussage die Grösse von $m_1 m_2$ bestimmt wird. 3) Es kann auch sein, dass zwischen m_1 und m_2 eine weitere Beziehung besteht, etwa in der Art, dass $m_1 = m_2$ oder dass m_1 (und entsprechend m_2) ein Teil der gesamten Affinitätsmöglichkeit des Atoms ist, wobei für die Teile ein Zusammenhang besteht von der Form $\Sigma m_1 = \text{const.}$

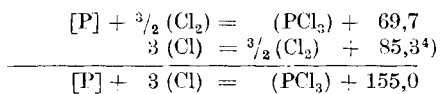
Die gut ausgearbeiteten chemischen Vorstellungen über Valenz lassen sich letzten Endes alle auf eine dieser Möglichkeiten zurückführen. Sie unterscheiden sich nur in der Wahl der unabhängigen Variabeln.

Demgemäss kann man auch den Fall der Phosphoroxyhalogenide und des Penta-phenyl-äthyls nach verschiedenen von den angeführten Punkten diskutieren, wie leicht einzusehen ist. Der Wert experimenteller Untersuchungen über die Abhängigkeit der Haftfestigkeiten besteht bei dem heutigen Stand unserer Kenntnis darin, die eine oder andere der oben angedeuteten Möglichkeiten auszuschneiden.

Die Frage nach der Verteilung der wirksamen Haftfestigkeiten in der Molekel¹⁾ ist im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit und auf die Stabilität der Stoffe die vordringlichste. Leider ist calorimetrischen Messungen bald eine Grenze gesteckt wegen der Schwierigkeit, Körper zu finden, deren unmittelbare Bruchstücke nach Aufspaltung einer Bindung existenzfähig sind (wie Phosphortrichlorid, Phosphortrifluorid, Penta-phenyl-äthyl). Zum Glück haben wir in den Bandenspektren der Molekeln ein ausgezeichnetes Mittel an der Hand, wirksame Dissoziationsenergien auch von solchen Körpern zu messen, die nur in verschwindend kleiner Konzentration vorhanden sind. Für mehratomare Molekeln steckt zwar die Theorie der Bandenspektren noch in den Anfängen. Aber es besteht Aussicht, dank der ausgedehnten Untersuchungen vor allem *V. Henri's*²⁾, dass von dieser Seite her wichtige Beiträge geliefert werden.

Berechnung der Bildungswärmen³⁾.

1. Phosphortrichlorid.



Die Sublimationswärme des festen Phosphors kann unberücksichtigt bleiben, da sie beim Vergleich mit der Fluorverbindung hinausfällt.

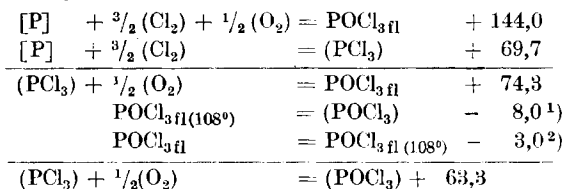
¹⁾ Was gleichbedeutend ist mit der Frage nach den Abweichungen von der mittleren Haftfestigkeit.

²⁾ *V. Henri*, Structure des molécules, Paris, 1925; Z. Physik, **49**, 774 (1928).

³⁾ Wo nichts anders bemerkt ist, sind die Zahlen der 5. Auflage des *Landolt-Börnstein* und dem dazugehörigen Ergänzungsband entnommen.

⁴⁾ *R. Mecke*, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie, Berlin 1929.

2. Phosphoroxychlorid.

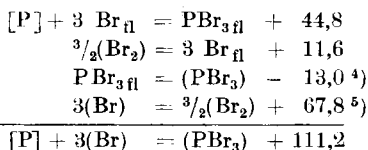


Die Dissoziationsenergie des Sauerstoffs kann unberücksichtigt bleiben, da sie beim Vergleich mit der Fluorverbindung hinausfällt.

3. Phosphortrifluorid.

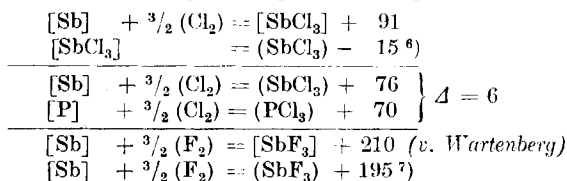
Über die Bildungswärme des Phosphortrifluorids sind keine Zahlen bekannt. Da wir nicht im Besitz der notwendigen Platingefässe waren, konnten wir die entsprechenden Messungen nicht vornehmen³⁾. Immerhin ist es möglich, mit für unsere Zwecke genügender Genauigkeit durch Extrapolation zu einer Kenntnis der gewünschten Grösse zu kommen.

a) Extrapolation aus PBr_3 und PCl_3 .



Der Vergleich mit der Bildungswärme des Phosphortrichlorids führt für PF_3 zu einem Wert von > 200 .

b) Extrapolation aus PCl_3 , SbCl_3 und SbF_3 .



¹⁾ P. Walden, Z. physikal. Ch. **65**, 271 (1909).

²⁾ Um flüssiges POCl_3 von Zimmertemperatur bis zum Siedepunkt zu erwärmen (108°), sind schätzungsweise noch zwei bis drei Kcal. nötig bei Annahme der wahrscheinlichen spezifischen Wärmen von 0,2.

³⁾ Es sei bemerkt, dass man durch einfache Hydrolyse die Bildungswärme nicht ermitteln kann, weil PF_3 im Gegensatz zu PCl_3 und PBr_3 mit Wasser nicht in eindeutiger Weise reagiert.

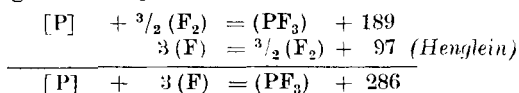
⁴⁾ Verdampfungswärme beim Siedepunkt aus der Trouton'schen Regel berechnet. Summe der spezifischen Wärmen der flüssigen Verbindung ungefähr gleich 3.

⁵⁾ R. Mecke, a. a. O.

⁶⁾ Schätzungsweise! Ein Fehler von einigen Kcal. macht nichts aus, da nachher bei der Fluorverbindung eine ähnliche Sublimationswärme in Frage kommt.

⁷⁾ Für die Sublimationswärme des SbF_3 wurden 15 Kcal. in Rechnung gesetzt. Vgl. vorhergehende Fussnote.

Mit derselben Differenz zwischen P und Sb wie bei den Chlorverbindungen folgt für PF_3

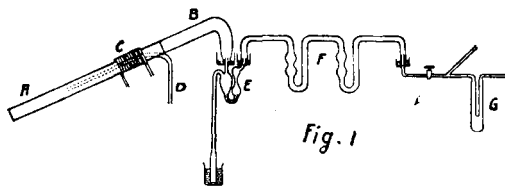


4. Phosphoroxyfluorid, siehe im experimentellen Teil.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Phosphortrifluorids.

Sie geschah in Anlehnung an *Moissan*¹⁾ durch Erhitzen von Kupferphosphid mit Bleifluorid in einem Messingrohr. Vollständig trockenes Phosphortrifluorid greift Glas nicht an, daher konnte das Rohgas in einem Glasapparat gereinigt werden. Es erwies sich als zweckmässig, das bei der Darstellung in geringer Menge mitentstandene Phosphorpentafluorid durch Waschen mit Wasser vorher zu entfernen. Die dadurch hereingebrachte Feuchtigkeit erlaubte aber nicht, dass die Gase mit Glas in Berührung kamen. Deshalb bestand der Apparat bis nach der Trockenvorrichtung aus Blei. Die näheren Einzelheiten sind ohne weiteres aus der Fig. 1 zu erkennen. Wir stellten insgesamt 4 Liter Gas her.



Beschreibung: A Messingrohr mit dem Reaktionsgemisch;
 B Bleirohr, das gasdicht in das Messingrohr eingetrieben ist;
 C Kühlung;
 D Einführungsrohr für O_2 -freien Stickstoff;
 E Wäscher mit Sicherheitsrohr aus paraffiniertem Glas;
 F Trockner. Zwei U-Rohre aus Blei, die auf -50° gekühlt wurden;
 G Glaskolben in flüssiger Luft.

Gemäss den von *A. Stock* bei den Silicium- und Borwasserstoffen ausgearbeiteten Methoden²⁾ wurde das Phosphortrifluorid im Vakuum bei tiefer Temperatur destilliert. Auf Quecksilberventile konnten wir verzichten, da es sich zeigte, dass die zur Schmierung der Hähne benutzte Bienenwachs-Lanolinmischung an sich zwar nicht beständig war gegen Phosphortrifluorid, dass sie aber unter seinem Einfluss in ein zähes Fett überging, welches dann nicht mehr weiter verändert wurde. Dementsprechend liessen wir vor Beginn der eigentlichen Reinigungsarbeit den ganzen Apparat einige Zeit mit Rohgas gefüllt stehen. Die alten Ver-

¹⁾ *H. Moissan*, Bl. [3], 31, 1004 (1904).

²⁾ *A. Stock*, B. 54, A, 142 (1921).

unreinigungen und die neu entstandenen wurden dann insgesamt bei der Destillation entfernt.

Der Reinigungsapparat bestand aus den Destillationskolben *G*, *H* und *J* mit den Manometern I, II und III. Manometer II war mit Vergleichsbarometer versehen zum Aufnehmen der Dampfdruckkurve.

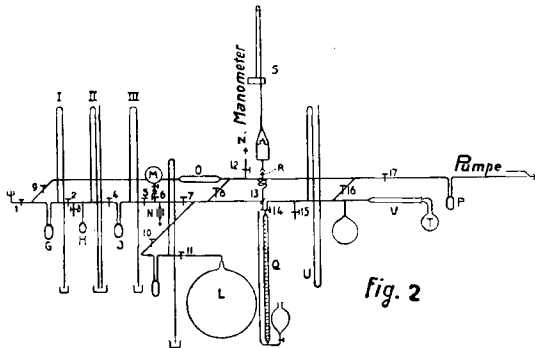


Fig. 2

Zur Gasdichtebestimmung diente der abnehmbare Kolben *M*. *N* war ein elektromagnetischer Schmelzpunktapparat (*Stock*), *L* das Vorratsgefäß mit Manometer und Vorkolben. Das in die Vakuumleitung geschaltete Rohr *O*, mit Phosphorpentoxyd gefüllt, war zur Trocknung des ganzen Apparates bestimmt. Kolben *P* sollte das Phosphortrifluorid von den Pumpen zurückhalten und wurde deshalb ständig mit flüssiger Luft gekühlt.

Zu Beginn der Reinigung wurde das gesamte Gas in *G* gesammelt und der Apparat nach dem Schliessen der Hähne 1, 13 und 16 evakuiert. Durch vorsichtiges Erwärmen über den Schmelzpunkt und weiteres Evakuieren konnte die Hauptmenge der indifferenten Gase entfernt werden. Abdestillieren eines geringen Vorlaufes liess auch die gelöste Luft entweichen. Dieser Vorlauf und die später noch anfallenden unbrauchbaren Fraktionen wurden jeweils zuerst in *P* gesammelt und von dort auf einen Seitenweg an den *Gaede*-Pumpen vorbei direkt mit der Wasserstrahlpumpe abgesogen. Um nun ein Bild von der Zusammensetzung des Rohgases zu bekommen, wurde die noch in *G* vorhandene Menge in 5 Teilen nach *H* und *J* destilliert (bei einem Druck von einigen mm), so dass jeder Teil in *H* bei der Temperatur des schmelzenden Schwefelkohlenstoffs (-112°) auf seinen Dampfdruck untersucht und vor Ankunft des nächsten Teiles nach *J* befördert wurde. Die beobachteten Dampfdrucke waren 365, 361, 360, 360, 360 mm. Im Gegensatz zu den vier letzten Fraktionen liess sich die erste mit flüssiger Luft nur bis auf einen Rest von 5 mm kondensieren. Als der abgepumpt worden war, zeigte auch dieser Teil bei -112° einen Druck von 360 mm. Das Gas war also jetzt schon zum grössten Teil rein.

Es ist zu bemerken, dass als Rückstand im Kolben *G* braune, flüssige Tropfen blieben, deren Dampfdruck erst in der Nähe der Zimmer-temperatur fühlbar wurde. Offenbar stammten sie aus dem Blei-U-Rohr *F*, wo sie während der Darstellung der Kondensation entgangen waren. Um eine Verunreinigung des Apparates zu verhindern, entfernten wir den Kolben *G* und ersetzten ihn durch einen neuen, der natürlich vor dem Gebrauch längere Zeit auf dem Umweg über 9 mit *O* und dem Vakuum in Verbindung stand.

Nun wurde das ganze Gas wieder nach *G* zurückgebracht, um von dort aus in zwei Hälften auf dieselbe Weise über *H* nach *J* destilliert zu werden. Dieses Mal wurde aber von den beiden Fraktionen in *H* je eine vollständige Dampfdruckkurve aufgenommen. Als Kühlflüssigkeit benützten wir Pentan. Die Temperatur wurde mit Äthylen- bzw. Kohlendioxyd-Tensionsthermometern gemessen, die mit einander verglichen und in schmelzenden Schwefelkohlenstoff auf ihre Richtigkeit geprüft worden waren. Die Dampfdruckablesung geschah mittels eines Kathetometers¹⁾. In der nachfolgenden Tabelle bedeutet Temperatur I, dass sich die Zahlen auf die erste Fraktion beziehen. Entsprechendes gilt für die andern Bezeichnungen.

Temperatur I - °C II	125,0	124,0	123,4	122,7	122,1	121,5	
Dampfdruck I mm II	129,4	141,5	150,1	159,0	167,8	176,0	
Temperatur I - °C II	120,9	120,3 120,3	119,3	118,8	117,5		117,1
Dampfdruck I mm II	185,3	193,6 193,4	210,8	219,7	242,2		249,5

Temperatur I - °C II	116,4		114,3	112,8	112,1		111,1	109,8
Dampfdruck I mm II	264,2		309,7	346,2	365,2		393,3	432,8
Temperatur I - °C II	108,5	107,3	106,4	104,4	104,3	104,15	104,0	
Dampfdruck I mm II	481,4	532,0	578,0	701,5	708,0	714,5	726,0	

Man sieht, dass die beiden Fraktionen vollkommen identisch waren. Das Gas ist also rein gewesen. Die beiden Anteile wurden

¹⁾ Das Kathetometer wurde uns von Herrn Prof. *E. Baur* freundlich überlassen, wofür wir unsern Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. *W. D. Treadwell*, der uns mit einer Kapselpumpe aushalf, haben wir zu danken.

gemischt und in dieser Mischung zur Bestimmung der folgenden Konstanten benützt:

Siedepunkt. Beim Barometerstand von 720 mm war der Siedepunkt, wie aus der Dampfdruckkurve folgt $-104,1^{\circ}$. *Moissan* gibt -95° an.

Schmelzpunkt. -158° , mit Pentanthermometer gemessen, das bis zum Endpunkt der Äthylenskala (-142°) geeicht war, *Moissan* -160° .

Gasdichte. Das Volumen des Dichtekolbens *M* wurde von der Bürette aus bestimmt. Es war $75,22 \text{ cm}^3$.

Gewicht des Kolbens leer	24,0641 g	24,0637 g
voll	24,3267 g	24,3289 g
Phosphortrifluorid	0,2626 ^{15,7°} _{724 mm}	0,2652 ^{18°} _{720 mm}
Dichte	0,00349 ¹⁵ ₇₂₄	0,00352 ¹⁸ ₇₂₀
Dichte des PF_3 auf Normalumstände bezogen		
0,00387 _g ; 0,003967; Mittel: 0,003922		
berechnet 0,003926		

Calorimetrie. Da wir im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen noch öfter in der Lage sein werden, Gasreaktionen calorimetrisch zu verfolgen, haben wir uns zur Ausarbeitung einer Methode entschlossen, die ein bequemes und weitgehend genaues Arbeiten versprach. Wir massen die Explosionswärme des Phosphortrifluorid-Sauerstoff-Gemisches in einer Metallbombe, die nach dem Vorgang von *Féry*¹⁾ und von *Dickinson* und *Osborne*²⁾ als „Aneroidcalorimeter“ ausgestattet war, d. h. als Calorimeter, bei dem der Temperaturausgleich nicht durch ein bewegtes Flüssigkeitsbad geschah, sondern durch die Wärmeleitung längs der Metallwände der Bombe. Der allgemeinen Anwendung dieser sonst ideal zu nennenden Methode steht nur ein, allerdings ernster Nachteil im Wege: Die verhältnismässige Unvollkommenheit des Temperaturausgleiches durch Wärmeleitung allein. *W. P. White*³⁾ stellte, um dem Übelstand zu begegnen, folgende Bedingungen auf: 1. Ein Metall von hoher Wärmeleitfähigkeit ist zu benützen. 2. Die Wärme muss gleichmässig erzeugt werden, damit ihre Fortleitung so wenig als möglich auszugleichen hat. 3. Das Temperaturgefälle gegenüber der Umgebung ist klein zu halten, um durch ungleichmässige Wärmeverluste keine Temperaturdifferenzen im Calorimeter entstehen zu lassen. 4. Die Temperaturmessungen sind an mehreren Stellen der Oberfläche vorzunehmen, um doch noch vorhandene Temperaturunregelmässigkeiten auszugleichen. Diese Richtlinien tragen wesentlich zur Abschaffung des erwähnten Nachteiles bei und wir haben uns bei der Konstruktion des Calorimeters auch durchaus von ihnen leiten lassen, aber sie genügen

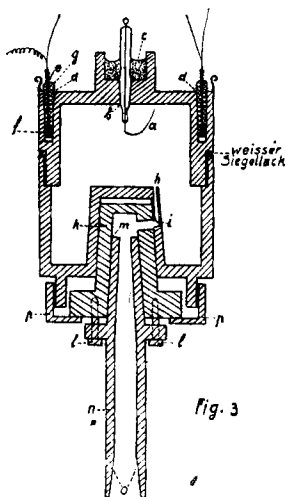
¹⁾ *Ch. Féry*, C. r. **154**, 691 (1911).

²⁾ *H. C. Dickinson* und *N. S. Osborne*, J. Franklin Inst. **179**, 492 (1915).

³⁾ *W. P. White*, The Modern Calorimeter, New York (1928).

nicht. Vor allem ist es schwer, so lange man nicht im Vakuum¹⁾ oder sonstwie adiabatisch arbeitet, die durch Wärmeverluste entstehende Ungleichmässigkeit zu verhindern. Man kann jedoch, wie wir gefunden haben, diese Fehlerquelle weitgehend oder vielleicht vollkommen vermeiden, wenn man auf eine besondere Art eicht, nämlich so, dass man einmal die unbekannte Substanz verbrennt und den Temperaturauschlag misst und dann von einer Vergleichssubstanz mit bekannter Wärmetönung gerade so viel, dass die Temperatursteigerung ebenso gross wird wie vorher. Dadurch werden zwar die erwähnten Temperaturunregelmässigkeiten nicht beseitigt, aber sie eliminieren sich.

Die Temperaturmessung geschah durch Thermoelemente²⁾. Demgemäss bestand die Calorimeteranordnung aus zwei Hauptteilen: Aus der eigentlichen Bombe (Fig. 3) mit den Lötstellen t_1 und einem Messingblock Bl mit den Lötstellen t_2 (Bl ist in der Figur nicht gezeichnet). Beide waren an dünnen Darmsaiten übereinander aufgehängt und gegen äussere Luftströmungen und einseitige Strahlungen geschützt.



Die Bombe war aus Messing. Sie war aussen vernickelt und innen zum Schutz gegen die aggressiven Gase vergoldet. Aus herstellungstechnischen Gründen musste sie aus zwei Hälften zusammengesetzt werden, deren Verbindung und Abdichtung aus der Abbildung zu sehen ist.

Gezündet wurde mittels eines Funkens, der zwischen der Bombenwand als einem Pol und einem von oben isoliert zugeführten Platin-

¹⁾ *W. Nernst*, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1924.

²⁾ Wir benützten dazu ein Spiegelgalvanometer mit 5×10^{-7} Volt Spannungsempfindlichkeit und 300 Ohm äusserem Widerstand, das uns Herr Prof. *P. Scherrer* in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt hatte. Der Abstand des Galvanometers von der Skala betrug 1,5 m.

draht *a* übersprang. Zwecks vakuum- und druckdichter und ausserdem chemisch widerstandsfähiger Verbindung von Metallwand und isolierendem Glas waren beide in Form eines konischen Schliffes (*b*) ineinander gepasst, der von oben her mit weissem Siegelack (*c*) eingekittet war. Ringsum waren in die Seitenwände des Calorimeters in gleichen Abständen zehn konische Bohrlöcher eingelassen, welche der Aufnahme der Thermolemente (*d*) dienten. Über deren Gebrauch sei zur schnelleren Übersicht eine kurze Beschreibung des Ganges einer Messung vorausgenommen. Die Bombe wurde gefüllt vom Gasapparat entnommen und unter dem immer an seinem Platz bleibenden Messingblock *Bl* aufgehängt. Die von *Bl* herabkommenden unpaaren Lötstellen des Thermokreises steckten in kleinen Stöpseln, welche mit einer Pinzette in die erwähnten Bohrlöcher eingeführt wurden. Die ganze Arbeit dauerte ein paar Minuten, worauf nach erfolgtem Temperatúrausgleich das Calorimeter zur Messung bereit war. Damit zwischen Thermoelement und Bombe keine Temperaturdifferenz entstand, waren die Stöpsel aus *Wood'schen* Metall. Die Lötstellen selbst mussten natürlich elektrisch dagegen isoliert sein. Wir hatten Sorge getragen, dass auch die Isolationschicht bei grösster Wirksamkeit so dünn als möglich war. Unter vielen Anordnungen erwies sich die in der Figur wiedergegebene als zweckmässig. Danach waren die Lötstellen in ihren Verzweigungspunkten mit Seide umwickelt (*e*). Die Spitze steckte in einem dünnen Glasschuh (*f*) und das Ganze war in mehreren Lagen mit Duco-Automobillack¹⁾ überzogen. Die so vorbereiteten Lötstellen wurden in einer auseinandernehmbaren Form mit dem *Wood'schen* Metall (*g*) umgossen. Das *Wood'sche* Metall hatte, ausser dem Zweck als Stöpsel zu dienen, noch den Vorteil, dass es die einmal eingeschmolzenen Lötstellen vor jeder Verletzung schützte. Es ist klar, dass die dünne Lackschicht auf der Strecke zwischen Seide und Glas (*e-f*) dem Wärmedurchgang keinen nennenswerten Widerstand entgegensetzen konnte.

In ähnlicher Weise waren die paaren Lötstellen des Thermokreises in den Messingblock *Bl* eingefügt, nur mit dem Unterschied, dass dort die Stöpsel nicht beweglich, sondern ein für alle Mal festgeschmolzen waren.

Die Zuführung des Gases geschah von unten mittels eines Verschlusses, der unter dem Gesichtspunkt konstruiert war, möglichst wenig hervorstehende Teile zu haben, was für die gleichmässige Erwärmung von Bedeutung war. Aus dem Innern führte bei *h-i* eine Bohrung durch die Wand. Ihr Austritt bei *i* konnte durch Drehung des Stahlschliffes *k* verschlossen oder geöffnet werden. Während des Füllens war mit *k* durch die Schrauben *l* und den Schliff *m* das Ansatzstück *n* fest verbunden.

¹⁾ Nach unseren Erfahrungen ist der Duco-Lack, der in jeder Auto-Lackiererei erhältlich ist, allen sonst gebräuchlichen Isoliermitteln wie Schellack und ähnlichen weit überlegen. Er ist gegen schmelzendes *Wood'sches* Metall vollkommen beständig.

Bei *o* sass das ganze Calorimeter auf einem entsprechenden Glasschliff der Apparatur (*R* in Fig. 2). Öffnen und Schliessen geschah durch einfaches Drehen der Bombe und Festhalten des Stückes *n*, welches zu dem Zwecke 6-kantig ausgestaltet war. Bevor die Bombe in den Thermokreis geschaltet wurde, entfernte man durch Lösen der Schrauben *l* das ganze Verbindungsstück *n*. Ein grosser Schraubenring *p* hielt den Verschlussschliff *k* immer fest an die Bombe angepresst.

Mit dieser Art der Konstruktion war gleichzeitig erreicht, dass die Gase während der Explosion mit keinem Fett in Berührung kamen; denn die in dem Kanal *h-i* sitzende Gasmenge explodierte nicht mit und wirkte als Puffer. Bei dem geringen Volumen dieser Menge entstand dadurch kein Fehler.

Die Bombe wog 1000 g, das entsprach einem Wasserwert von ungefähr 90 cal. Sie wurde mit Schnur und Gegengewicht über dem Apparat aufgehängt (Fig. 2, *S*). Der nutzbare Rauminhalt war 77,8 cm³. Das bedeutete, dass sich bei der Verbrennung von Knallgas die Temperatur um etwa 1,5° erhöhte.

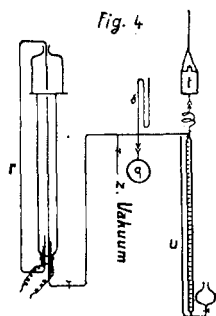
Die Mischung und Abmessung der Gase wurde in der Quecksilberbürette *Q* (Fig. 2) vorgenommen. Die Ablesegenauigkeit war 0,1 cm³.

Reinen Sauerstoff stellten wir aus Kaliumpermanganat her, das im Kolben *T* im vorher evakuierten Apparat erhitzt wurde, bis das Manometer *U* eine genügende Menge Sauerstoff anzeigte. Es war notwendig, das entwickelte Gas durch dichtgepackte Glaswolle und über eine Schicht Phosphorpentoxyd zu leiten (*V*), um es von Flugstaub und Wasser zu befreien.

Wir hatten ursprünglich geplant, die Vollständigkeit der Verbrennung volumetrisch zu verfolgen. Es war aber nicht möglich, die Volumenabnahme genau zu messen, weil das Fett, das sich in den Zuführungsgängen zum Calorimeterinnern und in den Bohrungen der Glashähne befand, zwar gegen Phosphortrifluorid beständig war, aber nicht gegen Phosphoroxyfluorid. So kam es, dass im ersten Augenblick nach dem Öffnen des Calorimeters die Bürette einen ungefähr richtigen Wert anzeigte, der sich aber sofort zu vergrössern begann. Nach mehrstündigem Stehen betrug die Volumenabnahme das Doppelte der berechneten. Frühere Versuche im Glaseudiometer mit Quecksilberabschluss hatten uns jedoch gezeigt, dass die Verbrennung vollständig verläuft. Im übrigen können wir uns auch auf die Angaben *Moissans* verlassen, der die Vollständigkeit der Vereinigung von Phosphortrifluorid und Sauerstoff sicherstellte. Nach Beendigung der Versuche nahmen wir das Calorimeter auseinander. Es war im Innern vollkommen blank geblieben.

Geeicht wurde mit Knallgas, das elektrolytisch aus Kalilauge an Nickelelektroden gewonnen wurde (Fig. 4). *r* ist das Entwicklungs- und Vorratsgefäss, *s* ein Manometer. Die Füllung des Calorimeters *t* bewerkstelligte sich nach vorhergehender Evakuierung ähnlich wie in

Figur 2 mittels einer Quecksilberbürette *u*. Der weithalsige Kolben *q*, mit Phosphorperoxyd gefüllt, diente dazu, nach Beendigung der Eichversuche das Calorimeter vollständig zu trocknen. Vorher befand sich an seiner Stelle eine aufgeschliffene Kappe. Das Knallgas wurde wasserdampfgesättigt in die Bombe gebracht, sodass für die Verdampfungswärme des Wassers keine Korrektur in Rechnung gesetzt werden musste.



Vorversuche hatten gezeigt, dass die Wärmetönung der Phosphortrifluorid-Reaktion in der Nähe derjenigen der Knallgasreaktion lag. In Wirklichkeit war sie sogar noch ein bisschen grösser. Wir bestimmten den Knallgaswert, indem wir das Calorimeter bei 680, 700 und 728 mm füllten und die drei Messungen benützten, um auf 728 zu extrapolieren. In ähnlicher Weise wurden drei verschiedene Phosphortrifluorid-Mengen eingefüllt (was unter Beibehaltung des Atmosphärendruckes durch Vergrösserung des Sauerstoffpartialdruckes erreicht wurde). Aus ihnen wurde auf die Menge extrapoliert, die denselben Ausschlag gab wie das Knallgasmittel. Den Rechnungen liegt der Gedanke zu Grunde, dass bei den geringen Variationen der explodierenden Gasmengen Ausschlag und Gasmenge proportional sind. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	$\text{cm}^3 \text{ } ^0\text{C}$ 700 mm	65,0	66,7	68,7 ₅
H ₂ -Knallgas				
	Galv.-Ausschlag	13,95	14,80	15,58
	Sk.-Tle			
	$\text{cm}^3 \text{ } ^0\text{C}$ 700 mm	68,0	67,2	66,8
PF ₃ -Knallgas				
	Galv.-Ausschlag	16,40	16,10	15,65
	Sk.-Tle			

Daraus folgt: 68,75 cm³ H₂-Knallgas gaben im Mittel 15,66 Skalenteile (15,58; 15,58; 15,82) Ausschlag, die ihrerseits 66,58 cm³ PF₃-Knallgas (66,10; 66,80; 66,85) entsprachen. Die Wärmetönung der Phosphoroxyfluorid-Bildung ist demnach $68,38 \frac{68,75}{66,58} = 70,6$ Kcal.



Die Fehlergrenze wurde im Hinblick auf die maximalen Unterschiede der einzelnen Galvanometerausschläge auf + 1,0 Kcal/Mol festgesetzt.

Die Vorteile der beschriebenen Eichmethode bestehen darin, dass die Art der Wärmeerzeugung, der Temperatenausgleich und die Wärmeverluste bei Messung und Eichung dieselben sind, dass also der Hauptmangel des Aneroidcalorimeters vermieden wird. In der Tat waren die Temperatur-Zeitkurven fast identisch. Die Ausbildung des Ausschlagmaximums war bei der Knallgasreaktion wegen der grösseren Brisanz eine Spur weniger scharf. Extrapoliert wurde aus den Nachperioden. Da wir keine absoluten Temperaturen zu messen hatten, sondern Temperaturdifferenzen, waren die Vorperioden parallel zur Zeitachse. Ihre Dauer betrug 5 Minuten. Zwischen der 5. und 6. Minute wurde gezündet. Nachperiode 6.—18. Minute. Von 10,5 Minuten ab war der Temperaturgang linear geworden. Bei ungefähr gleicher Höhe der Aussentemperatur verliefen alle Nachperioden streng parallel (von 10,5 ab).

Für Beiträge aus der *Albert Barth*-Stiftung an den einen von uns (*E.B.*) möchten wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichen Dank aussprechen.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule.

Sur les acides-alcools polyméthylène-carboniques de 8 à 21 atomes de carbone

par **P. Chuit** et **J. Hausser**.

(26. III. 29.)

La présence dans la nature d'un acide-alcool gras de haut poids moléculaire et symétrique, c'est à dire ayant les groupes hydroxyle et carboxyle placés symétriquement aux extrémités de la chaîne, fut signalée la première fois en 1896, par *Ciamician* et *Silber*¹⁾, dans l'essence d'Angelica Archangelica; ces chimistes ne déterminèrent cependant pas la constitution de cet acide qui ne fut fixée que récemment par *Kerschbaum*²⁾.

Bougault et *Bourdier*³⁾, en 1908, en saponifiant la cire de plusieurs conifères (*Juniperus sabina*, *J. communis*, *Picea excelsa*, *Pinus sylvestris*, *Thuya occidentalis*) trouvèrent les acides oxy-laurique et oxy-palmitique, auxquels ils donnèrent les noms d'acides sabinique et junipérique; la constitution de ces acides fut établie peu après par

¹⁾ B. **29**, 1814 (1896).

²⁾ B. **60**, 902 (1927).

³⁾ C. r. **147**, 1311 (1908); J. Pharm. Chim. [6] **29**, 561 (1909); [6] **30**, 10 (1909); [7] **3**, 131 (1911).

*Bougault*¹⁾, en les oxydant au moyen d'acide chromique avec production des acides dicarboxyliques correspondants.

Au cours de leurs belles recherches, *Bougault* et *Bourdier* observèrent que ces acides junipérique et sabinique, lorsqu'ils sont chauffés, perdent facilement de l'eau en donnant des substances différant entre elles par le nombre des molécules d'acides-alcools associées et par leur mode d'association, substances qu'ils baptisèrent „étholides“; ces étholides sont analogues aux polypeptides au point de vue de leur configuration chimique, mais se présentent sous forme de masses cireuses ressemblant aux cires existant dans les feuilles de conifères.

Signalons un travail de *H. P. Kaufmann* et *M. Friedebach*²⁾ qui ont trouvé que la cire des aiguilles de conifères, ayant servi à la préparation de l'essence d'aiguilles de conifères par distillation aux vapeurs d'eau, était constituée par des éthers normaux des acides oxy-palmitique, palmitique et stéarique avec des alcools gras supérieurs: cétylique, cérylique et myricylique, éventuellement en présence d'une petite quantité d'étholides.

Dernièrement *M. Kerschbaum*³⁾ a fait la très intéressante observation que des lactones à grands noyaux et possédant une odeur végétale de musc se trouvaient dans les essences d'angélique (*Archangelica officinalis*) et d'ambrette (*Hibiscus Abelmuschus*) et a montré que ces lactones correspondaient à l'acide oxy-pentadécylique, trouvé autrefois par *Ciamician* et *Silber*, et à l'acide ambrettolique, acides dont il fixa la constitution comme étant celles des acides pentadécanol-15-oïque-1, et hexadécène-7-ol-16-oïque-1. Ce dernier donne par réduction catalytique l'acide dihydro-ambrettolique, qui n'est autre chose que l'acide junipérique de *Bougault* et *Bourdier*.

A la suite de ces constatations, *Bougault* et *Cattelain*⁴⁾ entreprirent une série de recherches pour déterminer si les conifères pouvaient éventuellement être considérés comme une source suffisamment abondante d'acide junipérique, comme base de préparation de composés à odeur de musc, mais leurs travaux étendus à d'autres conifères que lors de leurs premiers essais, soit aux pins maritime et d'Autriche et au sapin de Nordmann, ont montré que ce n'était pas le cas, car les quantités d'acide junipérique trouvées dans 1000 gr. de feuilles sèches de ces conifères, étaient seulement de 1 à 1,8 gr.

Il semble résulter de toutes ces recherches que bien que ce genre d'acides-alcools soit assez peu connu jusqu'ici, les dérivés de ceux-ci, cires et lactones, doivent probablement être relativement assez répandus dans le règne végétal.

Le présent travail a pour objet la préparation synthétique de ces acides de 8 à 21 atomes de carbone; nous avons constaté que la pro-

¹⁾ C. r. **150**, 874 (1910) et J. Pharm. Chim. [7] **1**, 425 (1910).

²⁾ B. **55**, 1508 (1922).

⁴⁾ C. r. **186**, 1746 (1928).

³⁾ B. **60**, 902 (1927).

pension à la formation d'étholides, observée par *Bougault et Bourdier* pour les acides sabinique et junipérique, est une propriété générale de ces acides-alcools qui se manifeste très facilement sous l'influence de la chaleur et des agents acides ou déshydratants et n'est pas sans rendre l'étude de ces corps plus difficile.

Il est à mentionner que quatre de ces acides ont été déjà préparés par divers auteurs, ce sont les acides octane-8-ol-1-carbonique¹⁾, nonane-9-ol-1-carbonique²⁾, décane-10-ol-1-carbonique³⁾, et dodécane-12-ol-1-carbonique⁴⁾.

Tout récemment enfin, *L. Ruzicka et M. Stoll*⁵⁾ ont également obtenu les acides dodécane-12-ol-1-carbonique, tridécane-13-ol-1-carbonique, junipérique et hexadécane-16-ol-1-carbonique par saponification des lactones à grands noyaux correspondantes et les ont identifiés par leur oxydation en acides polyméthylène-dicarboniques, au moyen de l'acide chromique en solution acétique, ou par l'absence de dépression du point de fusion d'un mélange de ces acides avec les acides correspondants d'une constitution sûre.

Les procédés employés dans ce travail pour l'obtention de ces acides-alcools symétriques sont les suivants:

- 1^o Réduction par le sodium et l'alcool absolu des mono-éthers des acides polyméthylène-dicarboniques;
- 2^o Réduction incomplète des di-éthers des acides polyméthylène-dicarboniques; la réduction de ces éthers par le sodium et l'alcool absolu, en vue de la préparation des glycols, donnant toujours une certaine proportion d'acides-alcools comme produits accessoires;
- 3^o L'oxydation des glycols mono-acétylés, donnant des acides alcools acétylés, par transformation du groupement libre $-\text{CH}_2\text{OH}$ en $-\text{COOH}$;
- 4^o Action du cyanure de potassium ou de l'éther malonique sodé sur les mono-bromhydrines des glycols et transformation des nitriles et des acides maloniques obtenus en acides-alcools; ces réactions fournissent naturellement des acides possédant un ou deux atomes de carbone de plus que les glycols originels;
- 5^o Oxydation des mono-bromhydrines des glycols en acides bromés correspondants; cette méthode laisse toutefois à désirer quant à ses résultats, le rendement étant influencé par suite de la formation de produits de condensation;
- 6^o Coupure par l'ozone ou par un autre oxydant approprié, des dérivés acétylés d'alcools possédant une double liaison.

¹⁾ *Yoshijuki Toyama*, C. **1924**, I, 1216

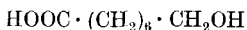
²⁾ *Grün et Wirth*, B. **55**, 2210 et 2216 (1922); *P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser et G. Malet*, Helv. **9**, 1078 (1926).

³⁾ *Walker et Lumsden*, Soc. **79**, 1193 (1901).

⁴⁾ *C. R. Noller et Roger*, C. **1926**, I, 3463 et Am. Soc. **48**, 1080—1089 (1926).

⁵⁾ *L. Ruzicka et M. Stoll*, Helv. **11**, 1159 (1928).

Acide heptane-7-ol-1-carbonique



Cet acide est encore inconnu; nous l'avons préparé par réduction du sel potassique du monoéther de l'acide subérique¹⁾.

Le mono-éther a été obtenu lui-même par saponification partielle de l'éther diméthylque de l'acide subérique, qui donne ainsi environ 50% de monoéther distillant à 146—150°, sous 1 mm., en se décomposant légèrement avec formation de diéther et d'acide; le monoéther possède une $D_{20} = 1,047$ et cristallise vers 10°. Le monoéther est transformé en son sel de potassium par neutralisation avec une solution de potasse à 30%; la solution de ce sel est évaporée, celui-ci séché à fond dans le vide sur l'acide sulfurique, puis sur l'anhydride phosphorique.

En chauffant 120 gr. de ce sel dans 1500 gr. d'alcool absolu, la dissolution n'est pas complète et en ajoutant peu à peu 80 gr. de sodium, la réaction reste assez paresseuse. Après disparition du métal, on chasse l'alcool et met en liberté le mélange des acides qui est alors chauffé pendant 1 heure à l'ébullition avec 250 gr. d'acide acétique et 25 gr. d'acide chlorhydrique concentré; l'acide subérique est éliminé du produit de la réaction par traitement au benzène: en effet tandis que cet acide cristallise, le dérivé acétylé de l'acide-alcool qui s'est formé, reste en solution. En étant parti de 100 gr. de monoéther, on a obtenu 15 gr. de *produit acétylé* distillant à 155—158°, sous 1,5 mm., fondant vers 9—10° et de $D_{20} = 1,042$.

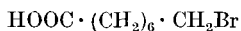
Par saponification de ce dérivé acétylé, on obtient un acide fondant vers 55°, qui est recristallisé dans l'eau; en séparant par filtration un peu de parties huileuses, il se présente sous forme d'aiguilles blanches assez brillantes de p. de f. 58°. Il est très soluble dans le benzène, l'alcool, assez soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther de pétrole.

0,3750 gr. subst. ont donné 0,8211 gr. CO_2 et 0,3412 gr. H_2O

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$	Calculé	C 60,00	H 10,00%
Trouvé	,,	59,71	,, 10,10%

Ether méthylique. En étherifiant 12 gr. d'acide p. de f. 55° par 30 gr. d'alcool méthylique et 2 gr. d'acide sulfurique concentré, pendant 3 jours, à la température ordinaire, on retrouve 9 gr. d'éther méthylique et un peu de cire. Cet éther méthylique distille à 137—138°, sous 8 mm.; c'est un liquide incolore de $D_{20} = 0,992$, qui redonne facilement par saponification un acide de p. de f. 58—58,5°.

Acide bromé:



Il a été préparé par l'action de l'acide bromhydrique en solution à 50%, dans l'acide acétique, sur l'acide-alcool en laissant d'abord le mélange pendant 10 heures à froid, puis en chauffant ensuite 4 heures au bain-marie. L'acide bromé distille vers 147—150°.

¹⁾ Cette méthode a été déjà employée par Grün et Wirth pour la préparation de l'acide oxy-décylque, à partir du monoéther sébacique. Voir B. 55, 2216 (1922).

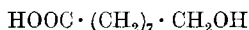
sous 2 mm.; il est soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, pas très soluble dans l'éther de pétrole dans lequel on peut le cristalliser: petits cristaux blancs fondant à 38,5—39°.

0,1320 gr. subst. ont donné 0,1104 gr. AgBr

$C_8H_{15}O_2Br$ Calculé Br 35,87%

Trouvé „ 35,59%

Acide octane-8-ol-1-carbonique



Cet acide a été déjà préparé à l'état impur, par *Yoshijuki Tojama*¹⁾, en oxydant l'acétate de l'alcool oléique par le permanganate de potassium, puis en saponifiant l'acide acétyl-oxyonylique, séparé au préalable de l'acide nonylique, produit accessoirement par l'oxydation. Il se présentait sous forme d'une masse solide donnant une huile épaisse par échauffement.

Nous l'avons obtenu par plusieurs méthodes:

1° Réduction du sel potassique du monoéther de l'acide azélaïque.

On est parti de 250 gr. d'éther mono-méthyl-azélaïque dissous dans le même poids d'alcool méthylique et qu'on neutralise exactement avec une solution aqueuse de potasse à 30%; le sel du monoéther est chauffé sur le bain-marie jusqu'à siccité, broyé finement, puis séché complètement dans le vide, sur l'acide sulfurique: obtenu 290 gr.; ce sel est mis en suspension dans 2000 gr. d'alcool absolu et chauffé au bain-marie, ce qui provoque la dissolution d'une grande partie du produit; on ajoute alors peu à peu 140 gr. de sodium qui produit une réaction continue mais peu vive. Lorsque le métal a complètement disparu, on chasse l'alcool par distillation, puis ajoute de l'eau. La solution alcaline extraite par l'éther ne donne rien, comme on pouvait s'y attendre. L'acide-alcool produit par la réduction et l'acide azélaïque non transformé sont mis en liberté en présence d'éther et à froid, au moyen d'acide chlorhydrique; le mélange des deux acides laissé par évaporation du dissolvant sans chauffer est additionné de 1200 cm³ d'acide acétique et 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentrés, puis ce mélange est chauffé pendant 2 heures à l'ébullition, versé ensuite dans l'eau et extrait à l'éther qui abandonne par évaporation un mélange d'acide azélaïque et du dérivé acétylé de l'acide-alcool qui sont séparés par dissolution à chaud dans 5 fois autant de benzène; par refroidissement de cette solution, la plus grande partie de l'acide azélaïque cristallise: p. de f. 105°. On chasse le benzène et distille l'acide acétylé qui renferme encore un peu d'acide azélaïque; on obtient ainsi par plusieurs rectifications 85 gr. d'acide acétylé passant sous 10 mm., à 192—193°, $D_{20} = 1,025$ et se prenant à + 1°, tandis que l'acide azélaïque distille sous la même pression, vers 225°.

¹⁾ C. 1924, I, 1216.

La saponification de l'acide acétylé par la potasse alcoolique donne, en mettant l'acide en liberté à froid, une huile très épaisse, cristallisant bientôt. Les cristaux filtrés sont solubles dans l'éther, l'alcool, peu solubles dans le benzène et très peu dans l'éther de pétrole. Cet acide est relativement assez soluble dans l'eau bouillante et par refroidissement de la solution, il se dépose de longues lamelles blanches brillantes de p. de f. 51—51,5°. Il est à signaler que la moindre impureté abaisse beaucoup le point de fusion de cet acide; c'est le cas, par exemple, des petites quantités d'acide acétique ou azélaïque qui peuvent rester dans la préparation et qui empêchent presque la cristallisation, tant que l'acide n'en a pas été débarassé.

Le rendement de la réduction, sans tenir compte de l'acide azélaïque regagné, est de 31% de la théorie, calculée sur le monoéther.

2° Réduction de l'éther diméthyl-azélaïque.

On a constaté que l'application de la méthode de réduction des éthers des acides, par le sodium et l'alcool absolu, aux diéthers des acides bibasiques, donnait non seulement les glycols correspondants, mais en outre une certaine proportion d'acide réduit d'un seul côté, c'est à dire des acides-alcools.

En réduisant par exemple 200 gr. d'éther diméthyl-azélaïque par la méthode de *Bouveault*, on a obtenu 108 gr. de glycol, soit le 73% de la théorie; après extraction du glycol, le mélange des deux acides est mis en liberté à froid, en traitant la solution alcaline avec de l'acide chlorhydrique, en présence d'éther; la séparation des acides est basée, comme dans la première méthode, sur la grande solubilité du dérivé acétylé de l'acide-alcool dans le benzène, alors que l'acide bibasique est au contraire peu soluble à froid dans ce dissolvant; on chauffe donc le mélange, soit 42 gr. avec 150 cm³ d'acide acétique et 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition pendant 2 heures, chasse la majeure partie de l'acide acétique en excès, par distillation dans le vide, à 100°, ajoute de l'eau et extrait les acides au moyen d'éther; leur séparation est effectuée par cristallisation de la plus grande partie de l'acide azélaïque dans le benzène et en complétant cette séparation par distillation. On obtient ainsi 20 gr. de produit acétylé passant entre 192 et 195°, sous 10 mm., de $D_{20} = 1,025$ et encore un peu d'acide azélaïque distillant plus haut, soit en tout 21 gr. de cet acide.

La saponification du produit acétylé donne l'acide-alcool fondant à 51° et cette réduction donne un rendement de 8% du poids de l'éther employé, en acide octane-8-ol-1-carbonique. Il nous a paru que les réductions marchant un peu moins bien, c'est à dire donnant un rendement plus faible en glycol, étaient au contraire un peu plus favorables pour celui en acide-alcool.

3^o *Oxydation de la monobromhydrine du glycol azélaïque.*

La monobromhydrine du glycol azélaïque:



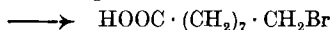
a été obtenue comme produit accessoire de la préparation du dibromononane-1,9; elle se sépare assez facilement en exposant au froid le produit d'une de ces préparations, éventuellement additionné d'éther de pétrole et forme des cristaux blancs de p. de f. 33^o, qui, recristallisés plusieurs fois dans l'éther de pétrole, présentent un point de fusion fixe à 33,5^o; belles lamelles blanches brillantes; p. d'éb. _{2 mm.}, 125 à 126^o; distille sans décomposition.

0,2056 gr. subst. ont donné 0,1722 gr. AgBr

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OBr}$ Calculé Br 35,87%

 Trouvé „ 35,64%

Oxydation de cette bromhydrine:



20 gr. de bromhydrine sont dissous dans 50 gr. de benzène et on ajoute à cette solution un mélange de 20 gr. de bichromate de potassium, 28 gr. d'acide sulfurique et 55 gr. d'eau; le mélange qui s'échauffe un peu est agité pendant 4 heures à la machine, puis après éloignement du benzène, le produit de l'oxydation est traité à froid par une solution de carbonate de sodium à 10%; tout n'est pas soluble et les parties non dissoutes sont extraites par l'éther, soit 9 gr., tandis que 11 gr. d'acide bromé sont mis en liberté de la solution carbonatée.

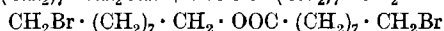
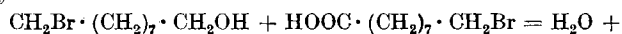
L'acide bromé distille à 160—163^o, sous 2 mm.; redistillé, il passe à 160—161^o, sous la même pression; il fond à 36^o et recristallisé dans l'éther de pétrole, il forme de petites lamelles brillantes de p. de f. 36 à 36,5^o. Il est soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool, l'acétone, assez facilement soluble dans l'éther de pétrole chaud et peu à froid.

0,2657 gr. subst. ont donné 0,2084 gr. AgBr

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$ Calculé Br 33,75%

 Trouvé „ 33,38%

La partie du produit de l'oxydation insoluble dans le carbonate de sodium a été distillée, ce qui nous a montré qu'elle était constituée par une première portion passant entre 120 et 130^o, sous 2 mm., qui est surtout de la bromhydrine ayant échappé à l'oxydation et d'une autre portion distillant à la même pression, à 228—232^o, qui est un produit de condensation résultant de la combinaison d'une molécule de bromhydrine avec une molécule d'acide bromé:



Ce corps qui est une sorte d'éther dibromé fond vers + 5^o et possède une $D_{15} = 1,237$.

0,2392 gr. subst. ont donné 0,2016 gr. AgBr

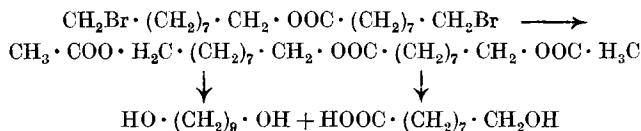
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}_2$ Calculé Br 36,19%

 Trouvé „ 35,87%

En pratiquant l'oxydation sur 50 gr. de bromhydrine azélaïque, on a pu doser les proportions des produits qui en résultent; ceux-ci se composent de:

12% de bromhydrine inattaquée
 4% de produits intermédiaires
 34% d'éther dibromé
 47% d'acide bromé

On a essayé de traiter l'éther dibromé par l'acide bromhydrique gazeux à 130°, puis à 180°, mais sans succès; par contre, en chauffant ce corps avec de l'acétate de potassium, pendant 20 heures à 200° environ, il y a formation du diacétate correspondant distillant à 222—223°, sous 1 mm.; c'est un liquide incolore, épais, de $D_{20} = 0,988$. Saponifié par la potasse alcoolique, ce diacétate fournit, en quantités presque théoriques, du glycol azélaïque de p. de f. 45° et de l'acide octane-8-ol-1-carbonique fondant à 48—49° et après cristallisation dans l'eau à 50—51°, ce qui fixe la constitution du produit obtenu accessoirement dans l'oxydation de la bromhydrine:



Transformation de l'acide bromé en acide-alcool.

On chauffe 25 gr. d'acide bromé avec de l'acétate de potassium et de l'acide acétique, à l'ébullition pendant 10 heures; la réaction étant incomplète à ce moment, on chauffe encore le produit sans dissolvant à 200° environ avec de l'acétate pendant 10 heures. Les 20 gr. d'acétate de l'acide-alcool brut obtenus sont distillés sous 10 mm.: 12 gr. passent à 190—200° et donnent par saponification de l'acide-alcool de p. de f. 51°, tandis que le reste du produit distille seulement à 250—260°, sous 2 mm.; cette dernière partie cristallise et fond à 40°; elle a été identifiée comme une étholide acétylée et sera décrite plus loin.

4° *Par oxydation du monoacétate du glycol azélaïque.*

Le monoacétate du glycol azélaïque a été obtenu en chauffant 100 gr. du glycol avec 80 gr. d'anhydride acétique et 5 gr. d'acétate de sodium fondu, pendant 6 heures. Le produit de la réaction, d'abord lavé à l'eau pour détruire l'excès d'anhydride, puis séché, est traité à l'éther de pétrole qui provoque la séparation du glycol non acétylé; le mélange de glycol mono- et diacétylé, additionné de chlorure de calcium calciné, fournit la combinaison chlorocalcique du premier de ces dérivés qu'on décompose par l'eau; il est bon de traiter encore le monoacétate brut par un grand excès d'éther de pétrole qui permet de séparer encore un peu de glycol entraîné. On obtient par distillation 60 gr. de monoacétate de $D_{20} = 0,955$ et de p. d'éb. 159—161° sous 10 mm.

Oxydation. On ajoute peu à peu 30 gr. d'acide chromique dissous dans 150 gr. d'acide acétique à une solution de 50 gr. de monoacétate du glycol dans 50 gr. d'acide acétique; le mélange s'échauffe rapidement et lorsque la réaction semble se calmer, on le chauffe encore 1 heure sur le bain-marie, puis chasse l'acide acétique, ajoute de l'eau et extrait le produit de la réaction à l'éther. En traitant celui-ci avec une solution de carbonate de sodium, on retire l'acide acétylé, tandis que du monoacétate non oxydé et environ 12,5% d'un produit de condensation restent insolubles.

L'acide-alcool acétylé passe à 190—200°, sous 10 mm., $D_{20} = 1,011$; saponifié par la potasse alcoolique, il donne un acide pâteux, cristallisant assez mal, dont on fait l'éther méthylique, en le laissant plusieurs jours à froid, en solution dans l'alcool méthylique, en présence d'un peu d'acide sulfurique concentré.

Cet éther méthylique distille à 147—150°, sous 13 mm., $D_{20} = 0,978$; saponifié, il donne un acide qui, après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole, puis dans l'eau, fond à 51°.

Le produit de condensation, formé accessoirement dans l'oxydation, est le même que celui obtenu précédemment, dans le troisième procédé, par traitement de l'éther dibromé par l'acétate de potassium. C'est un diacétate fournissant par saponification de l'acide-alcool et du glycol azélaïque.

En résumé, l'acide octane-8-ol-1-carbonique préparé suivant les quatre procédés qui viennent d'être décrits, fond à 51—51,5°; il est indistillable par suite de sa transformation en étholides par échauffement.

0,2059 gr. subst. ont donné 0,4672 gr. CO_2 et 0,1886 gr. H_2O

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$	Calculé C	62,07	H	10,34%
	Trouvé „	61,88	„	10,18%

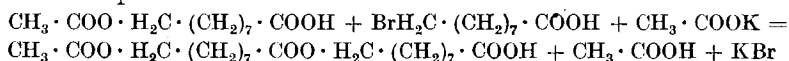
Son éther méthylique distille à 147—150°, sous 13 mm.; $D_{20} = 0,978$.

Son dérivé acétylé distille à 192—193°, sous 10 mm.; $D_{20} = 1,025$; il fond vers + 1°.

Son dérivé bromé distille à 160—161°, sous 2 mm.; p. de f. 36—36,5°.

Etholides dérivant de l'acide octane-8-ol-1-carbonique.

Le produit accessoire de la transformation de l'acide bromé en acide-alcool, au moyen de l'acétate de potassium, et qui fond à 40°, est soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther et peu soluble dans l'éther de pétrole dans lequel on peut le purifier; par saponification de la poudre amorphe obtenue ainsi, il y a formation de l'acide-alcool fondant à 50—51°; cette combinaison doit être une sorte d'étholide acétylée, produite par condensation d'une molécule du dérivé acétylé de l'acide-alcool et d'une molécule de l'acide bromé, en présence de l'acétate de potassium :



Un fait du même genre avait déjà été constaté en chauffant l'acide bromo-décylque avec l'acétate de potassium¹⁾.

0,1255 gr. subst. ont donné 0,2962 gr. CO₂ et 0,1084 gr. H₂O
 $C_{20}H_{36}O_8$ Calculé C 64,52 H 9,67%
 Trouvé „ 64,37 „ 9,59%

Le titrage par la soude caustique aqueuse correspond également à cette formule.

Il a été possible de préparer cette combinaison, en chauffant à 200—210°, pendant plusieurs heures de l'acide-alcool acétylé, en présence d'un peu d'acétate de potassium; elle présentait les mêmes propriétés, mais la transformation était assez lente et il y avait production de passablement de résidus indistillables.

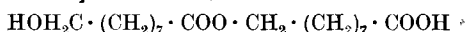
Le caractère acide de ce corps est encore assez prononcé et il se dissout dans une solution de carbonate de sodium; en ajoutant au sel formé une quantité de soude caustique un peu plus forte que celle qui serait nécessaire à la saponification du groupe acétylé et laissant le tout plusieurs jours en repos, il y a précipitation d'un sel cristallisé soyeux qu'on filtre et traite à l'acide chlorhydrique dilué; en purifiant encore une fois ce produit par son sel de sodium, puis par cristallisation dans du benzène additionné d'un peu d'éther de pétrole, il fond à 61°; ce corps doit représenter l'étholide la plus simple, correspondant à l'acide octane-8-ol-1-carbonique.

*Etholide simple*²⁾. Cette étholide doit pouvoir se former en chauffant l'acide-alcool et, en effet, si l'on chauffe 5 gr. de celui-ci pendant 4 heures sur le bain-marie, en tirant au vide pour enlever l'eau résultant de la condensation, il ne reste plus qu'un poids de 4,85 gr. alors que la transformation complète en étholide, laisserait seulement 4,74 gr.; on reprend le produit par une solution de carbonate de sodium; à chaud tout est soluble, mais par refroidissement le sel de l'étholide cristallise, tandis que celui de l'acide non transformé reste en solution. On filtre le sel, qu'on lave à l'eau froide et décompose avec de l'acide chlorhydrique; l'étholide extraite à l'éther fond d'abord vers 52—54° et après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué, dans le benzène contenant un peu d'éther de pétrole, à 60—61°; un mélange de ce corps avec celui produit par la saponification de l'étholide acétylée, donne le même point de fusion.

¹⁾ Helv. 9, 1079 (1926).

²⁾ Ce travail était déjà rédigé lorsqu'une publication de W. H. Lycan et Roger Adams a paru dans le Journal de l'American Chemical Society (Am. Soc. 51, 625 (1929)), indiquant une nouvelle méthode de préparation des acides ω -hydroxy-polyméthylène-carboniques, par réduction des aldéhydes-éthers obtenus par ozonation d'éthers méthyliques d'acides non saturés. Cette publication fait en outre mention d'un polymère de l'acide octane-8-ol-1-carbonique préparé en chauffant cet acide et qui ne correspond pas aux résultats auxquels nous sommes arrivés.

La saponification de cette étholide par la potasse alcoolique redonne l'acide-alcool de p. de f. 51°; la formule de l'étholide simple est:

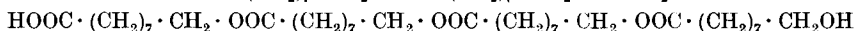


0,3541 gr. subst. ont donné 0,8514 gr. CO₂ et 0,3288 gr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₅	Calculé C 65,45	H 10,31%
	Trouvé „ 65,57	„ 10,32%

Etholide double. En chauffant 12 gr. d'acide octane-8-ol-1-carbonique dans le vide pendant 2 heures à 150°, on constate, en opérant comme dans la préparation ci-dessus, c'est à dire en traitant le produit de la réaction par le carbonate de sodium à chaud, qu'il y a production de l'étholide simple et qu'il reste même encore de l'acide-alcool dans ces conditions, soit 9 gr. d'étholide de p. de f. 60—61° et le restant en acide-alcool.

Si on chauffe l'étholide simple vers 200° pendant 1 heure dans le vide, une forte partie du produit est déjà transformée en une nouvelle étholide, résultant de la juxtaposition de deux molécules d'étholide simple:

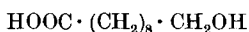


Cette double étholide est facilement séparée de la simple par suite de l'insolubilité à chaud de son sel de sodium dans l'eau; elle possède, à l'état brut, tout à fait l'apparence d'une cire naturelle, sa couleur est légèrement jaunâtre et sa cassure conchoïdale; on peut la dissoudre dans le benzène et dans l'alcool à chaud d'où elle se dépose par refroidissement en une sorte de poudre; insoluble dans l'éther de pétrole; la purification dans l'alcool permet également de la séparer éventuellement de l'étholide simple qui, elle, reste en solution. P. de f. 71—72°.

0,1777 gr. subst. ont donné 0,4390 gr. CO₂ et 0,1620 gr. H₂O

C ₃₆ H ₆₆ O ₉	Calculé C 67,29	H 10,28%
	Trouvé „ 67,37	„ 10,13%

Acide nonane-9-ol-1-carbonique

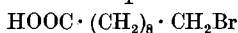


La préparation de cet acide a été déjà effectuée par *Ad. Grün* et *Th. Wirth*¹⁾, par oxydation de l'acétate de l'alcool undécylénique et par réduction par le sodium et l'alcool absolu du monoéther de l'acide sébacique, puis par *Chuit*, *Boelsing*, *Hausser* et *Malet*²⁾, à partir de l'acide bromo-décyclique, obtenu lui-même par ozonation du bromure d'undécylényle. Ces derniers chimistes mentionnent aussi sa formation comme produit accessoire de la préparation du décane-diol-1,10 par réduction de l'éther sébacique au moyen du sodium et d'alcool absolu.

¹⁾ B. 55, 2210 et 2216 (1922).

²⁾ Helv. 9, 1076 à 1080 (1926).

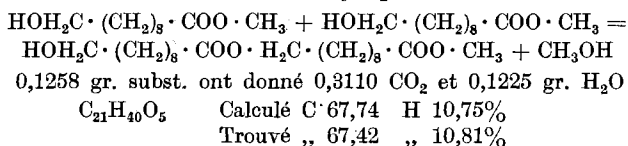
Acide nonane-9-bromo-1-carbonique:



Nous avons préparé cet acide en traitant l'acide-alcool par la solution d'acide bromhydrique à 50% dans l'acide acétique; il a été distillé sous 2 mm. à 163—165°; recristallisé quatre fois dans l'éther de pétrole, son point de fusion monte et reste à 42—42,5°.

Etholides dérivant de l'acide nonane-9-ol-1-carbonique.

En chauffant 27 gr. d'éther méthylique de cet acide à 220—230° pendant 1 heure, on constate l'élimination d'alcool méthylique et si l'on distille le produit dans le vide, on regagne 17 gr. d'éther inaltéré, passant à 160—165°, sous 8 mm., tandis que le restant du produit est indistillable à cette pression. Ce résidu est insoluble dans la solution de carbonate de sodium, même à l'ébullition, mais recristallisé deux fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, il donne de très jolis cristaux brillants de p. de f. 56—56,5° (6 gr.); ce corps soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole, saponifié par la potasse alcoolique, donne l'acide nonane-9-ol-1-carbonique pur de p. de f. 75—76°. Il ne peut s'agir que de l'étholide simple méthylée, formée par deux molécules de l'éther de l'acide, avec départ d'une molécule d'alcool méthylique:



On a trouvé que cette étholide méthylée se forme en petite quantité lorsqu'on éthérifie l'acide acétylé: $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$ par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique; ainsi en éthérifiant 55 gr. d'acide acétylé par 110 gr. d'alcool méthylique et 10 gr. d'acide sulfurique à chaud, on a obtenu 27 gr. d'éther méthylique de l'acide et 15 gr. d'éther méthylique de l'étholide, identique à celui qui vient d'être décrit.

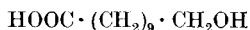
L'étude des étholides de l'acide nonane-9-ol-1-carbonique n'est pas aisée, car cet acide chauffé à différentes températures ne semble pas donner des produits définis, mais bien des mélanges d'étholides plus ou moins condensées, c'est à dire résultant d'un allongement plus ou moins long de la chaîne, par suite de l'apport de nouvelles molécules d'acide ou de la condensation de molécules d'étholides entre elles. En chauffant par exemple 10 gr. d'acide-alcool à 100° pendant 20 heures dans un vide de 8 mm., nous avons obtenu une perte de 0,3 gr. seulement; en continuant de chauffer le même produit à 125° pendant 10 heures, la perte totale était de 0,75 gr. alors que la diminution théorique pour une molécule d'eau aurait été de 0,478 gr. En traitant le mélange

résultant de cette opération par une solution de carbonate de sodium, on constate qu'il renferme encore de l'acide non transformé et en cristallisant plusieurs fois dans l'alcool l'étholide ainsi purifiée, cette dernière fond à 72,5—73°; le résultat de l'analyse correspondrait assez bien à une étholide formée par la condensation de 6 molécules d'acide-alcool, comme en témoignent les chiffres suivants:

0,1414 gr. subst. ont donné 0,3582 gr. CO ₂ et 0,1341 gr. H ₂ O		
C ₆₀ H ₁₁₀ O ₁₃	Calculé	C 69,36 H 10,59%
	Trouvé	„ 69,09 „ 10,53%

mais la titration au moyen de la potasse alcoolique indiquerait une molécule encore plus grosse, ce qui montre que les résultats obtenus avec des corps d'un pareil poids moléculaire et d'une purification aussi difficile doivent être considérés avec circonspection, cela d'autant plus que les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont très proches entre des molécules de grosseurs différentes.

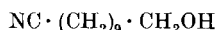
Acide décane-10-ol-1-carbonique



Il a été déjà obtenu par *Walker* et *Lumsden*¹⁾, en chauffant une solution alcaline de l'acide bromo-undécyclique de *Nördlinger* à 60—70°, avec de l'hydroxyde d'argent fraîchement précipité.

Nous l'avons préparé par deux méthodes:

1° En partant du nitrile de l'acide:



Le nitrile de l'acide décane-10-ol-1-carbonique a été lui-même préparé à partir de la monobromhydrine du glycol sébacique²⁾ de p. de f. 15—16°; on obtient 23 gr. de nitrile distillant de 186 à 187°, sous 13 mm. et de D₂₀ = 0,910, en chauffant 30 gr. de bromhydrine avec une solution de 9 gr. de cyanure de potassium dans 9 gr. d'eau et 50 gr. d'alcool sur le bain-marie pendant 25 heures; le point de fusion de ce nitrile est vers + 12—13°.

La saponification par la potasse alcoolique a lieu en chauffant le mélange des deux produits pendant 30 heures sur le bain-marie, puis en mettant l'acide-alcool en liberté, à froid, par l'acide chlorhydrique après extraction préalable de la solution alcaline par l'éther; cristallisé dans le benzène, en aiguilles, il fond à 70—70,5°, point de fusion indiqué déjà par *Walker* et *Lumsden*; assez peu soluble dans le benzène, très soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'eau bouillante.

2° Par condensation malonique sur la monobromhydrine azélaïque.

On prépare de l'éthylate à partir de 7,5 gr. de sodium et 75 gr. d'alcool absolu, l'ajoute à 45 gr. de malonate de méthyle, puis addi-

¹⁾ Soc. 79, 1193 (1901).

²⁾ Helv. 9, 266 (1926).

tionne cet éther malonique sodé de 70 gr. de bromhydrine azélaïque en solution dans 100 gr. d'alcool absolu; la réaction a lieu assez vite et en chauffant pendant 6 heures sur le bain-marie, l'alcalinité disparaît. Après avoir distillé l'alcool, l'éther malonique est repris par l'éther ordinaire qui, chassé, laisse 110 gr. de produit qu'on saponifie par la potasse alcoolique, puis traite par l'acide chlorhydrique. Afin d'empêcher la production de cire pendant la décomposition pyrogénée, on a acétylé le groupe hydroxyle en chauffant à l'ébullition les 95 gr. d'acide malonique obtenus avec 500 cm³ d'acide acétique cristallisable et 45 gr. d'acide chlorhydrique concentré pendant 2 heures; on traite ensuite à l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau, chasse le dissolvant et décompose vers 150° l'acide malonique acétylé; il y a toutefois départ d'acide acétique pendant le dégagement d'acide carbonique et il faut donc s'attendre à la présence d'un peu de cire dans le produit de la réaction. On peut en effet distiller 37 gr. d'acide acétylé passant à 182—188°, sous 2 mm. En saponifiant les résidus de la distillation et en répétant sur le produit ainsi regagné le traitement pour obtenir un dérivé acétylé, on récupère encore 13 gr. d'acide acétylé et il reste seulement 2 gr. de résidu.

Par saponification du dérivé acétylé, on obtient 40 gr. d'acide de p. de f. 70°; par recristallisation le point de fusion monte à 70—70,5°.

0,2380 gr. subst. ont donné 0,5707 gr. CO₂ et 0,2300 gr. H₂O

C ₁₁ H ₂₂ O ₃	Calculé C	65,35	H	10,89%
	Trouvé „	65,39	„	10,74%

Acide acétylé. En chauffant l'acide pur avec le mélange d'acides acétique et chlorhydrique pendant 2 heures à l'ébullition, le dérivé acétylé formé distille, sous 2 mm. à 184—185°, et se prend en masse vers 33°; cristallisé dans le benzène et l'éther de pétrole, il forme des petits cristaux blancs très brillants de p. de f. 34°.

Ether méthylique. On éthérifie l'acide-alcool en le laissant plusieurs jours en solution méthylique, en présence d'un peu d'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire. Le produit est lavé à l'eau, puis à la solution de carbonate de sodium; les 7 gr. d'éther méthylique provenant de 10 gr. d'acide, distillent à 168—169°, sous 8 mm.; masse cristalline brillante fondant à 27—27,5°, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'éther de pétrole.

Acide décane-10-bromo-1-carbonique:



A été déjà préparé par *Nördlinger*¹⁾ et par *Walker et Lumsden*²⁾, par bromuration de l'acide undécylénique; à titre de comparaison, nous avons bromé 5 gr. de l'acide-alcool en les chauffant avec 25 gr. de solution d'acide bromhydrique à 50 % dans l'acide acétique concentré. Le mélange est d'abord laissé une nuit à la température ordinaire, ce qui provoque la dissolution de l'acide-alcool, puis la solution est chauffée pendant 4 heures au bain-marie; par dilution à l'eau et extraction avec l'éther, on obtient 6 gr. distillant à 173—174°, sous

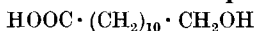
¹⁾ B. 23, 2357 (1890).

²⁾ Soc. 79, 1191 (1901).

2 mm., sans décomposition; le point de fusion est à 51°, comme il a été déjà trouvé par les auteurs cités plus haut et ne change pas par cristallisation dans l'éther de pétrole.

0,1416 gr. subst. ont donné 0,0996 gr. AgBr
 $C_{11}H_{21}O_2Br$ Calculé Br 30,18%
 Trouvé „ 29,94%

Acide undécane-11-ol-1-carbonique ou sabinique



En collaboration avec Mr. G. Malet.

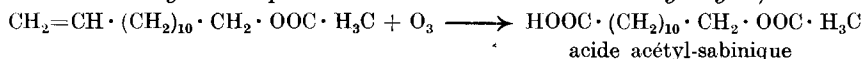
Cet acide a été trouvé par *Bougault* et *Bourdier* dans la cire du *Juniperus sabina*¹⁾ et a été séparé de l'acide junipérique qui l'accompagne, en utilisant la propriété de son sel de sodium d'être plus soluble dans l'eau que le sel du second de ces acides. *Bougault* et *Bourdier* ont donné les principales caractéristiques de l'acide sabinique, mais cet acide n'avait pas encore été reproduit synthétiquement²⁾.

Nous l'avons préparé par deux méthodes:

1° *Action de l'éther malonique sodé sur la bromhydrine sébacique.*

Cette préparation est analogue à celle décrite à propos de la condensation malonique sur la bromhydrine azélaïque, pour l'obtention de l'acide décane-10-ol-1-carbonique; l'acide malonique forme de beaux cristaux blancs.

2° *Oxydation par l'ozone de l'acétate de tridécylényle*³⁾.



On traite 55 gr. d'acétate de tridécylényle, dissous dans 550 gr. de tétrachlorure de carbone, par l'ozone et après décomposition de l'ozonide, on sépare le produit de l'oxydation, au moyen du carbonate de sodium, en:

1° une partie acide de 38 gr.

2° une partie non acide de 27 gr.

Partie acide. Elle se présente sous forme d'une masse solide jaunâtre, qui est distillée sous 0,5 mm.:

Têtes	jusqu'à 174°	3,0 gr.
Produit acétylé . . .	174—176°	19,6 gr.
Queues	176—210°	4,2 gr.
Résidu		7,2 gr.

En redistillant les têtes et les queues, puis la bonne portion, on obtient finalement 19 gr. d'éther acétique de l'acide sabinique qui, cristallisé dans l'alcool dilué, fournit des paillettes blanches de p. de f. 45°.

0,1266 gr. subst. ont donné 0,3029 gr. CO₂ et 0,1160 gr. H₂O

$C_{14}H_{26}O_4$ Calculé C 65,12 H 10,08%

Trouvé „ 65,25 „ 10,18%

¹⁾ C. r. **147**, 1313 (1908) et J. de Pharm. et de Chim. [6] **29**, 561 et **30**, 10 (1909).

²⁾ Voir cependant: Am. Soc. **51**, 625 (1929).

³⁾ Helv. **10**, 119 (1927).

L'acide acétyl-sabinique, saponifié au bain-marie par de la potasse, caustique en solution aqueuse donne facilement l'acide sabinique qu'il faut mettre en liberté avec les précautions d'usage pour les acides de ce genre; cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, l'acide sabinique fond à 82° et recristallisé plusieurs fois dans un mélange d'éther acétique et d'éther de pétrole, à 84—85°.

0,1174 gr. subst. ont donné 0,2878 gr. CO₂ et 0,1199 gr. H₂O

C₁₂H₂₄O₃ Calculé C 66,66 H 11,11%

 Trouvé „ 66,85 „ 11,35%

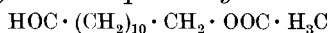
Partie non acide. La partie non acide est soumise à l'action du bisulfite de sodium qui provoque une cristallisation d'une combinaison bisulfitique qui est filtrée et lavée; on en régénère le produit combiné par la soude caustique; on obtient ainsi:

une partie aldéhydique de 10 gr.

une partie non aldéhydique de 11 gr.

pertes 6 gr.

L'aldéhyde provenant de la combinaison bisulfitique est distillée sous 0,5 mm. et passe surtout à 143—145°; c'est un liquide incolore d'odeur forte, de D₁₅ = 0,9436, cristallisant vers + 8 à + 9°. Il s'agit sans doute de l'*aldéhyde sabinique acétylée*:



Sa *semicarbazone*, cristallisée dans le mélange benzène-éther de pétrole et dans l'alcool, donne de jolies paillettes blanches de p. de f. 85—86°.

L'acide sabinique synthétique présente les mêmes propriétés que celui retiré de la cire des conifères, même point de fusion à 84—84,5° tendance à la formation d'étholides, etc.

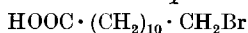
Réduit par le sodium et l'alcool absolu, il donne le glycol correspondant; ainsi 16 gr. d'éther sabinique dissous dans 80 gr. d'alcool absolu, traités à chaud par 5 gr. de sodium, donnent 5,2 gr. de glycol brut, passant à 184—186°, sous 8 mm., et fondant, après cristallisation dans le benzène, à 79—79,5°; longues aiguilles blanches qui, mélangées avec du dodéca-méthylène-glycol provenant de la réduction de l'éther diméthylque de l'acide décaméthylène-dicarbonique, conservent le même point de fusion.

Ether méthylique. L'éther méthylique de l'acide sabinique, préparé de la façon habituelle et cristallisé dans l'éther de pétrole, fournit des paillettes blanches inodores de p. de f. 34—34,5°, qui par saponification redonnent l'acide de p. de f. 84—84,5°.

Ether méthylique acétylé. En chauffant l'éther méthylique à l'ébullition avec le même poids d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium, on a obtenu un produit dont l'indice de saponification indiquait une acétylation insuffisante; en opérant, par contre, avec le chlorure d'acétyle et la pyridine, le liquide qui en résulte distille à 150—153°, sous 0,5 mm., cristallise vers + 15° et offre un indice de saponification exact.

Dérivé acétylé de l'acide. Ce dérivé distille à 174—176°, sous 0,5 mm., et fond à 45°; *Bougault* et *Bourdier* indiquent un p. de f. de 43°.

Acide undécane-11-bromo-1-carbonique:

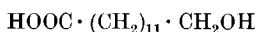


En laissant 2,5 gr. d'acide sabinique pendant une nuit en présence de 12 gr. d'acide acétique à 50% d'acide bromhydrique, à la température ordinaire, l'acide organique entre en solution et en chauffant ensuite pendant 6 heures à 100°, il y a séparation du bromure. On ajoute de l'eau, extrait à l'éther, lave soigneusement à l'eau la solution du bromure et chasse le dissolvant. L'acide bromé est purifié par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole, duquel il se sépare en jolis cristaux brillants assemblés en rosaces, de p. de f. 52—52,2°; cet acide est très soluble dans les autres dissolvants usuels.

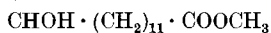
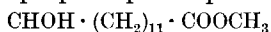
0,1740 gr. subst. ont donné 0,1166 gr. AgBr

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}$	Calculé Br 28,67%
„	Trouvé „ 28,52%

Acide dodécane-12-ol-1-carbonique



Cet acide a été déjà préparé par saponification de la pinacoline:



par *Noller* et *Roger*¹⁾, qui lui donnent un p. de f. 77—77,5°.

Ruzicka et *Stoll*²⁾, qui l'ont obtenu récemment en saponifiant la lactone correspondante, indiquent un point de fusion de 77—78°.

Cet acide nous a été fourni comme produit accessoire par la préparation du tridécane-1,13-diol³⁾.

On a remarqué, en effet, lors des réductions des diéthers des acides bibasiques que nous avons étudiés, que toutes les fois que l'on voulait distiller l'éther préparé au moyen de l'acide regagné, il y avait un fort résidu indistillable; l'examen de celui-ci nous a montré qu'il était constitué principalement par une sorte de cire formée par combinaison de l'acide-alcool, produit accessoirement dans la réduction, et de l'acide bibasique non réduit. Il est difficile de séparer les deux acides résultant de la saponification de ces cires, cependant on peut utiliser pour cette séparation la moindre solubilité des sels de sodium des acides-alcools ou mieux encore la transformation de ces acides en dérivés acétylés qui sont beaucoup plus solubles dans les dissolvants, le benzène principalement, que les acides bibasiques correspondants.

Ainsi si l'on saponifie 600 gr. d'une telle cire provenant de la réduction du diéther de l'acide brassylique, par ébullition pendant 5 heures avec une solution de 250 gr. de soude caustique dans 300 gr. d'eau

¹⁾ C. 1926, I, 3463.

³⁾ Helv. 9, 270 (1926).

²⁾ Helv. 9, 1170 (1928).

et 2 litres d'alcool, chasse l'alcool et ajoute 6 litres d'eau, le sel de sodium de l'acide-alcool se précipite en grande partie par refroidissement. Par filtration de ce sel, extraction au benzène à chaud qui lui enlève un peu de glycol (20 gr.) et mise en liberté de l'acide-alcool à froid par l'acide chlorhydrique, on obtient par extraction au moyen d'éther acétique et éloignement du dissolvant dans le vide, sans chauffer, 200 gr. d'acide fondant vers 63° et qui n'est pas pur. L'acide bibasique qu'il renferme encore peut lui être enlevé par le traitement suivant: les 200 gr. d'acide brut sont chauffés avec 1000 cm³ d'acide acétique glacial et 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, pendant 1 heure à l'ébullition; le produit de la réaction est additionné d'eau, extrait à l'éther, puis la solution traitée au carbonate de sodium en solution aqueuse; il reste dans l'éther 50 gr. de produits neutres, soit de cire contenant les deux acides combinés, tandis que la solution sodique acidulée à froid livre l'acide-alcool acétylé contenant encore un peu d'acide bibasique dont on le débarrasse par cristallisation de ce dernier dans le benzène et par distillation dans le vide de l'acide acétylé. On obtient finalement 115 gr. d'acide acétylé distillant sous 1,5 mm. à 202—205°; redistillé, cet acide passe sous 1 mm. à 202—203°, de p. de f. 49°, et après cristallisation dans l'alcool à 60°, p. de f. 49—49,2°. Très soluble dans l'éther ordinaire, l'éther acétique, l'alcool, le benzène; se dissout facilement à chaud dans l'éther de pétrole, mais peu à froid: il cristallise ainsi en petits cristaux brillants et incolores.

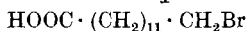
Saponifié par la potasse alcoolique, cet acide acétylé a donné un acide dodécane-12-ol-1-carbonique de p. de f. 78—79°; après cristallisation dans le benzène, le point de fusion de l'acide monte à 79—79,2°, puis à 79,5°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther acétique, le chloroforme, assez soluble dans l'éther ordinaire, soluble à chaud dans le benzène; l'éther de pétrole même chaud n'en dissout que des traces. Belles aiguilles blanches brillantes et soyeuses.

0,2889 gr. subst. ont donné 0,7162 gr. CO₂ et 0,2891 gr. H₂O

C ₁₃ H ₂₆ O ₃	Calculé C 67,82	H 11,30%
	Trouvé „ 67,61	„ 11,12%

Ether méthylique. L'acide est étherifié à la température ordinaire par l'alcool méthylique, en présence d'un peu d'acide sulfurique; l'éther distille à 192—193°, sous 10 mm., et fond à 44°; recristallisé dans l'éther de pétrole, il donne des paillettes blanches brillantes de p. de f. 44,5°; soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther.

Acide dodécane-12-bromo-1-carbonique:



Cet acide bromé a été obtenu par deux procédés:

1° *Par bromuration de l'acide-alcool par une solution d'acide bromhydrique à 50%, dans l'acide acétique.*

En laissant 80 gr. d'acide-alcool pur (78—79°) avec 320 gr. d'acide acétique à 50% d'acide bromhydrique pendant un certain

nombre d'heures à la température ordinaire, on constate qu'il y a dissolution; en chauffant ensuite le mélange au bain-marie, il y a déjà séparation d'huile au bout de 2 heures, mais on chauffe en tout pendant 8 heures. Il y a production de 95 gr. d'acide bromé qu'on peut distiller sans décomposition dans un bon vide. Il passe à 190—192°, sous 1,5 mm., et fond à 58°. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il donne de petits cristaux blancs brillants de p. de f. 59—59,2°: rendement 85 gr. Cet acide bromé est soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool à froid et dans l'éther de pétrole à chaud.

0,2220 gr. subst. ont donné 0,1413 gr. AgBr
 $C_{13}H_{25}O_2Br$ Calculé Br 27,30%
 Trouvé „ 27,08%

2° *Par oxydation de la monobromhydrine du tridécaméthylène-glycol.*

La *bromhydrine brassylique* a été obtenue par la bromuration du glycol brassylique et séparée du dibromure par sa combinaison chlorocalcique. Cristallisée dans l'éther de pétrole, elle forme des lamelles blanches, brillantes de p. de f. 59°.

0,2029 gr. subst. ont donné 0,1369 gr. AgBr
 $C_{13}H_{27}OBr$ Calculé Br 28,67%
 Trouvé „ 28,71%

Elle a été oxydée par l'acide chromique, en solution acétique, en ajoutant ce réactif peu à peu et en agitant; cette préparation donne un produit moins pur que la première et il y a formation d'un produit de condensation, fondant à 38—39°, qui est très probablement une combinaison d'une molécule d'acide bromé et d'une de bromhydrine: $Br(CH_2)_{12} \cdot COO \cdot (CH_2)_{13} \cdot Br$, analogue à l'éther dibromé décrit à l'occasion de l'oxydation de la bromhydrine du glycol azélaïque.

0,2423 gr. subst. ont donné 0,1608 gr. AgBr
 $C_{26}H_{50}O_2Br_2$ Calculé Br 28,88%
 Trouvé „ 28,24%

Acide tridécane-13-ol-1-carbonique



L. Ruzicka et *M. Stoll*¹⁾ ont obtenu cet acide par saponification de la lactone correspondante et indiquent le point de fusion de 93—95°, après sa cristallisation dans un mélange d'éther et de benzène.

Nous l'avons préparé de trois manières:

1° *Dans la réduction de l'éther diméthylique de l'acide dodécane-1,12-dicarbonique*²⁾.

Nous avons signalé, à propos de l'acide précédent, la production de cires résultant de la combinaison d'une molécule d'acide bibasique et d'une d'acide-alcool, lorsqu'on cherche à regagner l'acide bibasique ayant échappé à la réduction; en purifiant par cristallisations répétées

¹⁾ Helv. 11, 1171 (1928).

²⁾ Helv. 9, 272 (1926).

dans l'alcool une de ces cires provenant de la préparation du tétra-déca-méthylène-glycol, on obtient une poudre blanche de p. de f. 75°. En saponifiant 12 gr. de ce produit par la potasse alcoolique, mettant les acides en liberté à froid, puis chauffant le mélange de ceux-ci avec de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, comme cela a été indiqué à plusieurs reprises, on obtient un mélange de l'acide-alcool acétylé et de l'acide bibasique, dont ce dernier est séparé par cristallisation dans le benzène. Il cristallise ainsi 5 gr. d'acide de p. de f. 125,8°, correspondant donc bien au point de fusion de l'acide dodécane-1,12-dicarbonique, tandis que la partie restée dissoute dans le dissolvant est constituée par le *dérivé acétylé de l'acide tridécane-13-ol-1-carbonique* et distille vers 215°, sous 3 mm. Cristallisé dans l'alcool étendu ou mieux dans l'éther de pétrole, cet acide donne de belles paillettes brillantes de p. de f. 54—54,5°.

Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit l'acide-alcool fondant d'abord à 90—91° qui, recristallisé, présente un point de fusion fixe à 91—91,5°.

2° *Condensation malonique sur la bromhydrine du dodécane-1,12-diol.*

Condensation analogue à celle qui a été faite sur la bromhydrine azélaïque.

L'acide a été purifié au moyen de son *éther méthylique* qui distille sous 10 mm. à 196—198°; cristallisé dans l'alcool étendu ou encore mieux, dans l'éther de pétrole, il forme de jolies paillettes brillantes de p. de f. 47°. Saponifié, cet éther donne un acide fondant à 90°; recristallisé dans le benzène, le point de fusion monte à 91—91,5°.

3° *En partant de la bromhydrine du tridécane-1,13-diol.*

Cette bromhydrine qui a été décrite à propos de la préparation de l'acide dodécane-12-ol-1-carbonique est transformée en nitrile, par l'action du cyanure de potassium.

Ce *nitrile-alcool*:



distille sous 4 mm. à 205° et fond à 53°; en partant de 10 gr. de bromhydrine, on a obtenu 7 gr. de ce corps qui est soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool, passablement soluble dans l'éther de pétrole chaud d'où il cristallise par refroidissement en jolies paillettes brillantes; on peut également bien le recristalliser dans l'alcool à 60° ou dans le mélange benzène-éther de pétrole; le point de fusion reste à 53—53,4°.

0,1612 gr. subst. ont donné 0,4406 gr. CO₂ et 0,1765 gr. H₂O

C ₁₄ H ₂₇ ON	Calculé C 74,66	H 12,00%
	Trouvé „ 74,54	„ 12,16%

En chauffant 20 heures ce nitrile avec de la potasse alcoolique sur le bain-marie, la saponification a lieu et, mettant l'acide en liberté à froid par l'acide chlorhydrique après extraction préalable du mé-

lange alcalin pour enlever éventuellement un peu de nitrile non saponifié, on obtient un acide fondant à 90° qui, recristallisé dans le benzène, puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, donne le même produit de p. de f. 91—91,5° que celui des deux autres préparations.

Cet acide-alcool est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, assez soluble dans l'éther ordinaire, soluble à chaud dans le benzène; insoluble dans l'éther de pétrole, même à chaud; petites aiguilles blanches enchevêtrées.

0,2174 gr. subst. ont donné 0,5474 gr. CO₂ et 0,2231 gr. H₂O

C ₁₄ H ₂₈ O ₃	Calculé C 68,85	H 11,47%
Trouvé „	68,67	„ 11,40%

Acide tridécano-13-bromo-1-carbonique:



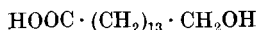
Préparé avec l'acide-alcool et une solution d'acide bromhydrique à 50% dans l'acide acétique.

L'acide bromé a été purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole; il forme de beaux cristaux très brillants fondant à 61,8—62°.

0,1352 gr. subst. ont donné 0,0816 gr. AgBr

C ₁₄ H ₂₇ O ₂ Br	Calculé Br 26,05%
Trouvé „	25,68%

Acide tétradécane-14-ol-1-carbonique



Il a été trouvé par *G. Ciamician* et *P. Silber*¹⁾ dans les parties distillant difficilement de l'essence des racines d'*Angelica Archangelica*; ces auteurs ont établi qu'il s'agissait d'un acide oxy-pentadécylique, sans en déterminer autrement la constitution et en ont fait les dérivés acétylés, bromés et iodés. Sa constitution fut fixée beaucoup plus tard par *M. Kerschbaum*²⁾ par son oxydation en acide bibasique. *L. Ruzicka* et *Stoll*³⁾ obtinrent récemment cet acide en saponifiant la lactone correspondante, l'exaltolide, et lui attribuèrent le point de fusion de 82—82,5°.

Nous avons préparé cet acide par deux procédés:

1° *Par réduction de l'éther diméthylque de l'acide tridécano-1,13-dicarbonique*⁴⁾.

L'acide-alcool a été retiré de la réduction de l'éther diméthylque de l'acide tridécano-dicarbonique, après extraction du glycol et en utilisant la propriété du dérivé acétylé de l'acide-alcool d'être facilement soluble dans le benzène, alors que l'acide bibasique l'est très peu. On a obtenu ainsi 12% d'acide-alcool, rendement calculé sur le poids du diéther dont on est parti.

1) B. 29, 1813 (1896).

3) Helv. 11, 1167 (1928).

2) B. 60, 908 (1927).

4) Helv. 9, 273 (1926).

2° *Action de l'éther malonique sodé sur la bromhydrine brassylique.*

On a employé le procédé déjà décrit pour l'obtention de l'acide décane-10-ol-1-carbonique.

Le *dérivé acétylé* obtenu dans ces deux procédés distille à 219—221°, sous 2 mm., et fond d'abord à 59°, puis à 59,4—59,6°, après cristallisation dans l'éther de pétrole; soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther.

Saponifié par la potasse alcoolique, ce dérivé acétylé donne l'acide-alcool qui, cristallisé dans le benzène, fond à 84,8—85,2°; petites aiguilles brillantes, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène à chaud, insolubles dans l'éther de pétrole. Le point de fusion indiqué pour l'acide naturel est de 84°.

0,1848 gr. subst. ont donné 0,4707 gr. CO₂ et 0,1892 gr. H₂O

C ₁₅ H ₃₀ O ₃	Calculé	C 69,76	H 11,63%
	Trouvé	„ 69,46	„ 11,38%

Ether méthylique. Par éthérisation de l'acide à froid par l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique concentré.

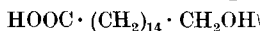
P. d'éb. sous 2 mm. = 180—182°; recristallisé dans l'éther de pétrole, il donne des paillettes blanches brillantes de p. de f. 52—52,5°.

Acide tétradécane-14-bromo-1-carbonique:



L'acide-alcool a été bromé par la méthode habituelle; par cristallisation dans l'éther de pétrole, contenant un peu de benzène, il y a production de cristaux fondant à 65,2—65,5°.

Acide pentadécane-15-ol-1-carbonique ou Junipérique



Nous avons déjà signalé dans notre introduction que *Bougault* et *Bourdier* avaient isolé cet acide de la cire du *Juniperus Sabina* et que sa constitution avait été déduite de son oxydation en acide thapsique; nous avons aussi indiqué que *Kaufmann* et *Friedebach* l'avaient trouvé dans la cire des aiguilles de conifères, que *Kerschbaum* l'avait obtenu par réduction de l'acide ambrettolique et que *L. Ruzicka* et *M. Stoll* avaient fixé sa formation par saponification de la lactone correspondante.

Nous avons préparé cet acide-alcool par deux méthodes:

1° *Par réduction de l'éther diméthylique de l'acide thapsique*¹⁾.

L'extraction du glycol, produit principal de la réduction et la séparation de l'acide bibasique non réduit et de l'acide-alcool ont été déjà décrites pour d'autres acides; on a obtenu 11,5% d'acide-alcool acétylé, rendement rapporté au poids de l'éther employé. L'*acide-acétylé* distille sous 2 mm. à 215—218°; cristallisé dans l'alcool à 60°, il donne de petites aiguilles brillantes de p. de f. 63—63,5° (*Bougault* indique 63°); il cris-

¹⁾ La préparation des glycols de 15 à 21 atomes de carbone, par réduction des acides polyméthylène-dicarboniques correspondants, paraîtra un peu plus tard dans les *Helvetica Chimica Acta*.

tallise également bien dans l'éther de pétrole additionné d'un peu de benzène.

Saponifié, il donne l'acide junipérique.

2° *Par oxydation du monoacétate du glycol de l'acide thapsique.*

Le monoacétate du glycol thapsique a été préparé en chauffant au bain-marie pendant 20 heures, 390 gr. de glycol thapsique¹⁾ avec 193 gr. d'anhydride acétique qu'on ajoute peu à peu et 20 gr. d'acétate de sodium; après lavage à l'eau, le produit est séché puis repris par 3 litres de benzène; cette solution laissée en repos donne une cristallisation du glycol non transformé (40 gr.) et la distillation du dissolvant fournit le mélange du monoacétate et du diacétate qui sont séparés par la combinaison chlorocalcique du premier de ces corps. On obtient ainsi 145 gr. de monoacétate et 255 gr. de diacétate.

Le *monoacétate du glycol thapsique* distille à 217—218°, sous 8 mm. et à 193—195°, sous 1 mm.; cristallisé dans l'éther du pétrole, il forme de belles paillettes blanches brillantes de p. de f. 54—54,5°.

Le *diacétate* fond à 47° et distille à 193—194°, sous 1¹/₂ mm. *Oxydation du monoacétate*: On dissout 100 gr. de monoacétate dans 200 gr. d'acide acétique et ajoute peu à peu une solution de 30 gr. d'acide chromique dans l'acide acétique; le mélange s'échauffe assez rapidement et lorsqu'il cesse de le faire de lui-même, on le chauffe encore 1 heure sur le bain-marie; après avoir chassé l'acide acétique, on traite le produit par une solution de carbonate de sodium qui provoque la formation d'un sel peu soluble; un traitement à l'éther de ce sel lui enlève 25 gr. d'un produit non combinable au carbonate et qui n'a pas été étudié, mais qui doit être sans doute une combinaison d'une molécule de monoacétate et d'une molécule d'acide acétylé, analogue à celle décrite à propos de l'oxydation du monoacétate azélaïque. Le sel de sodium décomposé par l'acide chlorhydrique donne 75 gr. d'*acide acétylé* qui, cristallisé dans l'alcool faible, fond à 62°.

La saponification de cet acide acétylé a donné l'acide junipérique qui a été extrait au moyen d'éther acétique, dans lequel il est plus soluble que dans l'éther ordinaire; en partant de 120 gr. d'acide acétylé, on a obtenu 95 gr. d'acide junipérique fondant à 94—95°; en recristallisant plusieurs fois ce produit dans le benzène et un peu d'éther, on arrive au p. de f. 95°, déjà indiqué par *Bougault* pour l'acide retiré du *Juniperus Sabina*.

0,2425 gr. subst. ont donné 0,6244 gr. CO₂ et 0,2548 gr. H₂O

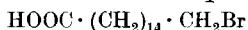
C ₁₆ H ₃₂ O ₃	Calculé C 70,59	H 11,76%
	Trouvé „ 70,22	„ 11,67%

Ether méthylique. On laisse pendant deux jours 8 gr. d'acide junipérique avec 40 gr. d'alcool saturé d'acide chlorhydrique à la température ordinaire, puis chauffe

¹⁾ Pour la préparation de ce glycol, voir *Helv.* **9**, 274 (1926) et prochaine publication dans les *Helvetica chimica Acta*.

le mélange un moment sur le bain-marie. Obtenu 6 gr. d'éther distillant à 194—196°, sous 2 mm.; cristallisé dans l'éther de pétrole et un peu d'alcool, il donne des cristaux brillants de p. de f. 55—55,5°; soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther; passablement soluble dans l'éther de pétrole chaud, insoluble à froid.

Acide pentadécane-15-bromo-1-carbonique:



Obtenu par bromuration de l'acide junipérique par l'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique. En partant de 75 gr. d'acide junipérique, il y a production de 75 gr. d'acide bromé ayant distillé à 214—217°, sous 1 mm. et qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 70—70,5°.

0,4068 gr. subst. ont donné 0,2268 gr. AgBr

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Br}$ Calculé Br 23,88%

 Trouvé „ 23,72%

Comparaison de l'acide junipérique synthétique avec l'acide naturel.

Nous avons extrait des aiguilles de sapin ordinaire par le benzène à chaud et débarrassé le produit de l'extraction, du benzène d'abord par distillation, puis de l'huile essentielle par les vapeurs d'eau; le résidu est alors recristallisé plusieurs fois dans l'alcool qui donne une cire fondant vers 65°; la saponification de cette cire produit des acides et d'autres corps parmi lesquels des alcools et des phénols; les acides ont été transformés en éthers méthyliques qui, par distillation, nous ont donné l'éther de l'acide junipérique, contenu dans la fraction passant entre 205—215°, sous 4,5 mm. et de p. de f. 48°; cette partie, recristallisée un grand nombre de fois, donne des cristaux fondant à 54,8—55,1° qui, saponifiés, donnent un acide junipérique de p. de f. 90°; celui-ci, recristallisé plusieurs fois dans le benzène et l'éther, puis dans l'éther acétique, fond alors à 94—95°.

Un mélange de cet acide avec le produit synthétique ne donne pas de dépression du point de fusion; d'autre part, l'acide naturel donne le même acide bromé de p. de f. 70°, par traitement avec l'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique.

A titre documentaire, nous indiquons ici les rendements en cire et en acide junipérique obtenus à partir des aiguilles de sapin sèches. Celles-ci produisent par extraction au benzène à chaud:

3,58% de produits (après traitement aux vapeurs d'eau) se répartissant ainsi:

0,3% solubles dans la solution de carbonate de sodium;

1,7% cire recristallisée dans l'alcool et donnant environ 10% d'acide junipérique;

1,58% produits restant dissous dans l'alcool.

Le rendement en acide junipérique est donc d'environ 0,17% du poids des aiguilles de sapin sèches, soit le même rendement que celui constaté dernièrement par *Bougault et Cattelain*¹⁾ pour les feuilles de pin maritime et très proche de celui trouvé pour le pin d'Autriche.

¹⁾ C. r. 186, 1748 (1928).

Étholide de l'acide junipérique.

En chauffant 20 gr. d'acide junipérique dans le vide à 100° pendant une journée, la perte de poids est de 0,1 gr. seulement; on augmente la température jusqu'à 125° et chauffe encore pendant 30 heures; à ce moment la perte de poids totale correspondrait à celle d'une molécule d'eau, toutefois l'examen du produit obtenu ne confirme pas l'idée qu'on pourrait en déduire de la production d'une étholide simple, c'est à dire formée à partir de deux molécules d'acide junipérique, mais montre qu'il y a encore de l'acide intact alors que l'étholide qu'on peut séparer du mélange par cristallisation dans l'alcool, et qui fond à 87,5—88°, est plus complexe et, analysée, indiquerait une combinaison contenant 4 molécules d'acide junipérique:

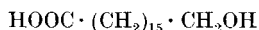
0,1366 gr. subst. ont donné 0,3711 gr. CO₂ et 0,1433 gr. H₂O
 $C_{64}H_{122}O_9$ Calculé C 74,27 H 11,79%
 Trouvé „ 74,09 H 11,65%

Tout en n'attachant qu'une importance relative à ces résultats, et cela pour les raisons déjà énumérées à propos des étholides de l'acide nonane-9-ol-1-carbonique, nous mentionnerons cependant que le titrage avec la potasse alcoolique, rapportée à la quantité théorique de potasse exigée par une étholide de 4 molécules d'acide, donnerait 100,04%, c'est à dire confirmerait le résultat de l'analyse élémentaire.

Cette étholide est plus soluble à chaud dans l'éther acétique que dans l'alcool, mais le point de fusion du produit en poudre blanche qui se sépare, reste le même; elle est aussi soluble à chaud dans le benzène, mais le produit qui se sépare contient du benzène de cristallisation.

En chauffant cette étholide encore plus haut, à 250°, pendant 3 heures, il n'y a pas de perte de poids, le point de fusion reste le même ainsi que le résultat de l'analyse.

Acide hexadécane-16-ol-1-carbonique



L. Ruzicka et M. Stoll¹⁾ l'ont obtenu par saponification de la lactone correspondante; ils ont trouvé un point de fusion de 84—85°.

Nous avons préparé cet acide par réduction de l'éther diméthyl-lique de l'acide pentadécane-1,15-dicarbonique par le sodium et l'alcool absolu; après extraction du glycol, on chauffe le mélange des sels de l'acide bibasique et de l'acide-alcool avec le mélange des acides acétique et chlorhydrique concentrés, puis opère pour le traitement subséquent, comme d'habitude. On a obtenu 11% d'acide acétylé sur le poids du diéther employé; cet acide acétylé passe sous 1 mm. de 223 à 225°; cristallisé dans l'alcool étendu ou dans l'éther de pétrole, il fond à 67,6—68°; petites aiguilles très brillantes, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, et assez solubles dans l'éther de pétrole chaud.

¹⁾ Helv. 11, 1173 (1928).

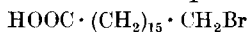
Sa saponification donne l'acide-alcool correspondant de p. de f. 87°; recristallisé dans le benzène ou mieux dans un mélange de ce dissolvant avec un peu d'éther, il donne de petites aiguilles blanches brillantes de p. de f. 87,5—88°; cet acide est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène à chaud, insoluble dans l'éther de pétrole.

0,1167 gr. subst. ont donné 0,3041 gr. CO₂ et 0,1251 gr. H₂O

C ₁₇ H ₃₄ O ₃	Calculé C 71,33	H 11,88%
Trouvé „	71,07	„ 11,91%

Ether méthylique. Par éthérisation à froid de l'acide par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique. L'éther méthylique distille sous 3 mm. vers 210°; cristallisé dans l'éther de pétrole et un peu de benzène, il donne des cristaux blancs brillants de p. de f. 58,6—59°.

Acide hexadécane-16-bromo-1-carbonique:

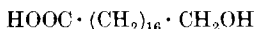


Préparé par la méthode habituelle, il distille sous 1 mm. à 219—220°; cristallisé dans l'éther de pétrole additionné d'un peu de benzène: petits cristaux brillants de p. de f. 70,5—71°, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, assez solubles dans l'éther de pétrole chaud.

0,1954 gr. subst. ont donné 0,1037 gr. AgBr

C ₁₇ H ₃₃ O ₂ Br	Calculé Br 22,92%
Trouvé „	22,60%

Acide heptadécane-17-ol-1-carbonique



Obtenu comme produit accessoire dans la réduction de l'éther diméthylique de l'acide hexadécane-1,16-dicarbonique par le sodium et l'alcool absolu; il a été séparé, comme les précédents, de l'acide bibasique non réduit, par la préparation de son dérivé acétylé, par l'action des acides acétique et chlorhydrique concentrés sur le mélange des sels secs, après extraction du glycol par le benzène chaud, puis par traitement par le benzène des acides mis en liberté. L'acide bibasique cristallise, tandis que l'acide acétylé reste en solution.

En partant de 115 gr. d'éther diméthylique, on a obtenu 15 gr. d'*acide acétylé* distillant à 228—231°, sous 1,5 mm.; cristallisé dans l'alcool étendu ou dans l'éther de pétrole avec un peu de benzène: jolis cristaux brillants de p. de f. 70—70,5°.

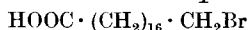
La saponification de cet acide produit l'acide-alcool qui est cristallisé dans le benzène, puis dans un mélange de benzène et d'éther, dans le chloroforme et finalement dans l'éther acétique; on obtient ainsi de très fines aiguilles de p. de f. 96,6—97,2°. Il est soluble dans l'éther, l'alcool à froid, dans le benzène, le chloroforme, l'éther acétique, à chaud; insoluble dans l'éther de pétrole chaud.

0,2058 gr. subst. ont donné 0,5420 gr. CO₂ et 0,2202 gr. H₂O

C ₁₈ H ₃₆ O ₃	Calculé C 72,00	H 12,00%
Trouvé „	71,82	„ 11,89%

Ether méthylique. En étherifiant l'acide à froid, pendant plusieurs jours, par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique: mauvais rendement; soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool et à chaud dans l'éther de pétrole; de ce dernier dissolvant il se dépose en cristaux blancs brillants de p. de f. 61,5—62°.

Acide heptadécane-17-bromo-1-carbonique:

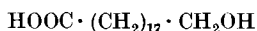


Obtenu par la méthode habituelle. Cet acide bromé a pu être distillé sous 4 mm. à 240—241°; il est soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool, assez soluble à chaud dans l'éther de pétrole. Cristallisé dans l'éther de pétrole et un peu de benzène, forme de jolis petits cristaux très brillants de p. de f. 75,2—75,8°.

0,1344 gr. subst. ont donné 0,0685 gr. AgBr

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Br}$	Calculé Br 22,03%
Trouvé „	21,69%

Acide octadécane-18-ol-1-carbonique



A été préparé, dans la réduction de l'éther diméthylique de l'acide heptadécane-1,17-dicarbonique, comme produit accessoire du glycol correspondant; le mode de faire pour le retirer du produit de la réduction est le même que pour les acides précédents.

L'*acide acétylé* distille à 225—229°, sous 2,5 mm.; recristallisé dans l'éther de pétrole contenant un peu de benzène et ensuite dans l'éther acétique, il fond à 70—70,2°; cristaux brillants solubles dans l'éther, le benzène, l'alcool, assez peu solubles dans l'éther acétique et insolubles dans l'éther de pétrole.

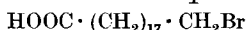
Sa saponification donne l'*acide-alcool* avec un rendement sur l'éther diméthylique de départ, de 10% environ. Il a été cristallisé dans le benzène, le chloroforme et l'éther acétique et obtenu sous forme de petites aiguilles blanches de p. de f. 91—91,5°; soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool, peu soluble dans l'éther acétique, insoluble dans l'éther de pétrole.

0,1748 gr. subst. ont donné 0,4640 gr. CO_2 et 0,1886 gr. H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_3$	Calculé C 72,61	H 12,10%
Trouvé „	72,39	„ 11,98%

Ether méthylique. Préparé comme le précédent; cristaux assez brillants de l'éther de pétrole, fondant à 65,6—66°.

Acide octadécane-18-bromo-1-carbonique:

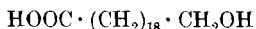


Cet acide, obtenu comme les précédents, distille à 225—228°, sous 2,5 mm., sans décomposition; cristallisé dans l'éther de pétrole contenant un peu de benzène et dans l'alcool, dans lequel il n'est pas très soluble, il donne des cristaux de p. de f. 73—74°.

0,2730 gr. subst. ont donné 0,1339 gr. AgBr

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{Br}$	Calculé Br 21,22%
Trouvé „	20,87%

Acide nonadécane-19-ol-1-carbonique



A été obtenu dans la réduction de l'éther diméthylque de l'acide octadécane-1,18-dicarbonique, par le même traitement que celui décrit pour les précédents acides.

L'*acide acétylé* distille à 235—240°, sous 3 mm.; cet acide peut être cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole ou dans l'éther acétique, d'où il cristallise en aiguilles brillantes de p. de f. 77°.

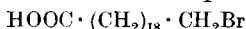
L'*acide-alcool* lui-même a été obtenu avec un rendement de 8% environ du poids du diéther employé, en saponifiant l'acide acétylé; on l'a cristallisé dans le benzène, le chloroforme et deux fois dans l'éther acétique: petites aiguilles de p. de f. 97,4—97,8°.

0,2066 gr. subst. ont donné 0,5525 gr. CO₂ et 0,2238 gr. H₂O

C ₂₀ H ₄₀ O ₃	Calculé C 73,17	H 12,19%
Trouvé „	72,93	„ 12,03%

Ether méthylique. Préparé comme les précédents: mauvais rendement; cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, cet éther forme des paillettes brillantes de p. de f. 68—68,5°. Soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène; assez peu soluble dans l'éther de pétrole chaud.

Acide nonadécane-19-bromo-1-carbonique:

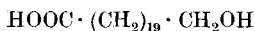


Obtenu comme les précédents. Il distille sous 3 mm. à 245—247° et fond à 77—78°, après cristallisation dans le mélange éther de pétrole-benzène ou dans l'alcool.

0,1510 gr. subst. ont donné 0,0715 gr. AgBr

C ₂₀ H ₃₉ O ₂ Br	Calculé Br 20,46%
Trouvé „	20,15%

Acide eicosane-20-ol-1-carbonique



A été préparé par la réduction de l'éther diméthylque de l'acide nonadécane-1,19-dicarbonique et retiré du produit de la réduction par la méthode décrite pour les acides précédents.

L'*acide acétylé* distille à 239—242°, sous 3 mm.; cristallise de l'éther acétique en cristaux blancs brillants de p. de f. 73,8—74,2°.

L'*acide-alcool* a été obtenu avec un rendement de 16% sur le poids du diéther originel, en saponifiant l'acide-acétylé. Cristallisé dans le benzène, le chloroforme, puis dans l'éther acétique, il fond à 92,5—93°.

0,1495 gr. subst. ont donné 0,4029 gr. CO₂ et 0,1669 gr. H₂O

C ₂₁ H ₄₂ O ₃	Calculé C 73,68	H 12,28%
Trouvé „	73,49	„ 12,40%

Ether méthylique. Cet éther a été préparé comme les précédents avec un mauvais rendement. Cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, à chaud, il fond à 70—71°; soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène; peu soluble dans l'éther de pétrole à chaud et insoluble à froid.

Acide eicosane-20-bromo-1-carbonique:



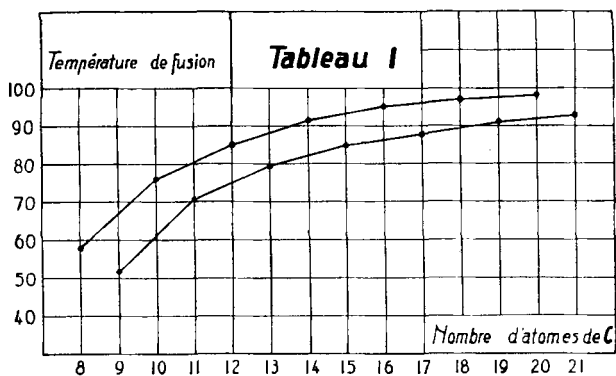
Préparé comme les précédents. L'acide bromé, cristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène, puis dans l'alcool, fond à 75—76°; soluble dans l'éther, le benzène, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole froid et assez peu à chaud.

0,1301 gr. subst. ont donné 0,0592 AgBr

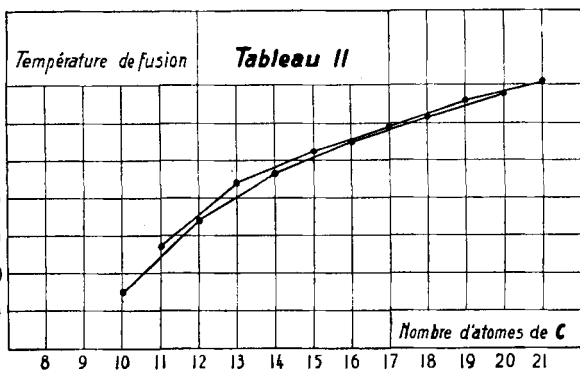
$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{Br}$ Calculé Br 19,75%

 Trouvé „ 19,36%

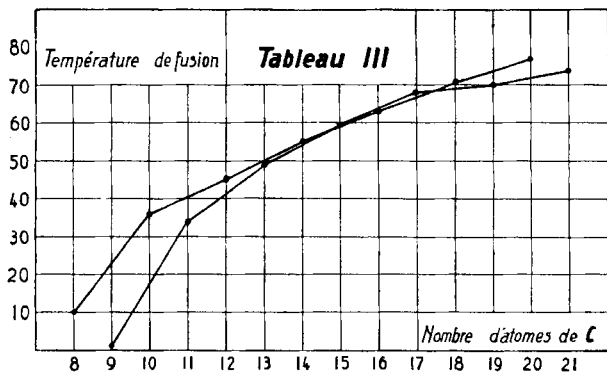
Nous avons établi des tableaux indiquant les points de fusion des acides-alcools pairs et impairs, ainsi que ceux de leurs éthers méthyliques, de leurs dérivés acétylés et bromés.



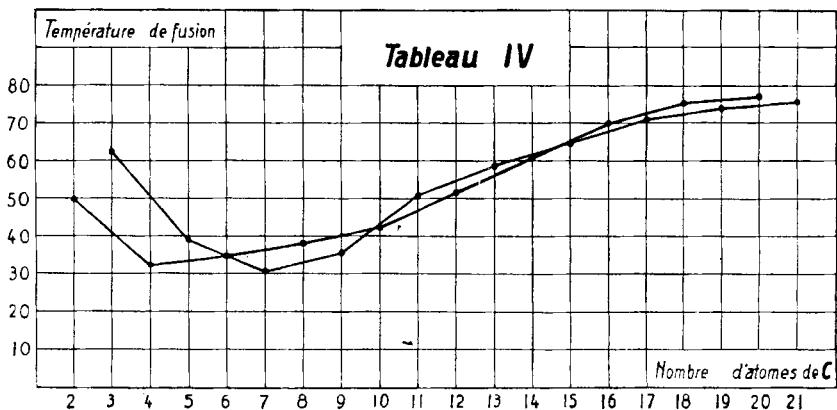
Points de fusion des acides-alcools polyméthylène-carboniques.



Points de fusion des éthers méthyliques des acides-alcools polyméthylène-carboniques.



Points de fusion des dérivés acétylés des acides-alcools polyméthylène-carboniques.



Points de fusion des dérivés bromés des acides-alcools polyméthylène-carboniques.

Laboratoire de la maison M. Naef & Co.,
Société anonyme, à Genève.

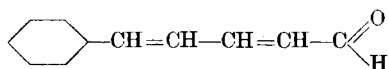
Über konjugierte Doppelbindungen VIII ¹⁾

von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.

(26. III. 29.)

A) Synthesen mit Crotonaldehyd.

Den zweifach ungesättigten Aldehyd

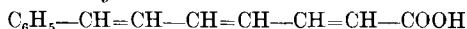


hat *G. Engelberg*²⁾ durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetaldehyd erhalten. *D. Vorländer*, der diese Synthese neu auffand, hat den Aldehyd in Gemeinschaft mit *E. Fischer* und *K. Kunz*³⁾ und mit *E. Daehn*⁴⁾ in eine Reihe wohldefinierter Derivate übergeführt und deren krystallinisch-flüssige Eigenschaften untersucht. In reinem Zustand scheint nur *E. Gildemeister*⁵⁾ geringe Mengen Phenyl-pentadienal isoliert zu haben, das er als hellgelbe Nadeln vom Smp. 38,5^o beschreibt.

Die übliche Darstellungsweise aus Zimtaldehyd und Acetaldehyd besitzt den Nachteil, dass das Dienal von unverändertem Zimtaldehyd nur durch sehr mühevollere Fraktionierung vollständig befreit werden kann. Bei der Synthese höherer Polyene⁶⁾ bedingt der Gehalt an Zimtaldehyd das Auftreten von niederen Homologen. Bei der Kondensation mit Dihydro-muconsäure entsteht so z. B. neben 1,14-Diphenyl-tetradeca-hepta-en $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}(\text{CH}=\text{CH})_7\text{---C}_6\text{H}_5$ noch 1,10-Diphenyl-deca-penta-en $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}(\text{CH}=\text{CH})_5\text{---C}_6\text{H}_5$, dessen vollständige Abtrennung wegen der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften nicht leicht gelingt.

Diese Schwierigkeiten wurden durch das Auffinden einer neuen Synthese für das Phenyl-pentadienal überwunden. Man erhält nämlich diesen Aldehyd auch durch Kondensation von Benzaldehyd mit Crotonaldehyd. Das Phenyl-pentadienal ist dann frei von seinen nächsten Homologen und liefert mit Bernstein- und Dihydro-mucon-säure nach dem in unserer I. Mitteilung beschriebenen Verfahren die Diphenyl-polyene mit 6 und 7 konjugierten Doppelbindungen sofort in reinem Zustand.

Es wurde auf diesem Wege auch die von *G. Engelberg* und *D. Vorländer* beschriebene Phenyl-hexatriencarbonsäure



synthetisiert. Sie schmilzt bei 189^o (korr.). Aus Benzol scheidet sie sich

¹⁾ VII. Mitteilung, *Helv.* **12**, 64 (1929).

²⁾ Über Benzyliden-crotonaldehyd, *Diss. Univ. Berlin* 1914.

³⁾ *B.* **58**, 1284 (1925).

⁵⁾ *Diss. G. Engelberg loc. cit.*

⁴⁾ *B.* **62**, 541 (1929).

⁶⁾ *R. Kuhn und A. Winterstein, Helv.* **11**, 87 (1928).

in hell-grün-gelben glänzenden Schuppen aus, die in Farbe und in der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure dem Diphenyl-hexatrien gleichen.

Für weitere Synthesen von Polyenen erscheint die Verwendung von Crotonaldehyd an Stelle von Acetaldehyd aussichtsreich, weil er in einer Operation die Angliederung von zwei konjugierten Doppelbindungen ermöglicht. Zu berücksichtigen ist dabei, dass der Crotonaldehyd durch Kondensation mit sich selbst Nebenprodukte liefert, die aber im Gegensatz zum Zimtaldehyd die Isolierung der Diphenyl-polyene nicht stören.

Über die Kondensation von Crotonaldehyd liegen Angaben von *H. S. Raper*¹⁾ und von *I. Smedley*²⁾ vor. Die von ihnen erhaltenen Verbindungen, z. B. $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH(OH)—CH}_2\text{—CH=CH—CHO}$, lassen sich zur Synthese von höheren aliphatischen Polyenen verwenden. Es ist gelungen durch Variation von Temperatur, p_{H} , usw. Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen Gemische von leuchtend orange bis rotorange gefärbten Kondensationsprodukten auftreten. Diese weisen stark ungesättigten Charakter auf. Sie addieren Brom und Wasserstoff sehr leicht, wobei in beiden Fällen Entfärbung stattfindet.

B) Metall-addition an Diphenyl-polyene.

In unserer III. Mitteilung³⁾ haben wir den Geltungsbereich der *Thiele*'schen Theorie am Additionsverhalten von Verbindungen mit 3, 4 und 5 in offener Kette konjugierten Doppelbindungen geprüft. Das Ergebnis war, dass bei der Reduktion mit Amalgam Dihydrokörper mit endständigen CH_2 -Gruppen, Dibenzyl-polyene mit $n-1$ Doppelbindungen gebildet werden.

Es war zu erwarten, dass auch die Addition von Alkalimetall derselben Gesetzmässigkeit gehorcht. „Die Beobachtungen“ von *R. Willstätter*, *F. Seitz* und *E. Bumm*⁴⁾ „über das Verhalten des Natrium-amalgams fordern die Erklärung, dass die Reduktion einer organischen Verbindung durch dasselbe in der Addition von Natrium an die Orte von Partialaffinität ihres Moleküls und im Ersatz der Natrium-atome durch Wasserstoff bei der Einwirkung von Wasser besteht“⁵⁾.

Dass Diphenyl-butadien in 1,4-Stellung addiert, haben *W. Schlenk* und *E. Bergmann*⁶⁾ gezeigt.

¹⁾ Soc. **91**, 1831 (1907).

³⁾ Helv. **11**, 123 (1928).

²⁾ Soc. **99**, 1627 (1911).

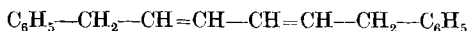
⁴⁾ B. **61**, 871 (1928).

⁵⁾ Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass die durch Reduktion mit Amalgam entstehenden Dihydrokörper sich nur auf dem Weg über Metall-additionsverbindungen bilden können. Aus Methyl-bixin erhielten wir in Versuchen mit Herrn *E. Forbat* bei Anwendung von Amalgam und von Zinkstaub in Essigsäure denselben Dihydrokörper.

Aus Diphenyl-hexatrien und aus Diphenyl-octatetraen haben wir früher (Helv. **11**, 131 (1928)) mit Natrium- und mit Aluminiumamalgam jeweils dasselbe Dibenzyl-butadien bzw. Dibenzyl-hexatrien gewonnen. Es ist fraglich, ob bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam die intermediäre Bildung Aluminium-organischer Verbindungen angenommen werden darf.

⁶⁾ A. **463**, 1 (1928), und zwar S. 65 und 99.

Beim Diphenyl-hexatrien ist es schon vor mehr als einem Jahr gelungen, in Äther eine dunkelbraun-violette Natrium-additionsverbindung darzustellen, während Versuche mit den höheren Diphenyl-polyenen erfolglos blieben. Aus dem Natrium-additionsprodukt liess sich mit Wasser Dibenzyl-butadien



vom Smp. und Mischsmp. 78—79⁰ gewinnen. Unter der Annahme, dass bei der Zerlegung mit Wasser keine Verschiebung von Doppelbindungen stattfindet, folgt, dass auch bei drei in offener Kette konjugierten Doppelbindungen die Metallatome endständig, d. h. in 1,6-Stellung, addiert werden¹⁾.

Natrium wird in Äther vom Diphenyl-hexatrien nur träge addiert, nämlich erst bei mehrwöchigem Schütteln annähernd vollständig. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *W. Schlenk* verlief die Addition von Lithium in Dioxan sehr viel rascher. Die Lithium-verbindung des Diphenyl-hexatriens ist tiefblau gefärbt.

Äther ist jedoch, wie wir gefunden haben, für die Addition von Natrium an Diphenyl-hexatrien keineswegs ungeeignet. Es ist nur erforderlich, das in üblicher Weise mit Natrium getrocknete Lösungsmittel noch einer Behandlung mit Phosphor-pentoxyd zu unterwerfen. Durch diesen Kunstgriff gelingt es, die Anlagerung von Natrium an das Trien schon in einer Stunde einzuleiten, während mit gewöhnlichem absoluten Äther der Farbumschlag erst nach einem bis mehreren Tagen beginnt.

Nach vielen früheren Versuchen, die alle ergebnislos geblieben waren, ist es auf diesem Wege schliesslich gelungen, das Diphenyl-octatetraen zur Reaktion zu bringen. Die Lithium-verbindung dieses Kohlenwasserstoffs ist tief olive-grün gefärbt.

Der Einfluss der Vorbehandlung des Äthers mit Phosphor-pentoxyd tritt auch beim Verhalten natürlicher Polyen-farbstoffe gegen Alkalimetalle zu Tage und erschliesst damit der Metalladdition neue Anwendungsmöglichkeiten²⁾. So gelang es z. B. leicht, aus Bixin-methylester blauschwarz gefärbte Alkali-verbindungen zu gewinnen, während *P. Karrer* und *W. E. Bachmann*³⁾ selbst nach wochenlangem Schütteln in Benzol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln mit Lithium und Natrium keine Veränderung konstatieren konnten.

¹⁾ Bei Kohlenwasserstoffen mit 3 konjugierten Doppelbindungen, die nicht in offener Kette liegen, ist 1,6-Addition schon beobachtet worden, z. B. beim Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethan. *W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael* und *A. Thal*, B. **47**, 481 (1914).

²⁾ Auch bei gewissen *Grignard*-reaktionen lassen sich nach Beobachtungen von Herrn *H. Suginomé* am hiesigen Institut wesentlich günstigere Ausbeuten erzielen, wenn der Äther zuvor mit Phosphor-pentoxyd getrocknet wird.

³⁾ *Helv.* **12**, 285 (1929).

C) *Der Farbstoff des Mahagonibaumes.*

Den Blütenfarbstoff des indischen Mahagonibaumes, *Cedrela toona* Roxb. (Meliaceae), hat *A. G. Perkin*¹⁾ in Form des schön krystallisierenden Pyridinsalzes isoliert. Er wies die Identität des Farbstoffes mit dem Nyctanthin nach, das *E. G. Hill*²⁾ aus den Blüten des in Indien und Java vorkommenden *Nyctanthes arbor tristis* L. (Oleaceae) gewonnen hatte. Die Beschreibung des Nyctanthins durch *A. G. Perkin* stimmte in allen Eigenschaften auf das α -Crocetin, so dass wir die Vermutung aussprechen konnten³⁾, beide Farbstoffe seien identisch. Herr *A. G. Perkin* hatte die Freundlichkeit, uns eine Probe von rohem Nyctanthin aus *Cedrela* zu übersenden. Beim Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid erhielten wir büschelig verwachsene Nadeln, die nach vorhergehender Aufhellung bei 285° (korr. *Berl*-Block) schmolzen. Das Gemisch mit α -Crocetin zeigte denselben Schmelzpunkt. Eine Reihe von Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure, Ameisensäure, Tri- und Dichloressigsäure, Arsen- und Antimontrichlorid usw. fiel mit beiden Präparaten genau gleich aus. Das Nyctanthin ist danach mit den Farbstoffen des Safrans, der chinesischen Gelbschoten und des gelben *Crocus* identisch. Es soll für alle der Name α -Crocetin gewählt werden.

Experimenteller Teil.

A) *Darstellung von Phenyl-pentadienal*⁴⁾.

100 g Benzaldehyd werden in 400 cm³ 90-proz. Alkohol gelöst und mit 30 cm³ 30-proz. Natronlauge versetzt. Man lässt unter gutem Rühren im Verlaufe von drei Stunden eine Lösung von 55 g frisch destilliertem Crotonaldehyd⁵⁾ in 400 cm³ 70-proz. Alkohol zur Benzaldehydlösung zutropfen und rührt noch eine Stunde lang weiter. Die Temperatur wird durch Wasserkühlung auf 11° gehalten. Die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt bald nach hellorange um und geht schliesslich in hellbraun über. Man verdünnt mit 800 cm³ Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei ein orange gefärbtes Öl ausfällt. Dieses wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird unter einem Druck von 12 mm und Durchleiten von Kohlendioxyd aus einer Ente fraktioniert. In der ersten Fraktion (bis 110°) ist noch ziemlich viel unveränderter Benzaldehyd enthalten; die zweite Fraktion (110—150°) enthält neben kleinen Mengen Phenyl-pentadienal hauptsächlich Produkte, die durch Kondensation von Crotonaldehyd mit sich selbst entstanden sind. Die

¹⁾ Soc. **101**, 1538 (1912).

²⁾ Soc. **91**, 1501 (1907).

³⁾ Helv. **11**, 718 (1928).

⁴⁾ Nach Versuchen von cand. chem. *P. Ankersmit* und cand. chem. *J. Feldmann*.

⁵⁾ Der *Alexander Wacker*-Gesellschaft danken wir für die Überlassung grösserer Mengen Crotonaldehyd.

dritte Fraktion (42 g, 150—180°) enthält das Phenyl-pentadienal. Diese Fraktion wurde dreimal destilliert und lieferte 12 g = etwa 10% der Theorie (ber. auf Crotonaldehyd) Phenyl-pentadienal vom Sdp. 160 bis 162° bei 12 mm. In Übereinstimmung mit *D. Vorländer* beobachteten wir, dass sich bei jeder Destillation etwa 20% des Ausgangsmaterials zersetzten. Die tatsächlich gebildete Menge Phenyl-pentadienal dürfte etwa 20% der Theorie betragen.

Aus einem Ansatz von 60 g Benzaldehyd, 250 cm³ 90-proz. Alkohol, 20 cm³ 30-proz. Natronlauge und 40 g Crotonaldehyd erhielten wir nach der ersten Destillation 45 g einer zwischen 150—175° und 12 mm übergelenden Fraktion. Diese kann ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Diphenyl-polyenen und 1-Phenyl-hexatrien-6-carbonsäure verwendet werden.

B) Addition von Alkalimetallen¹⁾.

Zur Herstellung der Alkalimetall-verbindungen verfahren wir im wesentlichen nach den von *W. Schlenk*²⁾ angegebenen Arbeitsmethoden.

Diphenyl-hexatrien.

0,25 g Diphenyl-hexatrien, 0,5 g Kalium-Natrium-legierung und 75 cm³ Äther, der zuerst über Natrium und dann über Phosphorperoxyd destilliert worden war, wurden in einem 200 cm³ fassenden *Schlenk*-schen Kolben auf der Maschine geschüttelt. Die Metall-addition setzte schon nach 10 Minuten ein, erkenntlich daran, dass sich die Metallkügelchen mit einer blauschwarzen Schicht überzogen. Nach einer Stunde erschien die anfänglich schwach gelb gefärbte Lösung in der Durchsicht hellbraun und trübe, in der Aufsicht dunkelbraun. Sie fluoreszierte deutlich blau. Nach 12 Stunden war das Reaktionsgemisch tief braunschwarz gefärbt. Man goss unter völligem Ausschluss von Sauerstoff von überschüssigem Metall ab und zersetzte die gebildete Alkalimetall- Verbindung mit feuchtem Stickstoff. Nach kurzer Zeit war die Umsetzung beendet und der Äther farblos. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse, in der noch eine geringe Menge Diphenyl-hexatrien enthalten war, von welchem durch Behandeln mit Petroläther getrennt wurde. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man das Dibenzyl-butadien in farblosen Krystallen vom Smp. 78°. Der Mischschmelzpunkt mit Dibenzyl-butadien, das durch Amalgamreduktion aus Diphenyl-hexatrien gewonnen worden war, ergab keine Depression.

In einem weiteren, auf gleiche Weise angesetzten Versuch war die Addition von Kalium-Natrium an Diphenyl-hexatrien ebenfalls nach 12 Stunden praktisch vollständig. Man führte die Alkali-Verbindung

¹⁾ Nach Versuchen von cand. chem. *E. Wäckerlin* und cand. chem. *H. Jenny*.

²⁾ *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, II. Aufl., Bd. 4, 959 ff.; *W. Schlenk* und *E. Bergmann* A. **463**, 1 (1928).

durch Einleiten von trockenem, sauerstoff-freiem Kohlendioxyd in das Alkalisalz der entsprechenden Dicarbonsäure über. Die Suspension des Alkalisalzes in Äther wurde abgegossen und mit Wasser durchgeschüttelt. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fiel eine farblose Säure aus, die sich bei etwa 170° unter Kohlendioxydabspaltung zersetzte.

0,6 g Diphenyl-hexatrien, 0,5 g Lithiumschmitzel und 75 cm³ absoluter, über Phosphorpenoxyd destillierter Äther wurden in bekannter Weise zur Reaktion gebracht. Nach 4-stündigem Schütteln begann sich das Lithium blauschwarz zu färben. Nach 24 Stunden erschien das Reaktionsgemisch in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht tief karminrot, in ganz dünner Schicht blau. Nach dem Zersetzen der Alkali-Verbindung mit Kohlendioxyd (wie oben angegeben) erhielt man eine Dicarbonsäure als Öl, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde.

In einem Ansatz von 0,2 g Diphenyl-hexatrien, 0,5 g Natrium-Kalium-legierung und 75 cm³ Äther, der nicht über Phosphorpenoxyd destilliert worden war, verlief die Reaktion sehr träge. Erst nach 24-stündigem Schütteln hatte die Lösung dieselbe hellbraune Farbe, wie sie bei Versuchen, in welchen über Phosphorpenoxyd destillierter Äther verwendet worden war, schon nach einer Stunde beobachtet werden konnte. Nach 7 Tagen war fast alles Diphenyl-hexatrien umgesetzt.

Noch träger verlief die Reaktion bei Verwendung von Natriumpulver und Äther, der nur über Natrium getrocknet war. Nach 14-tägigem Schütteln konnten noch über 50% des angewandten Diphenyl-hexatriens zurückerhalten werden.

Diphenyl-octatetraen.

0,52 g Diphenyl-octatetraen und 0,5 g Lithiumschmitzel wurden mit 80 cm³ absolutem Äther (über Phosphorpenoxyd destilliert) geschüttelt. Nach 10 Tagen war noch keine Veränderung zu beobachten. Vier Tage später setzte die Reaktion ein. Nach weiteren 8 Tagen war der Kolbeninhalt in der Aufsicht tief blauschwarz, die an der Wandung ablaufende Lösung olive-grün mit einem Stich ins Rötliche.

Zürich, Laborat. für allgem. und analyt. Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule.

**Über konjugierte Doppelbindungen IX.
Der Farbstoff der Judenkirschen (*Physalis Alkekengi*
und *Physalis Franchetti*)**

von Richard Kuhn und Willy Wiegand.

(26. III. 29.)

Auf den hiesigen Märkten sind im Herbst grosse Mengen von *Physalis*-stauden erhältlich, die als Zierde sehr beliebt sind, da ihre roten, lampion-ähnlichen Früchte den Winter gut überdauern. Die Varietät mit den kleineren Früchten ist *Physalis Alkekengi* L., *Physalis Franchetti* hat grössere Früchte mit fleischigeren Hüllen.

Die ersten Angaben über den Farbstoff finden wir bei *J. L. W. Thudichum*¹⁾, der ihn auf Grund des Spektrums und der Löslichkeitseigenschaften seinen „Luteinen“ zuzählte. *T. Tammes*²⁾ bezeichnete ihn auf Grund mikrochemischer Reaktionen als „Carotin“, worunter damals noch kein bestimmtes chemisches Individuum verstanden wurde. *N. A. Montéverdé* und *W. Lubimenko*³⁾ untersuchten Auszüge aus *Physalis* spektroskopisch mit dem Ergebnis, dass der Farbstoff mit dem Carotin der Möhre zwar nahe verwandt, aber nicht identisch ist. Frühere spektroskopische Beobachtungen von *A. Tschirch*⁴⁾ wurden dadurch bestätigt. In einer späteren Arbeit hat *C. van Wisselingh*⁵⁾ den *Physalis*farbstoff auf Grund mikrochemischer Krystallisationsversuche und einer Reihe von Farbreaktionen, mit Schwefelsäure, Jod, Antimontrichlorid usw. den Carotinoiden zugezählt. *H. Kylin*⁶⁾ kam durch Kapillaranalyse zu dem Schluss, dass ein besonderer Farbstoff „*Physalin*“ vorliegt, der „wahrscheinlich isomer mit Karotin und Lykopin“ ist. Es gelang ihm auch, aus Auszügen Farbstoffkrystalle zu erhalten, die aber nicht näher untersucht wurden. Eine chemische Charakterisierung des *Physalins* ist in den angeführten Abhandlungen nicht zu finden.

Im folgenden berichten wir über Isolierung und Eigenschaften des *Physalis*farbstoffes. Da er mit keinem der bekannten, wohldefinierten Polyenpigmente des Pflanzenreichs übereinstimmt, geben wir ihm den Namen *Physalien*⁷⁾.

Die Isolierung beruht auf der guten Löslichkeit des Farbstoffs in Kohlenwasserstoffen und der geringen Löslichkeit in Alkohol. Aus den Kelchblättern und aus den Beeren wurde derselbe schön krystallisierende Farbstoff vom Smp. 97° gewonnen. Für die Darstellung eignen sich die Kelchblätter besser als die Beeren. Die Kelchblätter verschiedener Proben lieferten 0,9 bis 1,8% des Trockengewichts an *Physalien*.

1) Proc. Roy. Soc. London **17**, 253 (1869).

2) Flora **87**, 205 (1900).

3) Bull. Acad. Sci. St. Petersburg [6] **7**, 1105–1124 (1913), russ.

4) Ber. Botan. Ges. **22**, 414 (1904), u. zwar S. 428.

5) Flora **107**, 371 (1915).

6) Z. physiol. Ch. **163**, 232 (1927).

7) Der Name *Physalin* ist für den Bitterstoff (Literatur bei *C. Wehmer*, Die Pflanzenstoffe, Jena 1911, S. 688) bereits vergeben. Siehe auch *Dessaigues* und *Chaudard*, J. Pharm. Chim. **21**, 24 (1852).

Aus den Beeren, die den Farbstoff allerdings nur in der Schale enthalten, gewannen wir etwa 0,05% (ber. auf frische Frucht). Aus officinellem Fructus Alkekengi (*B. Siegfried*, Zofingen), der die von den Kelchen befreiten, getrockneten Früchte darstellt, liess sich, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, ebenfalls reines Physalien gewinnen. Es wurden keine Andeutungen dafür beobachtet, dass neben dem Physalien noch andere Polyenfarbstoffe in grösserer Menge vorkommen¹⁾.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Physalien wie Carotin mit tief indigoblauer Farbe. Auch in den Löslichkeitseigenschaften erinnert es an Carotin. In Benzin ist es gut, in Alkohol sehr wenig löslich. Diese Eigenschaft ist nach den Untersuchungen von *R. Willstätter*²⁾ für die Kohlenwasserstoffe Carotin und Lycopin kennzeichnend, während die sauerstoffhaltigen Pigmente Xanthophyll, Lutein und Fucoxanthin, ebenso das sauerstoffhaltige Capsanthin³⁾, umgekehrt von Alkohol viel leichter als von Benzin gelöst werden. Bei der Entmischung einer Petroläther-Alkohol-Lösung mit Wasser bleibt das Physalien wie Carotin quantitativ im Kohlenwasserstoff.

Nach diesen Beobachtungen war es naheliegend, im Physalien einen Kohlenwasserstoff zu vermuten. Zu unserer Überraschung ergab aber die Analyse (*M. Furter*), dass der Farbstoff sauerstoffhaltig ist.

Aus der Elementaranalyse, aus der Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol und aus der Analyse des grünschwarzen Jodadditionsproduktes, das wir aus Gründen der Analogie zum Carotin für ein Dijodid halten, folgt als Bruttoformel des Physaliens $C_{60}H_{96}O_4$. Diese Formel könnte mit Rücksicht auf die Grösse der Molekel noch geringe Änderungen erfahren. Jedenfalls ist das Verhältnis C:H sehr annähernd 5:8, während Carotin, Lycopin und Xanthophyll nach den Analysen von *R. Willstätter* C:H = 5:7 aufweisen. Danach gehört das Physalien einer neuen Untergruppe der carotin-ähnlichen Farbstoffe an. Dies kommt auch im Schmelzpunkt zum Ausdruck, der bei 97° liegt, während die Schmelzpunkte von Lycopin, Carotin und Xanthophyll um 170° liegen. Unter der von *R. Willstätter* und *W. Mieg* begründeten Annahme, dass sich das Carotin und seine Verwandten aus Isoprenresten aufbauen, folgt, dass das Physalien sich ohne Abgabe von Wasserstoffatomen vom Isopren C_5H_8 ableitet⁴⁾.

Es wurde beobachtet, dass grüne Früchte, die beim Aufbewahren an der Luft allmählich rot wurden, beim Aufbewahren unter Kohlendioxyd keinen Farbstoff bildeten. Dieselbe Erscheinung haben *L. Zech-*

¹⁾ Nach *H. Kylin*, Z. physiol. Ch. **163**, 229 (1927), u. zwar S. 243, sollen neben Physalien noch zwei carotinoide Farbstoffe, wahrscheinlich Carotin und Xanthophyll, vorkommen.

²⁾ *R. Willstätter* und *W. Mieg*, A. **355**, 1 (1907); *R. Willstätter* und *A. Stoll*, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913, S. 231ff.

³⁾ *L. Zechmeister* und *L. von Cholnoky*, A. **454**, 54 (1927).

⁴⁾ Vgl. dazu *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, Helv. **11**, 427 (1928), u. zwar S. 430f.

meister und L. v. Cholnoky¹⁾ bei der Entstehung des Paprikafarbstoffes beobachtet.

Nach den Beziehungen von Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ zu Carotin $C_{40}H_{56}$ darf man vermuten, dass dem Physalien ein roter krystallisierender Kohlenwasserstoff $C_{60}H_{96}$ zu Grunde liegt, der wegen seiner Isomerie zum Kautschuk von grossem Interesse wäre. Im Hinblick auf die Konstitution des Kautschuks ist es auch beachtenswert, dass im Physalien eine wohlkrystallisierende Verbindung vorliegt, die aus nicht weniger als 12 Isoprenresten aufgebaut ist.

Die katalytische Hydrierung des Physaliens, die wir im Versuchs- teil beschreiben, spricht für das Vorliegen von 11 Doppelbindungen. Bei der Oxydation nach R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz²⁾ erhielt Herr W. Kaufmann in drei genau übereinstimmenden Versuchen 5,0 Mole Essigsäure. Daraus ergibt sich trotz aller bestehenden Unterschiede für das Physalien ein ähnliches Konstitutionsprinzip wie für α -Crocetin und Bixin, was die folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Doppelbindungen	Methylgruppen
α -Crocetin	7	3
Bixin	9	4
Physalien	11	5

Experimenteller Teil.

Isolierung des Farbstoffs aus den Kelchblättern.

Das frisch aus Gärtnereien bezogene Material wird von Hand in Kelchblätter und Beeren getrennt. Man trocknet die Kelche bei 40 bis 45°, wobei das Gewicht auf etwa 25% zurückgeht. Die Farbe bleibt dabei unverändert. In einer Scheibemühle wird fein gemahlen und sofort mit Benzol übergossen (400 cm³ Benzol auf 100 g des Pulvers). Im Laufe von etwa zwei Tagen geht bei gelegentlichem Umschütteln die Hauptmenge des Farbstoffs in Lösung. Man wiederholt die Extraktion mit derselben Menge Benzol noch zweimal. Den zweiten Auszug vereinigt man mit dem ersten, während der dritte, nur noch schwach gelb gefärbte, für die Extraktion von neuem Material verwendet wird.

Der Extraktionsrückstand der Hüllen ist grau gefärbt und enthält den in der Literatur als Physalin beschriebenen Bitterstoff.

Die tief rotorange gefärbten Benzolauszüge aus 100 g trockenen Kelchblättern werden unter Kohlendioxyd im Vakuum bei 30° Innentemperatur auf etwa 30 bis 50 cm³ eingeengt und noch warm unter starkem Schütteln in 200 cm³ Alkohol³⁾ eingetrofft. Das Physalien

¹⁾ A. 465, 288 (1928), u. zwar S. 294.

²⁾ Helv. 12, 64 (1929).

³⁾ Mit Benzol denaturiert.

scheidet sich dabei in zinnoberroten Flocken aus. Nach dem Stehen über Nacht unter Kohlendioxyd lässt sich die braunrote Mutterlauge¹⁾ leicht abdekantieren. Den rohen Farbstoff wäscht man auf der Nutsche mit Alkohol gründlich aus, wobei nur ganz wenig verloren geht. Die Ausbeute schwankt je nach der Qualität des Ausgangsmaterials zwischen 0,9 und 1,8 g (über Schwefelsäure unter Kohlendioxyd getrocknet). Der Schmelzpunkt des Rohfarbstoffs liegt in der Regel unscharf bei 85°.

Zur Reinigung kann man in Benzol lösen und fraktioniert mit Methylalkohol in der Hitze fällen. Die zuerst ausfallenden Fraktionen enthalten eine wachsartige Substanz, die sich bei Anwendung eines Heisswassertrichters abfiltrieren lässt. Die späteren Fraktionen liefern den Farbstoff in krystallisiertem Zustand. Durch abermaliges Lösen in Benzol, Zusatz von Methylalkohol in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung und langsames Erkalten unter Kohlendioxyd erhält man das Physalien vom konstanten Smp. 97° unkorrr.

Etwas schneller und mit geringeren Verlusten gelingt die Reinigung durch Lösen des rohen Farbstoffes in etwa 60 Teilen Benzol und Zusatz von 120 bis 180 Teilen absoluten Äthylalkohols in der Siedehitze. Man lässt unter Kohlendioxyd erkalten und wiederholt die Krystallisation in der angegebenen Weise noch einmal. Aus 1 g Rohprodukt werden so 0,5 bis 0,7 g reines Physalien vom Smp. 97° unkorrr. erhalten.

Die Benzol-Alkohol-Mutterlaugen liefern nach starkem Einengen auf Zusatz von viel Methylalkohol noch weitere 0,2 g Farbstoff, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren auf 97° ansteigt.

Isolierung des Farbstoffs aus den Beeren.

Die frischen, von den Kelchen befreiten Beeren, die im Innern keinen Farbstoff enthalten, werden unter Sprit gesammelt²⁾. Nach Abgiessen des Alkohols werden je 2 kg durch eine Fleischhackmaschine getrieben, mit 96-proz. Alkohol zu einem dünnen Brei verrührt und nach einem Tag scharf abgepresst. Der Alkohol nimmt nur sehr wenig Farbstoff auf. Der Presskuchen wird noch zweimal gründlich mit je zwei Litern Alkohol durch Schütteln auf der Maschine ausgezogen. Man presst jedesmal scharf ab und trocknet schliesslich bei 40°. Die Kerne lassen sich dann durch ein geeignetes Sieb von den farbstoffhaltigen Häutchen weitgehend trennen, die auf dem Sieb zurückbleiben. Die möglichst vollständige Entfernung der Kerne ist wichtig mit Rücksicht auf deren hohen Ölgehalt. Man extrahiert die getrockneten Häutchen mit Benzol wie für die Verarbeitung der Kelche angegeben. Nach der dort beschriebenen Reinigungsmethode erhält man schliesslich etwa 1 g Physalien (etwa 0,05% berechnet auf das Gewicht der frischen Kirschen) vom Smp. und Misch-Smp. 97°.

¹⁾ Aus dieser können noch 0,1 bis 0,2 g krystallisiertes Physalien gewonnen werden. Vgl. die Promotionsarbeit von W. Wiegand, E. T. H. Zürich 1929.

²⁾ Beim Aufbewahren an der Luft beobachteten wir rasche Entwicklung von Schimmelpilzen, die eine lebhaftige Gärung hervorriefen.

Analyse des Physaliens.

Der Physalisfarbstoff enthält weder Stickstoff noch Halogen und hinterlässt bei der Verbrennung keine Asche. Bei der Analyse nach *Zeisel* wird kein flüchtiges Alkyljodid gebildet¹⁾. Zur Elementaranalyse wurden verschiedene Präparate von Physalien aus Pyridin und dann aus Hexan unter Stickstoff umkrystallisiert. Getrocknet wurde bei Zimmertemperatur über Paraffin und Phosphorpentoxyd im Vakuum.

3,570 mg Subst. gaben	10,70 mg CO ₂ und	3,55 mg H ₂ O
3,555 mg Subst. gaben	10,665 mg CO ₂ und	3,52 mg H ₂ O
3,468 mg Subst. gaben	10,40 mg CO ₂ und	3,44 mg H ₂ O
C ₆₀ H ₉₆ O ₄ Ber. C 81,74		H 10,99%
Gef. „ 81,74; 81,82; 81,78		„ 11,13; 11,08; 11,10%

Molekulargewichtsbestimmung durch Kryoskopie in Benzol:

0,2817 g Subst. in 23,037 g Benzol:	$\Delta = 0,073^{\circ}$
0,4140 g Subst. in 23,037 g Benzol:	$\Delta = 0,106^{\circ}$

C ₆₀ H ₉₆ O ₄ Ber. Mol.-Gew. 880,8
Gef. „ 858; 868

In schmelzendem Campher wurden nach *Rast* viel niedrigere, stark schwankende Werte (um 600) erhalten.

Beschreibung des Farbstoffs.

Das Physalien krystallisiert aus Benzol-Methylalkohol und Benzol-Äthylalkohol, sowie aus Petroläther in langen, schmalen, an den Enden abgeschrägten flachen Stäbchen (Fig. 1), oder in feinen, vielfach geschwungenen Nadelchen (Fig. 2), auch in wetzsteinähnlichen breiten Nadeln (Fig. 3). Fein ausgebildete Kryställchen erscheinen oft büschelig oder tannenzweigähnlich vereinigt.

Der Farbstoff löst sich schon in der Kälte spielend in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, sehr gut in Äther, Dekalin, Tetralin, Petroläther und in Pyridin, das sich zum Umkrystallisieren recht gut eignet. Eisessig und Essigsäure-anhydrid lösen in der Hitze sehr gut, in der Kälte mässig. Äthylalkohol und Aceton nehmen selbst bei Siedetemperatur nur wenig auf. Noch schlechter löst Methylalkohol. Unlöslich ist das Physalien in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Auch konz. methylalkoholische Lauge vermag der Lösung in Äther keinen Farbstoff zu entziehen, im Gegensatz zu Fucoxanthin.

Die Krystalle haben die Konsistenz eines harten Wachses. Im durchfallenden Lichte erscheinen sie orangerot und zeigen gerade Auslöschung. Im auffallenden Lichte sind die Präparate feurig rot, in der Nuance dem Thioindigo oder dem Diphenyl-tetradeca-heptaen vergleichbar. Gröber krystalline Präparate sind in der Farbe satter und zeigen nur schwach bläulichen Schimmer, während feinkrystalline heller sind, stärker glänzen und deutlich blau reflektieren.

¹⁾ Der Sauerstoffgehalt kann demnach nicht etwa durch fest gebundenen Krystall-Alkohol bedingt sein.

Die Lösungen des Farbstoffs in Benzol und Petroläther sind orange-rot und tingieren stark orangegeb. Sehr verdünnte Lösungen sind rein gelb. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz. Im Spektroskop sind drei Banden sichtbar, deren Lage mit der Natur des Lösungsmittels wechselt. Wir fanden als optischen Schwerpunkt der Banden in

Schwefelkohlenstoff: I = 5145 Å, II = 4814 Å, III = 4498 Å.

Die beiden ersten Banden sind sehr stark und unsymmetrisch, die dritte viel schwächer. Die Schätzung der Intensitäten ergab:

I : II : III = 8 : 10 : 1

Petroläther: I = 4830 Å, II = 4515 Å, III = 4230 Å.

Die Banden sind hier um 315, 299 und 268 Å nach dem Kurzwelligen verschoben. Die Lösung ist viel stärker gelbstichig als die rein rote in Schwefelkohlenstoff.

Reines Physalien schmilzt bei 97° (unkorr., *Berl*-Block) ohne tiefgreifende Zersetzung. Lässt man die tiefrote Schmelze erstarren und erhitzt wieder, so findet abermals bei 96 bis 97° Verflüssigung statt. Über 200° hellt sich die Farbe stark auf und es destilliert ein farbloses Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Xylol wird bei der thermischen Zersetzung anscheinend nicht gebildet.

An der Luft unterliegt der Physalisfarbstoff einer langsamen Autoxydation, wobei sich die Farbe stark aufhellt, der Schmelzpunkt sinkt und die Löslichkeit in Alkohol stark zunimmt¹⁾. Gleichzeitig wird die Substanz viel weicher. Unter trockenem Sauerstoff von Atmosphärendruck nahm ein fein krystallisiertes Präparat in 36 Stunden 3,9% seines Gewichts an Sauerstoff auf.

Physalien, in Äther gelöst, gibt mit ätherischer Jodlösung ein in Äther schwerlösliches, schwarzgrünes Jodid. Aus 0,22 g Farbstoff und 0,064 g Jod in 30 cm³ absol. Äther wurden 0,16 g Jodid erhalten. Zur Analyse wurden zwei Präparate verschiedener Darstellung gründlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

8,872 mg Subst. gaben 3,903 mg AgJ

8,356 mg Subst. gaben 3,147 mg AgJ

C₆₀H₉₆J₂O₄ Ber. J 22,4 Gef. J 23,8; 20,4%²⁾

Das Jodid ist gut löslich in Chloroform, von siedendem Äther, Alkohol, Petroläther wird es nicht gelöst.

Versetzt man die Lösung des Jodids in Chloroform mit Äther und schüttelt mit 0,1-n. Natriumthiosulfat oder mit 0,1-n. Natriumhydroxyd, so geht die grüne Farbe rasch in rotorange über.

¹⁾ Die Sauerstoff-Absorption des Physaliens in verschiedenen Lösungsmitteln wird in einer gleichzeitig erscheinenden Untersuchung von *R. Kuhn* und *K. Meyer* beschrieben.

²⁾ Auch das Dijodid des Lycopins ist leicht zersetzlich und liefert bei der Analyse schwankende Werte. *R. Willstätter* und *H. H. Escher*, *Z. physiol. Ch.* **64**, 47 (1910); *H. H. Escher*, Promotionsarbeit E. T. H. Zürich, S. 98 (1909).



Fig. 1.
Physalien aus Petroläther-Äthylalkohol 125 \times .



Fig. 2.
Physalien aus Petroläther-
Äthylalkohol 125 \times .



Fig. 3.
Physalien aus Petroläther-
Methylalkohol 80 \times .

Farbreaktionen.

Die tiefblaue Lösung des Physaliens in konz. Schwefelsäure tingiert stark. Sie wird beim Erwärmen violett, später braunviolett, wobei das Tinktionsvermögen verschwindet und tiefgreifende Zersetzung stattfindet.

Eine Lösung von Physalien in absolutem Äther bleibt auf Zusatz von Trichloressigsäure in der Farbe unverändert. Schmelzende Trichloressigsäure löst aber den Farbstoff mit tiefblauer Farbe wie konz. Schwefelsäure. Dichloressigsäure gibt bei gelindem Erwärmen eine olivbraune Lösung, die über olivgrün schliesslich blau (nicht mehr tingierend) wird.

Wasserfreie Ameisensäure löst auch in der Siedehitze gar nichts. Bei längerem Kochen wird sie schwach stahlblau angefärbt.

Phosphortrichlorid löst gut. Ein Farbumschlag ist auch beim Erhitzen nicht zu erkennen.

Arsenrichlorid löst mit blutroter Farbe, die schon in der Kälte äusserst rasch in ein tiefes Blau übergeht.

In schmelzendem Antimontrichlorid und warmem Zinntetrachlorid entsteht eine tiefblaue Lösung, die derjenigen in konz. Schwefelsäure gleicht.

Bromdämpfe färben die Krystalle des Physaliens blaugrün an.

Eine Lösung von Physalien in absolutem Äther wird durch ätherische Ferrichlorid-Lösung intensiv grün gefärbt. Beim Einengen oder auf Zusatz von Petroläther bildet sich ein schwarzgrüner Niederschlag, der sich in Chloroform mit tief smaragdgrüner Farbe löst. Die grüne Verbindung ist gegen Wasser empfindlich, die Farbe geht dabei in Orange über.

Katalytische Hydrierung.

In Eisessig-Suspension lässt sich Physalien mit Platinoxid leicht hydrieren. Für die quantitative Verfolgung der Reaktion ist aber Eisessig als Lösungsmittel wenig geeignet, da auch das Hydrierungsprodukt darin schwer löslich ist. Dieses umhüllt den Katalysator und entzieht ihn dadurch der Reaktion. In der Wärme liess sich aber die Hydrierung zu Ende führen.

0,210 g Physalien wurden in 40 cm³ Eisessig *Kahlbaum* aufgeschlämmt und mit 0,0318 g PtO₂ · H₂O und Wasserstoff geschüttelt. Nach 5-stündigem Erwärmen auf 50–60° stand die Wasserstoff-Absorption bei 87,0 cm³ (729 mm, 23°) still.

Im Kontrollversuch verbrauchten 0,0818 g desselben Platinoxids 15,0 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm). Auf den Farbstoff entfallen somit 61,9 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) gleich 11,6 Molen Wasserstoff für ein Mol C₆₀H₉₆O₄.

In absolutem n-Hexan, in dem sich Physalien gut löst, war die Wasserstoffaufnahme sehr träge.

Für weitere Versuche lösten wir in Hexan und gaben das gleiche Volumen Eisessig zu, wobei der Farbstoff klar gelöst blieb.

0,2003 g Physalien + 25 cm³ Hexan + 25 cm³ Eisessig *Kahlbaum* + 0,1508 g Platinoxyd verbrauchten in

Minuten	16	22	34	45	59	78	102	240
cm ³ Wasserstoff . .	14	22	36	58	74	84	90	90

bei 22° und 729 mm. Nach Aufnahme von etwa 70 cm³ Wasserstoff war die Lösung bereits farblos. Vom Endwert waren nach Kontrollversuch für den Katalysator allein 27 cm³ Wasserstoff abzuziehen. Danach wurden vom angewandten Physalien 56 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen, gleich 11,0 Doppelbindungen.

Mit gleichen Gewichtsmengen Physalien und reduziertem Platinoxyd war die Hydrierung schon nach 10 Minuten beendet:

0,2035 g Physalien in 35 cm³ n-Hexan und 0,2037 g PtO₂ · H₂O, das in 30 cm³ Eisessig vor Zugabe des Farbstoffs mit Wasserstoff reduziert war, verbrauchten 59,4 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) gleich 11,5 Molen Wasserstoff für 1 Mol C₆₀H₃₆O₄. In diesem Versuch waren schon nach einer Minute 80% des Wasserstoffs aufgenommen und die Lösung farblos.

Aus den hydrierten Lösungen scheidet sich nach dem Verdampfen im Vakuum das Perhydro-physalien als farblose, krystallinisch erstarrende Masse ab. Es ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich gut löslich in Petroläther, leicht löslich in Äther. Die 0,5-proz. Lösung in Äther liess im 2 dm-Rohr kein Drehungsvermögen erkennen.

Herrn Prof. E. Winterstein und Herrn Dr. A. Winterstein danken wir für vielfältige Förderung unserer Versuche.

Zürich, Laborat. für allgem. und analyt. Chemie, und Agrikulturchemisches Laborat. der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Darstellung eines krystallisierten herzwirksamen Glykosides aus *Convallaria majalis*, L

von Walter Karrer.

(28. III. 29.)

Das Maiglöckchen, *Convallaria majalis* L., wurde seit Jahrhunderten und wird in gewissen Gegenden (speziell in Russland) heute noch als Diuretikum bei Wassersucht und als Herzmittel gebraucht. Von klinischer Seite würde erst in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts der Droge und den daraus isolierten Substanzen einiges Interesse entgegengebracht; man versuchte sie in einzelnen Fällen an Stelle der Digitalis in die Therapie einzuführen. Eine allgemeine therapeutische Anwendung hat *Convallaria* jedoch nicht gefunden, vielleicht weil die Droge und auch die daraus hergestellten Präparate keine gleichmässige Wirkung gaben.

Convallaria majalis zeigt bei der Auswertung am Frosch nach der zeitlosen Methode von *Houghton-Straub* eine ausserordentlich grosse Wirksamkeit. Während zum Beispiel 1 g getrocknete Digitalisblätter

1500—2500 F. D.¹⁾ enthalten, findet man für die getrockneten Convallaria-Drogen folgende Werte angegeben²⁾:

Herba Convallariae	1 g = 3000—6600 F. D.
Flores „	1 g = 10'000 F. D.
Radix „	1 g = 4000—5000 F. D.

Bei unseren eigenen Untersuchungen haben wir sogar als Maximalwerte gefunden:

Herba Convallariae	1 g = 10'000 F. D.
Flores „	1 g = 18'000 F. D.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, die wirksame Substanz aus der Pflanze in reiner Form zu isolieren, jedoch waren alle diese Versuche ohne Erfolg. Am eingehendsten hat sich *Walz* um die Mitte des letzten Jahrhunderts mit der chemischen Untersuchung von *Convallaria majalis* befasst und es gelang ihm, zwei glykosidische Substanzen zu isolieren: den Bitterstoff *Convallamarin* und das *Convallarin*. Zahlreiche spätere pharmakologische Untersuchungen zeigten, dass nur dem *Convallamarin* eine ausgesprochen digitalisartige Herzwirkung zukommt. *Walz* erwähnt in seinen zwei ersten Arbeiten³⁾ aus den Jahren 1843 und 1844 die Beobachtung, dass *Convallaria*-Auszüge durch Behandlung mit Tierkohle entbittert werden. Er konnte auch aus dem Tierkohle-Adsorbat den Bitterstoff mit Alkohol wieder herausholen, aber nur in sehr unreiner Form. Als *Walz* später⁴⁾ die Arbeit über *Convallaria* wieder aufnahm, suchte er daher den Bitterstoff auf eine andere Weise zu isolieren, und zwar über die Glykosid-Tannat-Verbindung. Diese Darstellungsmethode von *Walz*, die zur Isolierung und Reinigung des *Convallamarins* die Fällung mit Tannin benutzt, wurde von späteren Forschern (z. B. *Langlebert*⁵⁾, *Tanret*⁶⁾ u. a.) im wesentlichen übernommen; Fortschritte in der *Convallaria*-Chemie sind seit den Arbeiten von *Walz* eigentlich keine zu verzeichnen. In den Lehr- und Handbüchern (z. B. *Schmidt*, Lehrbuch der pharmaz. Chemie; *van Rijn*, Die Glykoside; *Abderhalden*, Biochemisches Handlexikon) findet man nun sonderbarerweise die Angabe, das *Convallamarin* von *Walz* sei ein krystallinisches Pulver. Dies ist nicht richtig. Nur das *Convallarin*, dem keine Herzwirkung zukommen soll, beschreibt *Walz* als krystallisierten Körper, während er das *Convallamarin* als ein „weisses Pulver“ charakterisiert. In seiner letzten, ausführlichen Arbeit sagt er über das *Convallamarin* ausdrücklich: „In deutlichen Krystallen konnte dieser gepaarte Zucker bis jetzt von mir nicht erhalten werden.“ Das *Convallamarin* von *Walz*, das bald darauf von

¹⁾ F. D. = Frosch Dosis. Es ist dies die minimale Menge Substanz, mit der man bei subkutaner Injektion 1 g Frosch töten kann.

²⁾ Z. B.: *S. G. Zondek*, Arch. exptl. Path. Pharmakol. **90**, 277 (1921).

³⁾ Jahrb. prakt. Pharm. **7**, 281 (1843), und **8**, 78 (1844).

⁴⁾ Neues Jahrb. Pharm. **5**, 1 (1856), und **10**, 145 (1858).

⁵⁾ Bull. thérap. **103**, 74 (1882).

⁶⁾ Bull. thérap. **103**, 179 (1882).

E. Merck in den Handel gebracht wurde, ist nicht nur keine krystallisierte, sondern nicht einmal eine einigermaßen reine Substanz. Mit aller Deutlichkeit weist z. B. *P. A. Friedländer*¹⁾ darauf hin, der das Convallamarin als amorphe Substanz bezeichnet, während *Merck*²⁾ es als gelbes amorphes Pulver charakterisiert. Auch die relativ niederen und schwankenden Werte — etwa 50'000 bis 150'000 F. D. pro Gramm —, die man bei der physiologischen Auswertung erhält, weisen deutlich darauf hin, dass das Convallamarin keine reine Substanz sein kann. Den bisherigen Stand der Convallaria-Forschung gibt *Zondek*³⁾ wie folgt wieder: „Solange das Convallamarin nicht krystallinisch dargestellt ist — meine dahingehenden Versuche sind wie die anderer Autoren bisher erfolglos gewesen — wir mithin auch keine Garantie für ein reines und immer gleichmässig wirkendes Präparat haben, können wir die galenischen Präparate der Pflanze nicht entbehren, wenn wir die Convallaria majalis als Herzmittel gebrauchen wollen“.

Es ist mir nun gelungen, aus Convallaria majalis eine prachtvoll krystallisierte Substanz von hoher Wirksamkeit zu isolieren. Da sie sich in ihren Eigenschaften von dem Convallamarin sehr wesentlich unterscheidet, möchte ich für sie die Bezeichnung Convallatoxin wählen. Die Frage, ob dieses Convallatoxin nun die einzige herzwirksame Substanz der Convallaria majalis ist, möchte ich vorderhand noch unbeantwortet lassen.

Als Ausgangsmaterial dienten mir sowohl Herba als Flores Convallariae. Die Verarbeitung von Blüten hat den Vorzug, dass — infolge weniger unangenehmer Begleitstoffen — die Reinigung einfacher und die Ausbeute entsprechend besser ist. Für die Weiterverarbeitung wurden stets wässrige Auszüge dargestellt, da diese die gesamte wirksame Substanz der Droge enthalten.

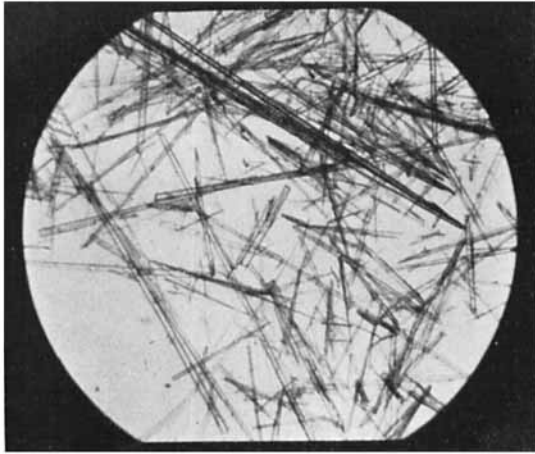
Die Auszüge wurden dann in üblicher Weise mit Bleiacetat gereinigt und hierauf mit Kohle behandelt, welche die Fähigkeit hat, die gesamte wirksame Substanz zu adsorbieren. Das getrocknete Kohle-adsorbat wurde im *Soxhlet* mit Chloroform extrahiert, der im Vakuum zur Trockne gebrachte Extrakt in Methylalkohol gelöst und diese Lösung durch Ausschütteln mit Petroläther von unwirksamen Begleitstoffen befreit. Die methylalkoholische Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und durch Eintragen dieser Lösung in trockenen Äther das Rohglykosid ausgefällt. Diesem konnte durch Behandlung mit warmem Wasser das Convallatoxin entzogen werden.

Die im experimentellen Teil angeführten Reaktionen weisen darauf hin, dass das Convallatoxin ein Glykosid ist. Die Zuckerkomponente konnte ich allerdings infolge Mangel an Material bis jetzt nicht isolieren.

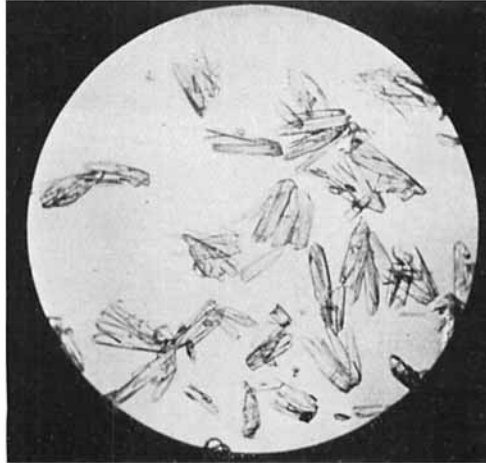
¹⁾ Über die Convallaria majalis (Diss. Berlin 1885).

²⁾ *Merck's* wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 8, S. 63 (2. Aufl.).

³⁾ Loc. cit. S. 285.



28 mal vergr.
Fig. 1.
Convallatoxin aus verdünntem Alkohol krystallisiert.



64 mal vergr.
Fig. 2.
Convallatoxin aus Essigäther krystallisiert.

Das Convallatoxin ist stickstoff-frei. Die Mittelwerte einer Anzahl Analysen für die lufttrockene, aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz betragen 57,55% C und 7,99% H; für die bei 100° getrocknete Substanz 62,89% C und 7,69% H (Gewichtsverlust beim Trocknen 8,8—9,1%). Von der Aufstellung einer Formel möchte ich vorläufig noch absehen, bis weitere Analysenzahlen — speziell auch die der Spaltprodukte — vorliegen.

Pharmakologisch gehört das Convallatoxin in die Gruppe der herzaktiven Glykoside. Bei der Auswertung am Frosch nach der Methode von *Houghton-Straub* zeigte es sich¹⁾, dass das Convallatoxin ungemein wirksam ist, indem 1 g 3'000'000—3'500'000 F. D. enthält. Die Substanz ist für den Frosch giftiger als alle Herzglykoside, die man bis jetzt in reiner Form isoliert hat. Zum Vergleich seien hier folgende Werte von reinen Substanzen angegeben:

	F. D. pro g Substanz
Gitoxin	118,000
Digitoxin	270,000
Oleandrin	450,000
Scillaren A	1,000,000
Scillaren B	1,600,000
Cymarin	1,600,000
k-Strophanthin	1,000,000
g-Strophanthin (= Ouabain)	2,000,000—2,500,000
Convallatoxin	3,000,000—3,500,000

Experimenteller Teil

1 kg fein gemahlene Flores Convallariae werden mit 12 l Wasser 15 Stunden ausgerührt. Dann nutschts man ab und wäscht den Drogenrückstand zweimal mit je 2—3 l Wasser. Die vereinigten Filtrate werden mit konzentrierter wässriger Bleizuckerlösung gefällt bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Man filtriert vom Bleisalzniederschlag ab und fällt aus dem Filtrat das überschüssige Bleiacetat mit Dinatriumphosphatlösung aus. Die auf diese Weise gereinigte, goldgelbe, bitter schmeckende Lösung wird mit 500 g Tierkohle 3 Stunden ausgerührt; der Bitterstoff wird vollständig von der Kohle adsorbiert. Man nutschts das Kohleadsorbat ab, wäscht es zweimal mit je 1 l Wasser und trocknet es bei etwa 40°.

Das trockene Kohleadsorbat wird nun zweimal 48 Stunden im *Soxhlet* mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformauszüge engt man stark ein, wobei sich die glykosidische Substanz teilweise als Öl an der

¹⁾ Diese und weitere physiologische Untersuchungen über Convallatoxin wurden von Dr. *Promherz* ausgeführt, der darüber im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie berichten wird.

Glaskolbenwand ausscheidet; zuletzt wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterbleibt ein dickes, rotbraunes, von Krystallnadeln durchsetztes Öl (ca. 20 g). Man löst diesen Rückstand in 150 cm³ Methylalkohol, filtriert von ungelöst gebliebenen unwirksamen Krystallnadelchen und wenig Fettsubstanzen ab und schüttelt die Lösung dreimal mit je 100 cm³ Petroläther aus. Dann wird die methyllalkoholische Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in der 5-fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung in das 8-fache Volumen trockenen Äther eingerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgenutscht, möglichst rasch in den Vakuumexsikkator gebracht und getrocknet. Man erhält so 3–4 g einer grauen Substanz, die pro Gramm etwa 1'500'000 F. D. enthält.

Die weitere Reinigung kann man wie folgt vornehmen: Man schüttelt die Substanz zweimal mit 100 resp. 50 cm³ Wasser von 40°, filtriert und engt die vereinigten Anszüge bei niedriger Temperatur stark ein. Es scheidet sich dann eine reichliche Menge Krystalle aus, die abgenutscht werden. Nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisieren aus warmem 20-proz. Alkohol erhält man die reine Substanz in prachtvollen Krystallen vom Smp. 212–213° (unkorr.).

Analysen der lufttrockenen, aus verdünntem Alkohol krystallisierten Substanz:

4,279 mg Subst. gaben 9,006 mg CO₂ und 3,043 mg H₂O = 57,40% C und 7,96% H
 4,278 mg Subst. gaben 9,054 mg CO₂ und 3,053 mg H₂O = 57,72% C und 7,99% H
 4,025 mg Subst. gaben 8,479 mg CO₂ und 2,836 mg H₂O = 57,45% C und 7,89% H
 3,980 mg Subst. gaben 8,417 mg CO₂ und 2,893 mg H₂O = 57,68% C und 8,13% H

Analysen der bei 100° getrockneten Substanz:

3,982 mg Subst. gaben 9,213 mg CO₂ und 2,761 mg H₂O = 63,10% C und 7,76% H
 4,291 mg Subst. gaben 9,916 mg CO₂ und 2,986 mg H₂O = 63,02% C und 7,79% H
 3,982 mg Subst. gaben 9,157 mg CO₂ und 2,803 mg H₂O = 62,72% C und 7,88% H
 4,064 mg Subst. gaben 9,376 mg CO₂ und 2,711 mg H₂O = 62,92% C und 7,47% H
 4,217 mg Subst. gaben 9,708 mg CO₂ und 2,827 mg H₂O = 62,79% C und 7,50% H
 4,325 mg Subst. gaben 9,983 mg CO₂ und 3,005 mg H₂O = 62,95% C und 7,78% H
 4,111 mg Subst. gaben 9,456 mg CO₂ und 2,811 mg H₂O = 62,73% C und 7,65% H

Das Convallatoxin ist in Wasser sehr schwer löslich (etwa 1 : 2000), und zwar nimmt mit zunehmender Reinheit die Löslichkeit stark ab. Auch in Chloroform und Essigäther ist die Substanz ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Convallatoxin in schönen, farblosen, mehrere Millimeter grossen Nadeln oder Säulen, die lufttrocken bei 212–213° (unkorr.) schmelzen (von etwa 200° an beginnende schwache Gelbfärbung); nach dem Trocknen bei 100° zeigt die Substanz einen fast unveränderten Schmelzpunkt (211–212°). Aus einer heiss gesättigten Essigätherlösung krystallisiert das Convallatoxin beim Erkalten in hübschen, zu Drusen vereinigten Krystallen, die bei etwa 230° schmelzen; beim Krystallisieren aus Aceton werden lange Nadeln von ungefähr demselben Schmelzpunkt erhalten. Krystallisiert man die aus Essigätherlösung ausgeschiedenen Krystalle vom Smp. 230°

wieder aus verdünntem Alkohol, so erhält man die oben erwähnten grossen Nadeln oder Säulen vom Smp. 212—213°.

Eine 1-proz. alkoholische Convallatoxinlösung dreht die Polarisationsebene nicht. Das Convallatoxin schmeckt intensiv rein bitter.

Gegenüber Reagenzien verhält sich das Convallatoxin folgendermassen: Nach dem Kochen mit verdünnter Säure wird *Fehling'sche* Lösung stark reduziert. Ferner gibt das Convallatoxin die für kohlehydrathaltige Substanzen charakteristische Reaktion von *Molisch*. *Tollens'* Reagens wird reduziert. Löst man nach der *Liebermann'schen* Cholestolreaktion einige Milligramm Convallatoxin in etwas Essigsäureanhydrid und fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure dazu, so entsteht eine momentane Rotfärbung, die aber sehr rasch in ein prachtvolles Grün umschlägt. Die *Legal'sche* Probe mit Natriumnitroprussiat fällt beim Convallatoxin — wie bei den Digitalis- und Strophanthusglykosiden — positiv aus. Die von *Jacobs* und *Hoffmann*¹⁾ aus *Convallaria majalis* isolierte amorphe, als hochaktiv bezeichnete Substanz kann mit dem Convallatoxin nicht identisch sein, da sie — wie übrigens auch das Convallamarin — die Natriumnitroprussiat-Reaktion nicht gibt. Endlich ist noch zu erwähnen, dass Convallatoxin von konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe gelöst wird und dass bei der Reaktion nach *Keller* ein rotbraunes Farbband entsteht, ohne dass sich die Eisschicht färbt.

Zum Schlusse möchte ich nochmals auf die Verschiedenheit des Convallatoxins und Convallamarins hinweisen, indem ich einige Eigenschaften der beiden Substanzen einander gegenüberstelle:

	Convallamarin	Convallatoxin
Aussehen	gelbes amorphes Pulver	farblose Krystalle
F. D. pro 1 g Substanz .	50'000—150'000	3'000'000—3'500'000
Optische Drehung . . .	$[\alpha]_D = - 55^\circ$	1-proz. Lösung inaktiv
Löslichkeit in Wasser .	leicht	sehr schwer
<i>Liebermann'sche</i> Reakt.	gelb \longrightarrow rot	rot \longrightarrow grün
Natriumnitroprussiat-Reaktion	negativ	positiv

Die chemische Untersuchung des Convallatoxins wird fortgesetzt.

Basel, Chemisches Laboratorium der *F. Hoffmann-La Roche & Co.*,
Aktiengesellschaft.

¹⁾ Journal Biol. Chem. 74, 787 (1927).

Topochemische Reaktionen

von V. Kohlschütter.

(Vortrag, gehalten bei der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Solothurn am 23. Febr. 1929.)

(1. IV. 29.)

Der ehrenvollen Aufforderung des Vorstandes, die heutige Tagung durch eine zusammenfassende Mitteilung über Untersuchungen aus meinem Institut einzuleiten und speziell die elektrolytische Metallabscheidung zu behandeln, möchte ich dadurch entsprechen, dass ich den Gegenstand in einen Zusammenhang stelle, in dem die Beschäftigung mit ihm zwar nicht zuerst entstanden, aber wiederholt aufgenommen wurde. Dieser Zusammenhang ist angedeutet in dem Thema „Topochemische Reaktionen“.

Der Begriff „topochemisch“ wird jetzt häufiger verwendet. Man begegnet ihm in der anorganischen und der organischen Literatur; das beweist, dass er einen ziemlichen Umfang oder wenigstens einige Elastizität besitzt. Er wird nicht immer im gleichen Sinne gebraucht; es fehlt ihm also noch an Bestimmtheit oder systematischem Ausbau. Nicht selten auch wird er (besonders in Erörterungen zur angewandten Chemie) missverstanden benutzt; ein Zeichen, dass er nicht an feste Grundvorstellungen angeschlossen ist. An alledem werde ich auch heute nicht viel ändern können. Es muss genügen, dass ich 1. an Hand einiger Beispiele darlege, was der Ausdruck sagt und meint, was der Begriff abgrenzen und zusammenfassen soll; dass ich 2. ein paar Formen topochemischer Vorgänge demonstriere und Auswirkungen topochemischer Reaktionsbedingungen kennzeichne; und dass ich schliesslich 3. auf gewisse Dienste, die er leistet, und Probleme, vor die er stellt, hinweise. — Bei der Auswahl der Beispiele möchte ich mich an einfache Fälle, die mir aus eigener Anschauung bekannt sind, halten und dabei mit Absicht auch älteres Material heranziehen, soweit es durch meine Mitarbeiter oder von anderer Seite eine Fortentwicklung erfahren hat. Vor allem aber will ich chemische Gesichtspunkte betonen, obwohl von vornherein nicht ausser Betracht bleiben kann, dass für topochemische Vorgänge gerade die enge Verknüpfung morphologischer Erscheinungen und chemischer Tatsachen charakteristisch ist.

Wird von Erscheinungen der heterogenen Katalyse abgesehen, die von Anfang an als ein wesentliches Stück der Topochemie betrachtet wurden und neuerdings¹⁾ ausdrücklicher als solche behandelt, hier aber

¹⁾ Vgl. G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. phys. Ch. B. I, 335 (1928); Z. El. Ch. 35, 135 (1929).

zweckmässig zurückgestellt werden, so sind es vor allem zwei Gebiete, wo der Begriff sich einzubürgern beginnt: 1. Die Reaktionen an und in Einkristallen, an denen er zuerst entwickelt wurde und besonderes Interesse erlangt hat, weil uns die Raunggittervorstellungen gewöhnt haben, im Krystall einen sehr definierten molekularen Verteilungszustand zu sehen; 2. gewisse Reaktionen der sogenannten „hochpolymeren“ organischen Verbindungen, auf die seine Anwendung zuerst durch *R. O. Herzog*¹⁾ übertragen wurde. Indessen will ich mit dieser Gegenüberstellung kein Einteilungsprinzip der Reaktionen selbst geben; denn seit ich den Begriff zu handhaben begann, wurden beide Fälle ausgesprochenermassen in Beziehung gebracht, und das Studium anorganischer topochemischer Reaktionen bezweckte ganz besonders auch, Verständnis für die Bildungs- und Umwandlungsprozesse der strukturierten organischen Substanzen zu gewinnen. Ich gehe daher auf die Grundzüge der topochemischen Reaktionsweise zurück, um zu zeigen, dass die „Kategorie“ der topochemischen Reaktion ermöglicht, Gemeinsames in zunächst recht verschieden erscheinenden Vorgängen zu sehen, und auf die mannigfaltigsten Systeme anwendbar ist.

I.

Ein Hauptmerkmal topochemischer Reaktionen wird besonders einleuchtend und anschaulich durch Erscheinungen bei der elektrolytischen Metallabscheidung hervorgekehrt. Für die elektrochemische Stoffbildung ist ja bezeichnend, dass sie an Elektroden erfolgt, dass der Vorgang an einen bestimmten Ort im reagierenden System verlegt, an einem festen Körper lokalisiert ist. Lediglich das ist es, was der Ausdruck „topochemisch“ nach seiner Wortbedeutung enthält. Aber für zahlreiche andere chemische Vorgänge lässt sich das Gleiche sagen — im Gegensatz zu Reaktionen, die sich homogen in einer Flüssigkeits- oder Gasphase, bei voller Bewegungsfreiheit der Teilnehmer, d. h. „im Raum“ abspielen. Man kann daher in der Gesamtheit chemischer Vorgänge zwischen topochemischen und kinetischen, zwischen „Orts“- und „Raum“-reaktionen hindurch eine Trennungslinie legen. Die kathodische Metallbildung ist nur ein Fall topochemischer Reaktionsart.

Es kann scheinen, dass eine solche Klassifikation auf einem recht äusserlichen Kriterium beruht. Ihre innere Rechtfertigung erfährt sie jedoch daraus, dass eine örtlich gebundene Reaktion unter anderen Bedingungen steht, als wenn der gleiche Vorgang mit durchweg freibeweglichen Molekeln „im Raum“ erfolgt. Welcher Art Bedingungen hier in Frage kommen und wie sie sich auswirken, wird ebenfalls durch die kathodische Metallfällung gut veranschaulicht.

¹⁾ B. 57, 329 (1924).

Chemisch betrachtet liegt eine Reduktion $\text{Me}^+ + \ominus \rightarrow \text{Me}$ vor; es ist nebensächlich, dass gerade der Strom als Reduktionsmittel dient und die Elektronenzufuhr besorgt. Das Reaktionsergebnis ist eine Metallkrystallisation, und auch dies kann chemisch aufgefasst werden, denn ein Metallkrystall — $[\text{Me}]^1$ — ist ein Gebilde, das durch die „metallische“ Atombindung zusammengehalten wird, und zwar in solcher Art, dass innermolekulare und zwischenmolekulare Bindungen nicht zu unterscheiden sind, wenn wir uns an die von *Grimm* befürwortete Systematik der Bindungsarten halten.

Mit einer solchen Betrachtungsweise wird die $[\text{Me}]$ -Bildung in gewisser Hinsicht zum Modell der Bildung nichtpolarer Verbindungen überhaupt. Denn es ist formal zulässig und tatsächlich vielleicht angemessen, den Metallkrystall als „Riesenmolekel“ in eine Reihe mit den unpolaren Nichtmetall-Molekeln (zu denen ja der grösste Teil der organischen Verbindungen gehört) zu stellen, — dann nämlich, wenn wirklich, wie vielfach angenommen wird, in beiden die Atome durch Elektronen verknüpft sind, die zu mehreren Atomkernen in Beziehung stehen. Sieht man die Sache so an, so erscheint der ganze Metall-Abscheidungsprozess als eine chemische Angelegenheit. Speziell auch wird die Dispersität und Aggregationsart der Niederschläge zu einer Frage der mehr oder minder ausgedehnten Entwicklung einheitlicher Atomverbände und ihrer weiteren Zusammenfassung. Dies rechtfertigt sich um so mehr, als beides sich von der Natur des Metalls einerseits, stofflich bedingten Umständen andererseits abhängig zeigt.

Bezeichnend für die elektrolytische Metallabscheidung als topochemische Reaktion ist nun vor allem, dass die Verbindungsbildung von Anfang an unter dem Einfluss von Gitterkräften, m. a. W. in einem Kraftfeld krystalliner Materie vor sich geht. Was hier gemeint wird, anschaulich, wenn man im Gegensatz dazu etwa betrachtet, wie dieselbe Reaktion $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}$ im Raum, d. h. z. B. in derselben Me^+ -Lösung durch ein gelöstes Reduktionsmittel bewirkt wird. Auch hier kommt es zur Bildung krystallinen Metalls. Aber die Gesamtmasse der Metallionen wird gleichzeitig in homogener Verteilung erfasst und der Verdichtung zugeführt; die Keimbildung beherrscht den Vorgang, und das Ergebnis ist daher eine kolloide Zerteilung oder ein feinpulveriger Niederschlag.

Bei elektrolytischen Reduktion steht die Metallbildung sogleich unter der Wirkung krystalliner Feldkräfte, sei es des Krystallitgefüges der Kathode, sei es schon gebildeter Krystalle des entstehenden Metalls. Hierbei kann ein Gitter, das schon im Kathodenmaterial

¹⁾ Eckige Klammern sollen feste, speziell krystallisierte Stoffe bedeuten. Dies ist in der Thermodynamik üblich und auch für chemische Erörterungen zweckmässig, namentlich wenn man, wie es im folgenden geschieht, auch feste elementare Stoffe als Verbindungen darstellen will. Vgl. *Grimm*, Hdb. d. Physik, XXIV, p. 487.

gegeben oder erst in einem aufgelagerten Keim angelegt ist, sich einfach fortsetzen, und der ideale Vorgang wäre wohl, dass die gesamte ausgeschiedene Metallmenge zu einer einzigen Riesenmolekel [Me] zusammenwächst. Unter geeigneten Umständen ist derartige tatsächlich erreichbar. *A. Torricelli*¹⁾ hat eine Einkeim-Methode ausgearbeitet, die auf der Anwendung sehr schwacher Ströme in einer besonderen Schaltung beruht und möglich macht, auf einer ebenen Kathode einen einzelnen Keim und daraus einen einheitlichen Krystall zu erzeugen, sowie die Art und die Bedingungen seiner Entwicklung zu verfolgen. Gewöhnlich allerdings bilden sich zugleich oder nacheinander viele Keime und daraus Krystalle. Aber die Angliederung der Individuen richtet sich auch dann noch nach der Natur und Beschaffenheit der Unterlage und des schon krystallisierten Metalls. Sie vollzieht sich vielfach — dem Verlauf der Stromlinien folgend — nach einheitlichen krystallographischen Richtungen, wie es *Blum*, *Tammann* u. a. im Schliffbild, wie mikroskopisch und makroskopisch unmittelbar an wachsenden Fäden, *Glocker* u. a. röntgenographisch wenigstens im ersten Stadium und bei langsamer Bildung an dünnen Schichten zeigen konnten. Dass der Richteffekt sich aber nicht stets in einer solchen „Faseranordnung“ der Niederschlagsteile zu äussern braucht, führt das Bild einer Blei-Aggregation vor, die von einer punktförmigen Kathode aus in die Lösung getragen wurde (Fig. 1): Neue Keime haben sich jedesmal mit bestimmter Orientierung angesetzt, und das Gleiche lässt die Zinnkrystallisation I in Fig. 2 erkennen.

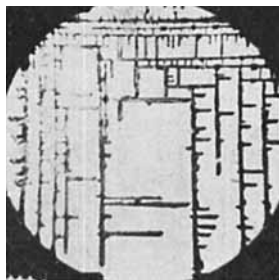


Fig. 1.

Blei-krystallisation von einer punktförmigen Kathode aus in die Lösung hinein entwickelt.

Auch hier muss im Auge behalten werden, dass die Beeinflussung des Keimansatzes durch ein vorhandenes Gitter nichts spezifisch Elektrochemisches ist. Das lehrt z. B. der bekannte Unterschied einer Krystallisation etwa von Kaliumjodid einerseits auf Glas, andererseits auf Glimmer, der in Fig. 3 nochmals vor Augen gebracht wird.

¹⁾ Diss. Bern 1927.

Das Gleiche gilt für den Einfluss des zweiten Kräftefeldes, unter dem die [Me]-Bildung steht und das in der Me-Lösung mit allen ihre Beschaffenheit bestimmenden Faktoren gegeben ist. Es wirkt sich unverkennbar am werdenden Festkörper, also ebenfalls topochemisch aus; denn Änderungen im Lösungsfeld rufen Änderungen im Krystallhabitus hervor, und da letzterer auf der relativen Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Flächen beruht, bedeutet dies, dass der Zustand der Lösung die Krystallentwicklung nach ausgewählten Gittergraden lenkt, mit andern Worten bestimmte Richtungen der Atomverbände der Riesenmolekel zu bevorzugter Ausgestaltung bringt. Als weitere Folge ist damit unter Umständen auch eine Beeinflussung der Angliederungsrichtung neuer Individuen verbunden, wie dies am Beispiel der Zinnkrystallisation beim Aggregat II in Fig. 2 zu sehen ist, die durch Verminderung des p_H der Lösung in eine typische Faserstruktur mit gegenüber I veränderter Wachstumsachse übergeleitet wurde.

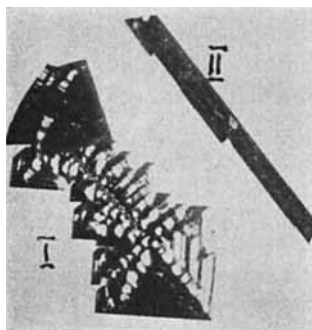


Fig. 2.

Zinnkrystallisation

(I in schwach saurer, II in stärker saurer Lösung).

Dies alles sind Ausflüsse eines feineren Chemismus. Größere Eingriffe in die Gestaltung eines Niederschlags sind als Folge der Anwesenheit kolloider Lösungsgenossen wohlbekannt. Durch sie entstehen jene charakteristischen dispersen Metallmassen, die je nach den Voraussetzungen als lockere, dunkle, fein krystalline Haufwerke oder glatte, zusammenhängende Schichten mit mikroskopisch unauflösbarem Gefüge und metallischem Hochglanz auftreten; doch soll hier nur auf diese Richtung ihrer Wirkung hingedeutet werden, weil Effekte auf solcher Grundlage ein Beispiel für Umstände abgeben, die gerade bei topochemischen Vorgängen oft sehr typisch und intensiv in Funktion treten. Es handelt sich um den Einfluss von Nebenvorgängen, die eine Reaktion häufig in nur geringem Umfange, aber unablässig von ihr begleiten.

Auf Verhältnisse dieser Art stösst man z. B. sehr deutlich bei der Nickelabscheidung aus einfachen reinen Salzlösungen, die zu dichten, feinteiligen Schichten zu führen pflegt. Hier ist nach der Potentiallage eine Mitentladung von $H\cdot$ unvermeidlich, wenn es auch nicht immer zu sichtbarer Gasentwicklung kommt, sondern kleine Mengen Wasserstoff in den Metallniederschlag eingehen. Der Form, in der dieses geschieht, und den Folgen, die es für die Eigenschaften des Produktes hat, soll hier nicht näher nachgefragt werden. Wir betrachten vielmehr vor allem eine zweite Begleitreaktion der $[Ni]$ -Bildung, die durch die Mitentladung von $H\cdot$ veranlasst wird. Sie folgt daraus, dass gemäss dem Hydrolyisationsgleichgewicht



die Entfernung von $H\cdot$ eine vermehrte $Ni(OH)_2$ -Bildung nach sich ziehen muss, die am gleichen Ort wie die Ni^{++} - und $H\cdot$ -Entladung, d. h. ebenfalls als topochemischer Vorgang an der Kathode eintritt.

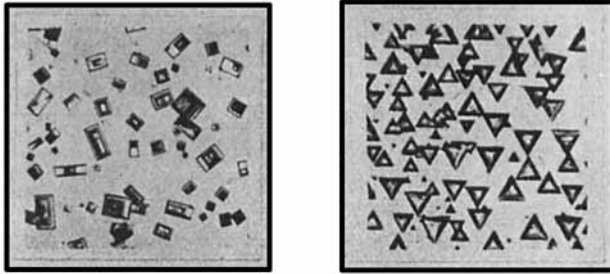


Fig. 3. Kaliumjodid-Krystallisation
auf Glas. auf Glimmer.

*K. M. Oesterle*¹⁾ ist diesem Falle der Verflechtung mehrerer topochemischer Reaktionen nachgegangen, indem er die Eigenschaften von Nickel-Niederschlägen in ihrer Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen untersuchte, und zwar an dünnsten Schichten, da hier in Frage kommende Effekte gewöhnlich an kleinen und langsam entstehenden Stoffmassen am besten erkennbar und trennbar werden. — Zur Beurteilung der Schichten wurde 1. ihre spontane Veränderungsfähigkeit während der Abscheidung benützt, die als mechanische Kontraktion beobachtet werden kann und ihren anfänglichen Zustand verrät; 2. das Ruhepotential des an der Kontraktion verhinderten Niederschlags, das die Oberfläche charakterisiert; 3. die Magnetisierbarkeit der unkontrahierten Abscheidung, die auch die innere Struktur des fertigen Gesamtkörpers erfasst. Durch Kombination der verschiedenen Daten werden dann auch Rückschlüsse auf den Bildungsprozess selbst möglich.

¹⁾ Diss. E. T. H. Zürich 1928. — Z. El. Ch. 35 (1929).

Danach ist die ideale, in gewissem Sinne normale Abscheidungsform ein sichtbar krystalliner, durch Richtwirkungen des Unterlagemetalls in Felder einheitlicher Orientierung der Teilchen zerlegter Überzug von minimalster Kontraktionsfähigkeit, starker Magnetisierbarkeit und relativ edlem Potential. Die Bedingungen, die diese Idealform hervorbringen, sind in reinen Ni⁺⁺-Lösungen bei relativ kleinen p_H -Werten gegeben. Aber fast schon bei ihnen setzt die Nickelhydroxydbildung ein, die mit steigendem p_H zunimmt, und mit ihr ändert sich der Charakter des Niederschlags. Es entstehen einheitliche, glänzende, mikroskopisch nicht auflösbare Schichten mit unedleren Potentialwerten, grösserer Kontraktionsfähigkeit und geringerer Magnetisierbarkeit. Bei mechanischer Beanspruchung jedoch nähern sich auch solche hochdisperse Schichten den Eigenschaften des „normalen“ Niederschlags, — ein Zeichen, dass in ihnen wirklich überwiegend Metall vorliegt und ihr Verhalten nicht von einem grösseren Hydroxydgehalt bestimmt wird, der sich bei noch weiter zunehmendem p_H allerdings bemerkbar macht.

Die allgemeine Bedeutung dieser Beobachtungen sehe ich darin, dass hier eine Formwandlung des Metallniederschlags durch einen Stoff hervorgerufen wird, der ursprünglich nicht in der Lösung vorhanden war, sondern sich zwangsläufig mit anderen topochemisch bildet. Er kann ausserdem normalerweise, d. h. solange die Metallabscheidung als der eigentliche Vorgang betrachtbar ist, nur in äusserst kleinen Mengen auftreten und verschwindet unter Umständen sogar wieder mehr oder minder vollständig, indem er seinerseits der Reduktion verfällt, nachdem er gewirkt hat. Lediglich die Eigenschaften des Produktes verraten dann, dass er einmal durch den Stoffbildungsprozess hindurch gegangen ist. Im Niederschlag selbst aber muss die gleiche Stoffart in verschiedener Beschaffenheit vorliegen, da sie aus verschiedenen Reaktionen, — der Entladung von gelöstem Ni⁺⁺ und der Reduktion von festem Ni(OH)₂ — entstanden ist; der Niederschlag ist also wohl stofflich, aber nicht strukturell einheitlich.

Behält man die chemische Betrachtungsweise der elektrolytischen Metallbildung bei, so wird man sich das, was geschieht, so zurechtlegen dürfen:

Man hat als Grundvorgang die gittermässige Vereinigung von Metallatomen, die den ganzen Metallkrystall [Me] gleichartig aufbaut und bei der nur eine Art bindender Kräfte zwischen den Atomen zur Verwendung kommt. Dieser Prozess führt bei Nickel nicht so weit wie bei anderen Metallen, d. h. die Krystalle bleiben klein; dagegen sind sie mindestens in grösseren Bezirken der Gesamtschicht einheitlich gerichtet. Da die Schichten weiter trotz ihrer Dispersität ziemlich fest zusammenhalten und starke innere Spannungen aufweisen, werden die Kryställchen offenbar durch Kräfte, die von ihren Oberflächenatomen ausgehen, aneinander gebunden.

Hierdurch wird die Metallschicht als Ganzes einem Faserstoff, wie etwa Cellulose, vergleichbar, wenn man ihn in der ausschliesslich chemischen Auffassung betrachtet, wie sie seit langem von *Staudinger* und neuerdings von *K. H. Meyer* und *Mark* vertreten wird. Ob das Wesen des Faserstoffs so tatsächlich voll erfasst werden kann, mag dabei unerörtert bleiben; trifft die Anschauung aber in der Hauptsache zu, so liegt der Unterschied zwischen den beiden Gebilden nur darin, dass bei dem organischen Körper eine Verknüpfung durch gerichtete Atomkräfte — Hauptvalenzketten — bloss in einer Richtung, der seitliche Aneinanderschluss der Ketten und ihre Parallellagerung zur körperlichen Einheit — Krystallit oder Mizelle — aber auf Nebervalenzwirkungen zurückgeführt wird, während in der Elektrolyt-Metallschicht gleichartige Kräfte die einheitlichen Krystallite zusammenhalten und erst diese wieder durch Restvalenzen zum strukturierten Körper vereinigt werden.

In den normalen Grundvorgang der [Me]-Bildung greifen nun Begleitvorgänge ein, die zwangsläufig zu dem Hauptvorgang gehören und daher kaum eigentlich als „Störungen“ desselben zu bewerten sind. Ein mitentstehender Stoff behindert die Entwicklung der Einzelkrystalle und auch ihre Ordnung, und dieser Stoff ist, da er sich im gleichen Reaktionssystem bildet, dem Hauptprodukt gewissermassen genetisch verwandt. Tatsächlich stehen ja die Reaktionen



einander nicht so fern.

Auch hierin lässt sich Analoges zu den Aufbauprozessen organischer Faserstoffe sehen, denn soweit jene anatomisch-analytisch aus den Objekten erschliessbar sind, kann man sie im Rahmen der rein chemischen Betrachtungsweise fast mit den gleichen Worten beschreiben. Genetisch und strukturell dem Hauptprodukt verwandte, aber chemisch doch von ihnen unterscheidbare Stoffe lagern sich ihm ein. Die starken chemischen Kräfte in den Hauptvalenzketten setzen sich durch, die schwächeren in den Seitenrichtungen werden durch Stoffarten, die ungeeignet sind für die Bildung eines einheitlichen Verbandes, an der Auswirkung behindert. — So wird von den elektrolytischen Metallfällungen aus der Blick gerichtet auf Objekte, die weitab von ihnen zu liegen scheinen¹⁾.

¹⁾ Einen Vergleich zwischen krystallinem Metall und komplizierten Polysacchariden hat schon *P. Karrer* vor längerer Zeit angestellt (*Helv.* **3**, 620 (1920)). Er ging von der beiden gemeinsamen Unlöslichkeit aus und fasste das Stärkekorn und die Cellulosefaser als „Krystalloide“ auf, in denen noch gewisse Richtkräfte wirksam sind, welche die einzelnen Molekeln nach bestimmten Gesetzmässigkeiten zu krystallartigen Verbänden zusammenordnen. Er nahm also „nicht irgendwelche besondere Restaffinitäten, wie sie in der Koordinationslehre auftreten, für den Zusammenhalt der Stärkemolekeln in Anspruch“, sondern glaubte, „dass es ganz analoge Kräfte sind, wie jene, die auch die Silberatome im Silberkrystall zusammenhalten, und die wir

Man kann derartige Bezugnahmen skeptisch und kritisch aufnehmen, aber man braucht sie nicht von vornherein zu verwerfen. Die Strukturlehre der hochpolymeren organischen Verbindungen benutzt in ihrer neueren Entwicklung weitgehend Vorstellungen, die sie von der Konstitutionschemie, speziell der Krystallochemie einfacher anorganischer Verbindungen übernimmt. Über die Bildungsprozesse und die Bedingungen für das Zustandekommen der charakteristisch geformten Körper aber sagen die analytischen Strukturermittlungen und -betrachtungen noch wenig aus; die Objekte sind von der Natur gegeben, die sie auf unbekanntem Wege erzeugt. Die Bildungsprozesse müssen jedoch als Ganzheiten erfasst werden, in denen der molekulare Aufbau und die Natur der Stoffe, sowie die morphologischen und chemischen Bildungsbedingungen in ihrer Verflechtung eine Einheit darstellen. Daher ist vom Studium einfacher anorganischer Stoffbildungsprozesse, die leichter zu übersehen sind, ein Einblick in die Genese auch der komplizierten organischen Stoffarten zu erhoffen.

II.

Ist die hier vorgespiegelte Brücke ein reines Phantasiegebilde oder lassen sich auf ihr doch noch einige reale Stützpunkte finden?

Die Berechtigung, die elektrolytische Metallbildung losgelöst von den speziellen elektrochemischen Bedingungen zu betrachten, erweist ein Blick auf die schönen Bilder, die *Koref*¹⁾ von der Entstehung von Wolframmetall aus einem Gemisch von Wolframhexachloriddampf und Wasserstoffgas geliefert hat. Die Reaktion erfolgt hier topochemisch an einem erhitzten Draht genau so wie die Me^{++} -Entladung an einer polarisierten Elektrode, und die Abscheidung lässt alle Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Metallkrystallisation erkennen. Gehen wir auf dem gleichen Wege weiter, so ist der [W]-Bildung die [C]-Bildung aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen unmittelbar anzuschliessen.

Vor längerer Zeit habe ich darzulegen versucht²⁾, dass graphitischer Kohlenstoff immer dann auftritt, wenn eine örtliche Bindung der Reaktion die Ausbildung und vertikale Verbindung der Sechseck-Ebenen begünstigt, die das Strukturbild des Graphits vorschreibt; der feste Kohlenstoff ist um so graphitischer, je ausgedehnter die Riesenmolekel [C] sich entwickeln konnte. Ich streife diese älteren

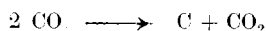
nur deswegen praktisch nicht vollkommen sprengen können, weil von Natur aus unlösliche Körper vorliegen“.

Die hier gepflogene Betrachtung stellt die krystalline Aggregationsform eines Metallniederschlags als solche den strukturierten organischen Verbindungen gegenüber. Das Vergleichsmoment ist dabei, dass Bindungen von unterschiedlicher Art oder verschiedenem Grade in beiden Fällen am Zustandekommen der Körper beteiligt sind, wie es sich für die hochmolekularen organischen Stoffe mehr und mehr zu ergeben scheint.

¹⁾ Z. El. Ch. **28**, 511 (1922).

²⁾ Z. anorg. Ch. **105**, 35, 121 (1918).

Arbeiten, weil sie seither von anderer Seite eine wertvolle Vervollkommnung erfahren haben, die namentlich einige allgemeine topochemische Effekte noch besser hervortreten lässt, und weil sie zu topochemischen Reaktionen eines anderen Typus überleiten. Untersuchungen zahlreicher Forscher, die sich mit Bildungsprozessen elementaren Kohlenstoffs befassten, haben die allgemeine Auffassung bestätigt. Von den früher als Argumente für sie beigebrachten Beispielen sind einige besonders von *K. A. Hofmann* und seinen Mitarbeitern zu genauem Studium aufgegriffen worden. Dabei wurde vor allem die Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenwasserstoffen an erhitzten Flächen untersucht¹⁾, deren Produkte heute als „Glanzkohlenstoff“ und „Retortengraphit“ unterschieden werden und röntgenographisch als reiner, kristallisierter, graphitischer Kohlenstoff erkannt wurden; die Verschiedenheit der Körpereigenschaften dieser Formen ist nur durch die Lagerung der Einzelkristallite und deren mit steigender Bildungstemperatur wachsende Grösse verursacht. — Des weiteren hat *Ulrich Hofmann*²⁾ die von uns³⁾ ebenfalls schon ausführlich bearbeitete Reaktion



verfolgt, die bereits bei 400° mit metallischen Beschleunigern [C]_{graph.} liefert. — In beiden Fällen handelt es sich um ausgesprochen topochemische Reaktionen, denn auch die Kohlenoxyd-Spaltung spielt sich eben nur an Kontaktmetallen (Fe, Co, Ni) ab. Die Parallele zur [W]-Bildung am erhitzten Draht und zur Metallabscheidung an Kathoden springt in die Augen. Der Mechanismus der [C]-Bildung braucht nicht in allen Fällen der gleiche zu sein; selbst die Kohlenoxyd-Reduktion verläuft an Nickel und Kobalt vielleicht anders als an Eisen, wo sie sicher über ein Carbid geht. Aber vom Mechanismus unabhängig ist der allgemeine chemische Gesichtspunkt, der hier festzuhalten ist: Man hat in der Bildung von [C], fast mehr noch als für den Metallkristall, die Herstellung bestimmter Atombindungen von atomistisch zerteilter Materie aus zu sehen, und der Entwicklungsgrad der grossen Molekel wird von topochemischen Bedingungen bestimmt.

Das Gegenstück bildet wiederum die Kohlenstoff-Bildung „im Raum“, z. B. bei unvollständiger Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Der „Russ“, der hier als typische Form entsteht, wurde schon von *Scherrer* als wirres Haufwerk äusserst kleiner Bruchstücke eines Graphitgitters charakterisiert. Die Frage, ob ein amorpher Kohlenstoff existiert, kann beiseite bleiben; sicher ist, dass es unter diesen Bedingungen nicht zu ausgedehnterer Entwicklung und Ordnung von grösseren Gitterteilen kommt, die das Wesen des graphitischen Kohlenstoffs ausmachen. Die Keimbildung beherrscht auch hier wieder den Vorgang und bedingt die Erscheinungsform. —

¹⁾ B. 59, 2433 (1926).

³⁾ Helv. 4, 45 (1921).

²⁾ B. 61, 1180, 2183 (1928).

An dieser Stelle möchte ich einen scheinbaren Widerspruch, der zwischen unseren Versuchen und denen von *Ulrich Hofmann* gefunden werden kann, nicht unerwähnt lassen, weil er von allgemeinerer Bedeutung ist. *U. Hofmann* fand die Beschaffenheit des topochemisch aus gasförmigen Verbindungen erzeugten $[C]_{\text{graph.}}$ unabhängig von der Form des Kontaktmetalls und nur abhängig von der Bildungstemperatur: mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Grösse der Krystallite zu. Nach unseren Versuchen beeinflusst die Unterlage unverkennbar die Entwicklungsweise des Gesamtkörpers. Freilich ist, um solche Wirkungen zu erkennen, eine subtilere Durchführung der Reaktion, als sie für präparative Zwecke genügt, erforderlich, gewissermassen eine Feinstellung des Prozessablaufs; bei grösserem Stoffumsatz und gesteigerter Reaktionsgeschwindigkeit werden sie verschleiert. Bei hoher Temperatur können daher sehr wohl Wirkungen in den Vordergrund treten, die den Effekt so gestalten, wie ihn *Hofmann* beobachtet hat. Jene Einflüsse aber sind deswegen auch dann nicht bedeutungslos. Die feineren topochemischen Auswirkungen des krystallinen Feldes der Unterlage bringen sich in der Gesamtstruktur des Körpers zur Geltung. Der Keimherd, der im Anfang einer Reaktion angelegt wird, bestimmt noch lange deren Fortgang. Erkennbar und trennbar aber werden diese Verhältnisse, gerade so wie bei der elektrolytischen Metallfällung, am besten in dünnen Schichten und bei langsamer Bildung. —

Der Nachweis der Graphitnatur der hier erwähnten $[C]$ -Formen ist nicht nur röntgenographisch zu führen, sondern wurde schon von uns auf Grund des alten Kriteriums ihrer Umbildung zu Graphitsäure erbracht. Die Entstehung dieses durchsichtigen krystallinen Körpers in den äusseren Formen des angewandten $[C]$ galt immer als eine auffallende Reaktion. *U. Hofmann*¹⁾ hat gezeigt, dass die Graphitsäure ein selbständiges Röntgenbild liefert, das eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Graphits aufweist, aber von ihm verschieden ist. Für ihre chemische Konstitution hat *K. H. Meyer*²⁾ kürzlich ein schematisches Bild entworfen, das vielleicht der Wirklichkeit nahe kommt. Ihre Bildung aber ist jedenfalls eine topochemische Reaktion, denn $[C]$ geht unmittelbar in [Graphitsäure] über, und veranschaulicht eine spezielle Auswirkung topochemischer Bedingungen, insofern die Verbindung überhaupt nur zustande kommt, wenn die Reaktion in dieser Weise verläuft, d. h. im Gitterverbande des Graphits, im krystallinen Krafftfelde der festen Substanz.

In solcher Art spielen sich auch die Reaktionen ab, die von [Graphitsäure] zu $[C]$ zurückführen. Auch hier hat *U. Hofmann* röntgenographisch nachgewiesen, dass bei sämtlichen von uns angegebenen Ver-

¹⁾ B. 61, 435 (1928).

²⁾ Z. angew. Ch. 41, Nr. 34 (1928).

fahren graphitischer Kohlenstoff entsteht und damit unsere Schlüsse aus chemischen Daten bestätigt. In jedem Falle erfolgt der Vorgang innerhalb der Graphitsäurekrystalle, also topochemisch; der feste Körper wird dabei jedoch unter Umständen (z. B. bei der thermischen Zersetzung) so vollständig aufgeteilt, dass sich ein voluminöses Haufwerk von feinstteiligem Graphit bildet, das mit seinem russartigen Aussehen und seinem Absorptionsvermögen „amorphem“ Kohlenstoff scheinbar nahe steht. Da ist es nun besonders lehrreich, dass nach dem Röntgenbefund dieses Material dem Glanzkohlenstoff und dem Retortengraphit ähnelt, sich aber von ihnen durch die auffällige Schärfe der Interferenzen senkrecht zur Sechseckebene unterscheidet; d. h. die Krystallite sind in der Richtung der Ebenen besser ausgebildet, das Gitter ist weniger „verbogen“. Das aber bedeutet wieder, dass die Lokalisation der Reaktion die Ausbildungsform beeinflusst: der topochemische Vorgang im Krystall erleichtert die Herstellung bestimmter Atombindungen, die regelmässige Ausgestaltung der „Molekel“ $[C]_{\text{graph}}$. Solche Folgen bestimmter topochemischer Bedingungen lassen sich auch sonst feststellen.

III.

Die eben besprochenen Vorgänge repräsentieren einen besonderen Typus topochemischer Reaktionen, der auf sehr verschiedener chemischer Grundlage zustandekommen und sich sehr verschiedenartig auswirken kann. Umwandlungen von der Art der Graphitsäurebildung aus $[C]$ hat *Freundlich* — speziell auch an dieses Beispiel anknüpfend — „permutoide“ Reaktionen genannt, und diese Bezeichnung wird seitdem mitunter auch auf topochemische Umsetzungen anderer Art angewendet. Über das Wesen derartiger Reaktionen und die Benennung möchte ich später noch ein Wort sagen, nachdem zuvor noch einiges Tatsachenmaterial beigebracht ist, das zur Erläuterung und Begrenzung des Begriffs dienen kann.

Hierzu gehe ich auf eine Gruppe von Modellssubstanzen ein, die durch ihre Eigenschaften für gewisse Untersuchungen gut geeignet sind und mannigfaltige Erscheinungen verfolgen lassen.

Als Mineralien finden sich, mehrfach durch charakteristische Ausbildungsformen ausgezeichnet, eine Anzahl basischer Kupfersalze, wie das Carbonat Malachit, das Chlorid Atacamit, das Nitrat Gerhardtit u. a. Sie sind leicht auch künstlich als unlösliche, gut gestaltete, allerdings meist recht kleine Krystalle von dünntafeligem oder feinnadeligem Habitus darstellbar, wobei sich die Reihe der natürlich vorkommenden Substanzen durch weitere Glieder ergänzen lässt. Es handelt sich um nicht ganz, aber doch ziemlich einfache Verbindungen, die einer einheitlich zu betrachtenden Stoffklasse angehören, auch krystallographisch verwandt sind und in ihrer chemischen Natur Vergleichspunkte zu gewissen organischen Stoffen liefern.

An diesen Körpern sind nun u. a. charakteristische topochemische Reaktionen beobachtbar, von denen ich hier speziell auf die Umsetzung zu Kupferhydroxyd beim einfachen Behandeln der festen Salze mit Natronlauge eingehe. Ich stelle dabei die Reaktion am [Nitrat] und die am [Sulfat] als zwei Typen einander gegenüber, denen sich das Verhalten der anderen Vertreter mehr oder minder anschliesst. Fig. 4a und 4b zeigen den Ausgangskörper [bas. Nitrat] und das Endprodukt $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{NO}_3}$. Die Umwandlung lässt die äussere Form vollständig unverändert; sogar krystalloptisch ist kaum ein Unterschied zu bemerken. Der neue Körper aber gibt das gegenüber dem Nitrat total andere Röntgendiagramm von $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ und stellt nach seinen sonstigen Eigenschaften einen dispersen „Mosaik-Krystall“ dar, in welchem offenbar kleinste Individuen vollständig regelmässig nach den Verhältnissen des Ursprungskrystalls angeordnet sind. — Bei der gleichen Behandlung werden die charakteristischen spindelförmigen Blättchen von [bas. Sulfat] (Fig. 5a) quer zur Achse von der Reaktion durchlaufen; das entstehende $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{SO}_4}$ gibt das gleiche Diagramm wie $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{NO}_3}$; die Sulfatkrystalle aber teilen sich auf, wenn auch nur so, dass noch mikroskopisch sichtbare Verbände in Gestalt feiner Hydroxydnädelchen ihren ursprünglichen Raum und dessen Umgebung erfüllen (Fig. 5b).

Diese Reaktionen gewinnen an Bedeutung, wenn man mit ihren Produkten Form und Eigenschaften von Kupferhydroxyd vergleicht, das auf andere Weise erzeugt wird. Aus Lösung, also im Raum, durch Ionenfällung gebildet, stellt es bekanntlich ein vollkommenes Gel dar. Beim Auswaschen findet eine „Alterung“ statt, die allenfalls zu ultramikroskopischen, jedoch nie zu mikroskopischen Verbänden führt; besonders charakteristisch aber ist, dass sich in ihm nach meist kurzer Zeit eine Umwandlung zu kolloidem Kupferoxyd vollzieht, die selbst im stark gealterten Material durch geringe Erhöhung des p_{H} der Flüssigkeit stark beschleunigt wird. Diese Reaktion bleibt aus bei den Umsetzungsprodukten der basischen Salze, die selbst unter stärkeren Laugen unverändert bleiben.

Dass die Beständigkeit und der geordnete Zustand von $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{NO}_3}$ nicht ein Resultat der topochemischen Bildungsweise schlechthin sind, ergibt sich, wenn etwa krystallisierter Vitriol oder Schönit $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{K}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ mit Natronlauge umgesetzt wird. Jeder Krystall liefert dabei ein gequollenes Korn, das beim Trocknen scharf die ursprüngliche Krystallform zurückbildet (Fig. 6a und 6b). Das Hydroxyd zeigt die chemische Umwandlungsfähigkeit zu Kupferoxyd, und, frisch erzeugt, den ungeordneten Zustand des Gels, erfährt aber, verglichen mit dem gefällten Gel, eine beschleunigte Ordnung, die röntgenographisch erkannt, mikroskopisch jedoch wiederum nicht sichtbar wird. — Andererseits scheiden sich beim Verdünnen stark alkalischer, Kupfer als sauerstoffhaltiges Anion enthaltender Lösungen deutlich



Fig. 4 a. [Bas. Cu-nitrat].

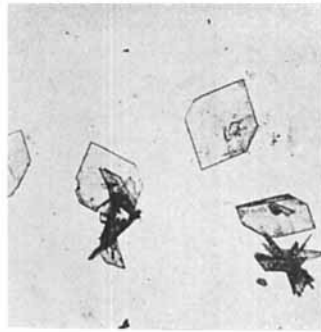


Fig. 4 b. $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{NO}_3$

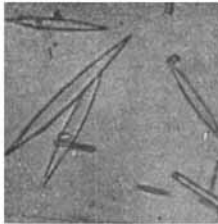


Fig. 5 a. [Bas. Kupfersulfat].

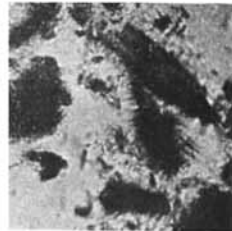


Fig. 5 b. $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$



Fig. 6 a.

Gequollenes Korn von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gel aus einem Schönitkristall in der Umwandlung zu CuO .



Fig. 6 b.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gel aus einem Schönitkristall, bei 40° getrocknet.

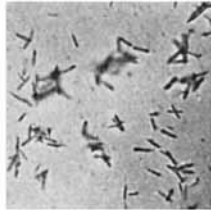
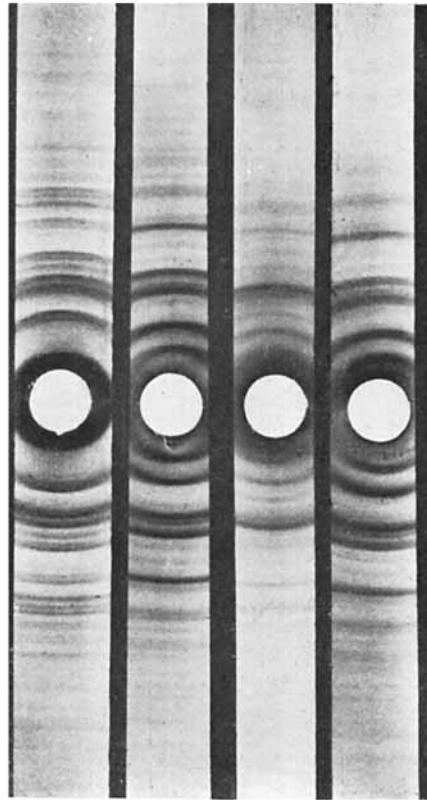


Fig. 6 c.

$[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ aus alkalischer Kupferlösung beim Verdünnen.



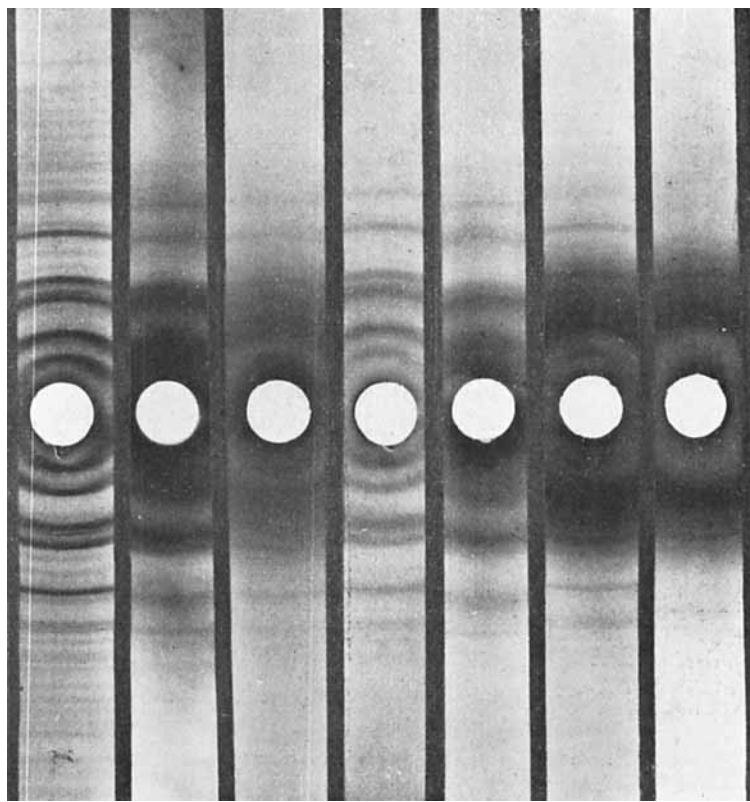
Bas. Kupfernitrat.

$[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{NO}_3$

Bas. Kupfersulfat.

$[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$

Fig. 7.



$[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{NO}_3$

Gefälltes Gel (ausgewaschen; gealtert).

Aus [Schönit]/Natronlauge (nass).

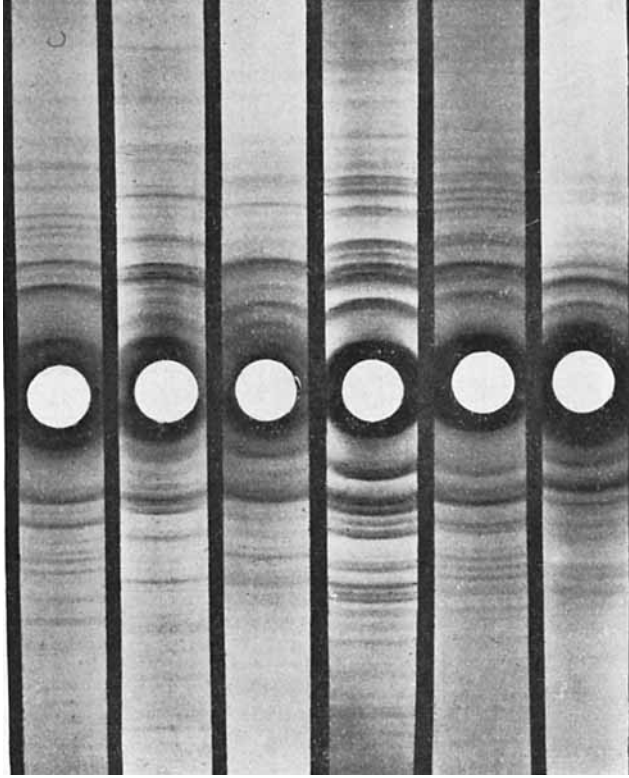
” (getrocknet).

Gefälltes Gel (gefroren).

$[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ -Nadeln aus stark alkalischer Kupferlösung.

Kupferoxyd (koll.); aus gefälltem Gel durch spontane Umwandlung.

Fig. 8. Kupferhydroxyd.



Chlorid.

Bromid.

Sulfat.

Nitrat.

Nitrit.

Carbonat.

Fig. 9. Basische Kupfersalze.

erkennbare, hinsichtlich der Kupferoxyd-Umwandlung stabile Nadeln aus, deren Röntgendiagramm auf einen noch unvollkommenen Gitterverband schliessen lässt (Fig. 6c und Fig. 8).

Insgesamt also ist zweierlei festzustellen: 1. Aus verschiedenen basischen Salzen wird ein $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ mit gleichem, wenn auch vielleicht nur annähernd gleichem Gitter, aber mit verschiedener Ausdehnung und Aggregation der einheitlichen Verbände erhalten, und dies muss als eine Auswirkung der speziellen topochemischen Bedingungen angesehen werden, die mit der Natur des festen Ausgangskörpers gegeben sind. 2. Auf andere Weise, — sowohl im Raum wie topochemisch, — gewonnene Bildungsformen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zeigen im Grade und in der Art der Ordnung Unterschiede unter sich und gegenüber denen aus den basischen Salzen. Die Röntgendiagramme (Fig. 8) lassen diese Verhältnisse deutlich übersehen.

Topochemische Feinwirkungen, wie sie hier zutage treten, legen Beziehungen zum Chemismus nahe. Die Reaktion ist daher im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution des Ausgangskörpers zu betrachten, und hierfür können im vorliegenden Falle folgende Erwägungen dienen:

1. In einer Cu^{++} -Lösung sind die Ionen sicher als Aquokomplexe vorhanden; es ist daher fast natürlich anzunehmen, dass bei der Fällung zuerst ein Aquohydroxyd entsteht. Beobachtet wird die Bildung eines Gels mit zunächst ungeordneten Mizellen, das spontan zwei Umwandlungen durchmachen kann: 1. eine amphotere Wasserabspaltung, die schliesslich zu CuO , 2. eine Alterung, die zu geordnetem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ führt. Diese Vorgänge spielen sich innerhalb der Gel-Mizellen ab, denn es wird hierbei (nach Versuchen von *Sedelinovich*¹⁾) die Form des Umwandlungsproduktes der Bildungsform des Ausgangsstoffes „substituiert“.

2. Nun liegen Kupfer-Aquokomplexe ja auch in festen Salzen von der Art des Vitriol und Schönit vor; bei ihrer topochemischen Umsetzung entsteht daher wohl ebenfalls primär ein Aquohydroxyd, und da hierbei wieder ein Gel erhalten wird, so wird man daran denken können, das Auftreten des Aquokomplexes als die Grundlage der Bildung des Hydroxydgels zu betrachten. Aber in den Mizellen des Gels z. B. aus Schönit ist die Ordnung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gegenüber der spontanen CuO -Bildung wesentlich begünstigt, so dass man einem Körper, wie man ihn nun hat, mit *Wo. Ostwald*²⁾ geradezu ein „Mizellargitter“ zuschreiben und seine Erzeugung als einen charakteristischen topochemischen Effekt ansehen kann.

3. Die basischen Kupfersalze hat schon *Werner*³⁾ in seine umfassenden systematischen Betrachtungen über derartige Verbindungen einbezogen und als „Hexolsalze“ $[\text{3 Cu} \begin{smallmatrix} (\text{OH}) \\ (\text{OH}) \end{smallmatrix} \cdot \text{Cu}] \text{X}_2$ aufge-

¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 30 (1923).

³⁾ B. **40**, 4441 (1907).

²⁾ Koll. Z. **43**, 276 (1927).

fasst, in denen 3 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Molekeln die Rolle von 6 H_2O -Molekeln übernehmen. Es entspricht nun durchaus der üblichen Argumentationsweise der Komplexchemie, zu schliessen, dass von diesen Salzen aus primär ein Hydroxyd $[\text{3 Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}](\text{OH})_2$ entsteht und weiter zu folgern, dass die Entwicklung ausgedehnter, in bezug auf die CuO -Umwandlung stabiler Gitterverbände durch den grösseren $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Komplex chemisch vorbereitet wird. Dies kann sich freilich anscheinend überhaupt nur bei der Durchführung der Reaktion unter bestimmten topochemischen Bedingungen auswirken. Jedenfalls verursachen die Unterschiede in der Art der festen Verbindungen die feineren Abstufungen in der Gestaltung des Reaktionsproduktes, die sich vielleicht nicht nur auf den Grad der Entwicklung der Gitterverbände und die Aggregationsform des von Fall zu Fall erhaltenen $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ beschränken, sondern bei genauerer Untersuchung bereits in dessen Feinbau dokumentieren werden. Für den unterschiedlichen Bau der krystallinen Ausgangskörper aber ist schon die chemische Verschiedenheit der Salze massgebend.

Werner hat auf die krystallographische Analogie der neun von ihm zusammengestellten Vertreter von basischen Kupfersalzen hingewiesen. Die Übereinstimmung bezieht sich hauptsächlich auf das Krystallsystem und die Ausbildungsart; das Röntgendiagramm lässt unmittelbar beträchtliche Verschiedenheiten im Gitter der einzelnen Glieder zutage treten, wenn auch, nach dem Habitus der Krystalle zu urteilen, die meisten dem gleichen Gittertyp angehören werden. Hier ergibt sich nun auch ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den basischen Salzen und denen von der Art des Vitriol und Schönit. *F. Hund*¹⁾ hat auf Grund der Theorie des polarisierbaren Ions bei polaren Verbindungen „Koordinationsgitter“ und „Schichtengitter“ unterschieden, welch letztere er als einen Übergang zu den Molekelgittern nichtpolarer Verbindungen ansieht. Bei ersteren ist jedes Ion regelmässig von Nachbarn umgeben, bei letzteren eine Ebene in regelmässiger Anordnung von Ionen der einen Art (und zwar der weniger polarisierbaren) erfüllt, während sich über und unter dieser Ebene, wieder in regelmässiger Anordnung, die Ionen der stärker polarisierbaren Art befinden. Dies wiederholt sich in mehr oder weniger grossen Abständen, so dass die stärker polarisierbaren Ionen nur einseitig umgeben sind, und hiermit hängt die charakteristische tafelige Entwicklung und Spaltbarkeit der Krystalle zusammen. — Den Aquosalzen entsprechen sicher Koordinationsgitter, den hier betrachteten Hexosalzen nach ihrer Ausbildungsart sehr wahrscheinlich Schichtengitter. Die topochemische Umsetzung spielt sich daher bei jenen im koordinativ gleichmässig ausgebauten Raum ab, während sie bei diesen geschichteten Ebenen folgt.

¹⁾ Z. Physik. 34, 833 (1925).

Von letzterer Art sind die „permutoiden“ Reaktionen *Freundlich's*. Man hat sie vor sich in der Graphitsäurebildung, der Bildung und den Reaktionen des Siloxens nach *Kautsky's* Versuchen¹⁾, der von *H. W. Kohlschütter*²⁾ studierten polymorphen Umwandlung des gelben Quecksilberjodids und der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Bildung aus Hexolnitrat. Häufig lässt bei diesen Umwandlungen die Aufspaltung der Krystalle zu noch dünneren Blättchen deutlich den Reaktionsverlauf erkennen und tritt das Umsetzungsprodukt in der Form des Ausgangskörpers auf; mitunter aber geht die Reaktionsschicht und damit der Körper in die Brüche, wie bei der Rückbildung von $[\text{C}]_{\text{graph.}}$ aus Graphitsäure oder der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Bildung aus Hexolsulfat. Beide Fälle sollten jedoch nicht getrennt, die Formerhaltung also nicht als massgebendes Merkmal einer permutoiden Reaktion betrachtet werden, wie es der Name durch seine Herleitung vom Verhalten der Permutite, jenen zeolithähnlichen Silikaten, in denen ein Basenaustausch ohne Änderung der Form möglich ist, nahelegt. Denn es kann bei topochemischen Reaktionen die äussere Form einer Substanz bestehen bleiben, ohne dass es zweckmässig wäre, den Vorgang als permutoide Reaktion anzusprechen, wie etwa bei der Hydroxydbildung aus Schönit oder den Reaktionen an Gelen, wo eine Bildungsform der anderen „substituiert“ wird. — Für den Ausbau der Systematik topochemischer Reaktionen ist die Abgrenzung des Typus der permutoiden Reaktionen sehr wertvoll; letztere dürfen ersteren aber nicht synonym gesetzt werden, sondern stellen einen Spezialfall von ihnen dar, — den Idealfall, wenn man die Vorgänge nach dem Grade ihrer örtlichen Bindung einteilt. Sein Vorliegen im Einzelnen ist jedesmal zu erweisen. Ich möchte für angemessen halten, ihn dann gegeben zu sehen, wenn eine Reaktion durch die Gitterordnung des sich umwandelnden Stoffes entscheidend gelenkt wird. Die Entscheidung, ob ein Vorgang speziell als permutoide Reaktion oder nur allgemein als topochemisch bezeichnet werden darf, wird allerdings nicht immer leicht zu treffen sein. Die Bildung der Cellulose-ester ist, wie es auch *Meyer* und *Mark*³⁾ ausdrücken, eine typisch topochemische Reaktion, bei der unter Erhaltung der äusseren Form der chemische Inhalt ausgewechselt, eine neue Substanz mit einem neuen Gitter dem ursprünglichen Körper substituiert wird. Ob es sich aber um eine permutoide Reaktion handelt, wird man erst sagen können, wenn zwischen den sonst noch bestehenden Möglichkeiten für den tatsächlichen Verlauf entschieden ist; neuere Untersuchungen von *Hess* machen es zweifelhaft. — Die Entstehung von krystallisiertem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus basischem Nitrat, die als ein Gegenstück zur Trinitratbildung aus Cellulose angesehen werden kann, wird als permutoider Vorgang gelten dürfen, denn der

¹⁾ Z. anorg. Ch. **117**, 209 (1921); **139**, 135 (1924); **147**, 8 (1925) u. a.

²⁾ Kolloidchem. Beih. **24**, 319 (1927).

³⁾ B. **61**, 593 (1928).

Reaktionsgang wird ersichtlich durch die Gitterschichten geleitet und die krystallinen Teilchen des dispersen Mosaikkristalls werden oben-drein durch den Ausgangskristall vollständig orientiert.

IV.

Mit diesen Erörterungen bin ich scheinbar weit abgekommen von der elektrolytischen Metallabscheidung und doch fast ungewollt zu den für sie charakteristischen Merkmalen zurückgekehrt, denn wir hatten diese zu sehen in der Lokalisierung der Reaktion, dem Einfluss des Reaktionsortes auf den chemischen Vorgang und die Gestaltung des Produktes, — kurz gesagt, die chemische Auswirkung krystalliner Kraftfelder. Diese Beziehung läuft unverkennbar auch durch die anderen betrachteten Erscheinungen als eine Folge topochemischer Reaktionsbedingungen.

Topochemische Bedingungen und Wirkungen aber werden auch sonst noch angetroffen, z. B. bei Reaktionen an und in Mizellen kolloider Systeme, deren einige gestreift werden mussten, wie die spontanen Umwandlungen in $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gelen. Auch in solchen Fällen ist ja die Reaktion örtlich gebunden und sind besondere Einflüsse dieser Reaktionsweise verfolgbar. Auf Einzelheiten derselben kann ich hier nicht eingehen. Zu den Problemen aber, die sich im Gebiete der topochemischen Reaktionen ergeben, gehört die Herausarbeitung der charakteristischen Verhältnisse auch für diese Fälle, d. h. einerseits der gemeinsamen Züge, die sie mit der Gesamtheit der örtlich gebundenen Reaktionen verbinden, andererseits der unterscheidenden Merkmale, die sie gegenüber denen in krystallinen Feldern aufweisen. Hier wird auch die Erforschung der Eigentümlichkeiten der „Mizellargitter“ Bedeutung erlangen.

Das wichtigste Problem ist allerdings wohl in der Frage nach dem Mechanismus, der Kinetik und Dynamik topochemischer Reaktionen gegeben.

Die bisherige Bearbeitung ist ja im wesentlichen eine systematische: Eine Mannigfaltigkeit von Erscheinungen soll durch einen Begriff geordnet, scheinbar Verschiedenartiges durch ein gemeinsames Prinzip zusammengefasst werden. Wie sich die theoretische Ausgestaltung vollziehen lassen wird, ist noch schwer zu sagen. Man kann natürlich ins Auge fassen, die topochemischen Vorgänge in die homogenen Phasen zu verlegen, derart, dass sie als über den Dampf oder die Lösung gehend angesehen werden und alles auf Fragen der Ordnungs- und Häufigungsgeschwindigkeit zurückgeführt wird, unbekümmert um die praktisch nicht vorhandene Löslichkeit oder Flüchtigkeit der beteiligten Stoffe. Das entspricht etwa der Art, in der *Nernst* die Erscheinungen des heterogenen Gleichgewichts an die Gesetze des homogenen angeschlossen hat, oder Überlegungen, wie sie *Volmer* im Anschluss an die Theorie der Keimbildung in übersättigten Systemen befolgt. Aber es

fragt sich, ob eine solche Betrachtungsweise den realen Verhältnissen gegenüber zweckmässig ist. Näher liegt und sachgemäss erscheint, den Anschluss an die Lehre von der Krystallstruktur und die Chemie der festen Körper zu suchen.

Die Erfahrung, die zur Aufstellung des Begriffs der topochemischen Reaktionen geführt hat, besteht ja vor allem darin, dass ein örtlich gebundener Reaktionsablauf andere Effekte zeitigt, als ein solcher im Raum. Die Effekte selbst sind chemischer und morphologischer Art. Die ersteren liegen in der Richtung der Bindungsverfestigung, der chemischen Stabilisierung, der Molekelvergrösserung durch Polymerisation, Kondensation usw., die letzteren in der Richtung einer Ordnung und Aggregierung von Teilkörpern, die mit grosser Feinheit und Differenzierung und in nahem Zusammenhang mit dem Chemismus erfolgen. Die topochemische Reaktionsweise legt chemische Bildungsprozesse und stoffgestaltende Vorgänge nahe zusammen. Daher führt ein chemischer Stoffbildungsprozess, wenn er sich topochemisch abspielt, unmittelbarer zu gleichzeitig spezifisch gestaltetem Stoff, als wenn er im Raum verläuft, wo die Stoffformung von der Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit beherrscht wird. So aber arbeitet die Natur. In einer seiner letzten Mitteilungen hat *Staudinger* darauf hingewiesen, dass Faserbildung bei Polymeren präparativ schwer und nur unter besonderen Bedingungen zu erhalten ist. Man kann hierin etwas sehr Typisches sehen: Die Natur erzeugt solche Gebilde topochemisch; wenn man ihr nahekommen will, wird man das topochemische Prinzip noch bewusster als bisher in die präparative Praxis einführen müssen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés.

III. Ozonation des butylènes, des aldéhydes et de l'acétone

par E. Briner et R. Meier.

(2. IV. 29.)

Le but général de cette série de recherches a été indiqué dans un précédent mémoire¹⁾. Nous exposerons ici les résultats que nous avons enregistrés en soumettant à l'ozonation les butylènes. Il existe 3 isomères du butylène:

1^o butylène symétrique ou pseudo-butylène ou butylène 2,3: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$

2^o butylène normal ou butylène 1,2: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$

3^o isobutylène $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$.

¹⁾ E. Briner et P. Schnorf, Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. Helv. 12, 154 (1929).

Harries et ses élèves ont étudié seulement le butylène symétrique¹⁾ en le dissolvant dans du chlorure de méthyle et en le soumettant à l'ozonation à basse température. En opérant ainsi, ils cherchaient surtout à préparer les ozonides. Outre le fait que, dans ces recherches, les rendements d'utilisation de l'ozone n'ont pas été pris en considération, il faut remarquer que ces conditions de travail ne peuvent pas donner des résultats d'une portée pratique.

Nous avons suivi ce même procédé d'ozonation pour préparer non seulement l'ozonide du butylène symétrique, mais aussi les ozonides des deux autres butylènes, en vue d'étudier comparativement les caractéristiques de leur hydrolyse. Nous avons encore pratiqué l'ozonation des butylènes plus ou moins dilués en système gazeux, additionnés ou non de vapeur d'eau, à l'aide du mode opératoire et de l'appareil décrits précédemment. Ainsi qu'on l'a fait observer, ce procédé d'ozonation supprime tout danger et conduit à la connaissance des rendements d'utilisation de l'ozone dans la transformation des hydrocarbures en des corps tels que les aldéhydes et les acides (avec en plus l'acétone dans le cas des butylènes), qui constituent les produits stables résultant finalement de l'ozonation. L'obtention de ces produits à partir des butylènes présente en outre un certain intérêt du fait que ces hydrocarbures se trouvent dans les gaz de cracking²⁾. Tenant compte de ce dernier point, nous avons effectué aussi quelques essais d'ozonation d'un mélange de butylènes, tel qu'il peut être préparé par le cracking des pétroles.

En plus des indications concernant l'ozonation des butylènes, on trouvera encore dans ce mémoire des indications nouvelles sur l'ozonation du propylène en solution et à basse température, que nous avons été amenés à reprendre pour compléter les données connues.

En outre, comme les aldéhydes ou l'acétone prennent naissance dans l'ozonation des butylènes, nous avons dû étudier aussi l'ozonation de ces derniers corps pour nous rendre compte des transformations qu'ils subissent après leur production et au contact de l'ozone.

Mode opératoire.

Pour la mise en œuvre de l'ozonation, nous avons opéré selon la pratique décrite dans le mémoire précédent³⁾. Pour l'ozonation en solution et à basse température (selon le procédé utilisé par *Harries*), les hydrocarbures ont été dissous généralement dans du chlorure de

¹⁾ Les données sur ce sujet sont exposées d'une façon détaillée dans la thèse d'un des élèves de *Harries*, *Evers*, A. 390, 238 (1912).

²⁾ Voir à ce sujet le brevet français 614'023, 1920.

³⁾ Pour plus de détails sur le sujet spécial traité dans ce mémoire, consulter la thèse de *R. Meier*, Genève 1929; ainsi que cela a été fait dans le premier mémoire, nous renvoyons aussi à la thèse de *P. Schnorf* (Genève 1928), où l'on trouvera des indications plus complètes sur le sujet général de l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés.

méthyle; la solution, maintenue à -80° dans un mélange de neige carbonique-alcool, est traversée par un courant d'oxygène ozoné. Les ozonides, après évaporation du dissolvant, ont été soumis à l'hydrolyse pour étudier le mécanisme de leur transformation.

Pour l'ozonation des hydrocarbures en système gazeux, à l'état plus ou moins dilué et en présence ou non de vapeur d'eau, nous avons utilisé l'appareil figuré et décrit dans le premier mémoire. Cet appareil permet de mettre en présence dans la chambre d'ozonation (tube laboratoire) l'hydrocarbure, l'oxygène ozoné et la vapeur d'eau en des proportions bien déterminées. La circulation du mélange gazeux s'accomplit à des débits parfaitement réglés et mesurés. Les produits d'ozonation sont recueillis dans une série de condenseurs, d'où on les extrait pour leur analyse.

Méthodes analytiques.

Nous exposons ici d'une façon résumée ces méthodes en ce qu'elles ont de nouveau. Cet exposé nous a paru nécessaire, car sans les méthodes de dosage que nous avons élaborées nous n'aurions pu résoudre le problème principal posé, qui comportait en premier lieu la détermination du rendement d'utilisation de l'ozone et des hydrocarbures lors de l'ozonation et, en second lieu, la connaissance du mécanisme de transformation des produits d'ozonation. Pour les méthodes analytiques déjà mises en œuvre et décrites dans les recherches précédentes, nous nous bornerons à un simple renvoi.

L'ozonation des 3 butylènes, qu'elle soit conduite en solution à basse température ou en système gazeux à la température ordinaire ou au-dessus, donnera des produits qui, traités par l'eau, fourniront, comme nous l'avons dit, des systèmes renfermant des acides, des aldéhydes et de l'acétone. Dans la plupart des cas, l'aldéhyde formique se trouve présent à côté des autres aldéhydes (aldéhydes acétique et propionique). De même l'acide formique est en présence des autres acides. En outre, le peroxyde d'hydrogène apparaît toujours en certaine proportion.

Le problème consistait donc essentiellement à trouver des méthodes convenables pour le dosage

- de l'acide formique à côté des autres acides¹⁾,
- de l'aldéhyde formique à côté des autres aldéhydes,
- de l'acétone à côté des aldéhydes et des acides.

Les quantités finales de ces corps, c'est-à-dire les quantités trouvées après l'hydrolyse complète, serviront à calculer les rendements d'utilisation de l'ozone et des hydrocarbures. De plus, les quantités aux différentes époques nous renseigneront sur la nature et l'allure de l'évo-

¹⁾ Nous n'avons pas cherché à déterminer les proportions respectives des acides acétique et propionique; la connaissance de ces proportions ne présentait d'ailleurs pas d'intérêt spécial.

lution des systèmes résultant de l'ozonation. Une autre donnée très instructive à ce sujet est l'oxygène actif. Celui-ci, qui provient surtout des ozonides ou des peroxydes, sera en proportion maximum au début, tandis que, après la transformation par l'eau, il aura complètement disparu; ainsi le taux d'oxygène actif caractérisera le degré de transformation.

Analyse qualitative.

L'acide formique chauffé en présence de chlorure mercurique donne un précipité de calomel (réaction de *Greefe*).

Aldéhyde formique. Une solution de soude caustique à 50% avec 5% de résorcine est chauffée avec la solution d'aldéhyde; une coloration rouge caractérise l'aldéhyde formique et pas les autres aldéhydes (réaction de *Lebbin* et *Nierenstein*)¹.

Les aldéhydes acétique et propionique réagissent avec le nitroprussiate de sodium, en donnant une coloration rouge ou brune. L'aldéhyde acétique, traité par l'iode, donne la réaction de l'iodoforme, ce qui le différencie de l'aldéhyde propionique qui ne la donne pas. Pour ce dernier, il existe une réaction spécifique signalée par *Emil Fischer*. On chauffe la phénylhydrazone de l'aldéhyde propionique avec du chlorure de zinc à 180°, il se forme du scatol.

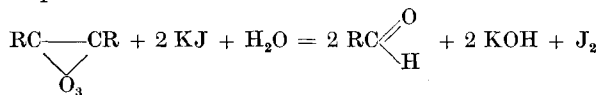
L'acétone, après oxydation des aldéhydes par l'oxyde d'argent, donne aussi, traitée par l'iode, la réaction de l'iodoforme. Le peroxyde d'hydrogène est caractérisé par sa réaction colorimétrique (coloration jaune) avec le sulfate de titane.

*Analyse quantitative*²).

L'acide primaire ou acide libre. On traite une quantité déterminée de la solution d'ozonide avec de la soude caustique 0,1-normale en se servant du tournesol comme indicateur; par suite de l'évolution des systèmes, on trouvera naturellement un résultat différent d'un jour à l'autre dans le sens d'une augmentation des proportions d'acide.

L'aldéhyde libre. Par suite de la transformation des ozonides en présence de l'eau, on est toujours en présence d'une certaine quantité d'aldéhyde libre. L'expérience a prouvé que les ozonides non décomposés et surtout les peroxydes (principalement le peroxyde des aldéhydes acétique et propionique) réagissent avec le bisulfite, ce qui empêche de doser l'aldéhydité libre par ce corps. Nous avons élaboré la méthode ci-dessous pour le dosage de l'aldéhyde libre:

On ajoute à une solution du système, renfermant les ozonides ou les peroxydes, de l'iodeure de potassium. Ces ozonides ou peroxydes fournissent de l'aldéhyde en dégagant l'iode d'après l'équation ci-dessous:



L'iode titré par du thiosulfate mesure la quantité de l'aldéhyde formé, c'est-à-dire de l'aldéhyde existant sous forme combinée (dans les ozonides ou les peroxydes). Par précaution pour le titrage, il convient d'ajouter une quantité suffisante d'acide pour éviter une réaction alcaline. Si on dose ensuite l'aldéhydité totale par la méthode habituelle au bisulfite, il suffira de retrancher l'aldéhyde combiné pour avoir l'aldéhyde libre.

Acidité et aldéhydité totales. Nous entendons sous ce nom la somme de l'acide et de l'aldéhyde, qui résultent de l'hydrolyse complète. Pour réaliser celle-ci, nous avons chauffé dans un flacon bien fermé, au bain-marie bouillant, le produit d'ozonation en présence d'eau jusqu'à décomposition totale. Dans les premiers essais, nous avons traité

¹) *Rosenthaler*: Nachweis der organischen Verbindungen, p. 119.

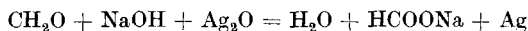
²) On trouvera dans la thèse de *R. Meier* des indications plus détaillées, ainsi qu'un exemple de calcul d'analyses.

les produits de cette manière pendant une ou deux heures seulement. Nous nous sommes rendu compte ensuite que la disparition totale de l'oxygène actif exigeait au moins 6 ou 7 heures.

Dans la solution on dose ensuite l'acide, comme il a été indiqué pour l'acide libre et l'aldéhyde, par une solution titrée de bisulfite.

Acide formique en présence des autres acides. Pour ce dosage, on s'est servi de la méthode de Greefe¹⁾, combinée avec le dosage titrimétrique proposé par Oberhauser et Heusinger²⁾. Cette méthode a été décrite dans le mémoire précédent; nous y renvoyons le lecteur³⁾.

Aldéhyde formique à côté des autres aldéhydes. Après divers essais préliminaires basés sur des réactions avec l'eau oxygénée ou avec l'ammoniaque, nous avons eu recours à une méthode déjà utilisée par Vanino⁴⁾. Elle est fondée sur l'emploi de l'oxyde d'argent alcalin, selon l'équation ci-dessous:



Nous avons été amenés à utiliser cette méthode de la façon suivante: On ajoute à une solution d'aldéhyde formique un excès de nitrate d'argent et ensuite, goutte par goutte, de la soude caustique normale jusqu'au point alcalin; l'aldéhyde formique est instantanément transformé en acide, ce qui se manifeste par la formation d'argent et par le dégagement d'hydrogène. La réaction est complète. L'aldéhyde acétique subit la même réaction, mais beaucoup plus lentement, ainsi que nous l'a montré un essai à blanc effectué avec cet aldéhyde et dans lequel nous n'avons pu constater la production d'acide formique. Des dosages d'essai ont donné des résultats tout à fait acceptables.

Après l'oxydation, il suffit de filtrer, de chauffer pour éliminer les aldéhydes non transformés et, enfin, d'ajouter du chlorure de mercure et un peu d'acétate de sodium. On chauffe ensuite pendant 3 heures dans le bain-marie bouillant, ce qui assure la précipitation complète du calomel.

Le dosage de l'aldéhydité totale s'effectue, comme nous l'avons déjà dit, au moyen du bisulfite. Pour que cette méthode soit suffisamment exacte, il faut éviter la présence de certains sels (notamment l'acétate de sodium), parce que dans ce cas, la vitesse d'oxydation du bisulfite par l'air est relativement grande.

Dosage de l'acétone. La méthode la plus exacte et aussi la plus pratique est celle de Messinger⁵⁾. Elle est basée sur la réaction suivante:



L'acétone se combine aussi avec le bisulfite, mais la réaction est beaucoup plus lente qu'avec les aldéhydes. Zoller⁶⁾ dit à ce sujet que la fin de la réaction n'est pas atteinte avant 30 heures. Nous avons fait plusieurs essais qui nous ont montré que, après 5 heures déjà, la combinaison était à peu près aussi avancée qu'après 30 heures; mais la réaction n'est jamais tout à fait complète. La cause doit être cherchée dans une dissociation⁷⁾ assez appréciable de la combinaison bisulfitique de l'acétone. Si nous comparons les constantes de dissociation de cette combinaison bisulfitique avec celles des aldéhydes formique et acétique, nous constatons que la première est de beaucoup supérieure (environ 150 fois) aux autres. C'est ce que montrent les chiffres ci-dessous:

¹⁾ C. 1909, II, 1945; C. 1911, I, 1529.

²⁾ Z. anorg. Chem., 160, 370 (1927); 139, 40 (1924).

³⁾ E. Briner et P. Schnorf, loc. cit. p. 158 et 159; pour plus de détails, voir thèse P. Schnorf.

⁴⁾ Z. anal. Ch., 40, 720 (1901).

⁶⁾ B. 39, 1306 (1906).

⁵⁾ B. 21, 1366 (1888).

⁷⁾ Kerp, C. 1904, II. 58.

Constantes de dissociation

Combinaison bisulfite de l'aldéhyde formique	$0,12 \times 10^{-6}$
„ „ „ l'aldéhyde acétique	$2,26 \times 10^{-6}$
„ „ „ l'acétone	$4,3 \times 10^{-3}$

On calcule que dans une solution 0,1-n. le cinquième de la molécule est dissocié. Mais avec un grand excès de bisulfite, la dissociation est minime.

Dosage de l'acétone à côté des aldéhydes. Nous avons vu que les aldéhydes s'oxydent facilement par l'oxyde d'argent en solution alcaline et ammoniacale; l'acétone n'étant pas affectée pourra être dosée ensuite avec l'iode.

Nous avons fait à ce sujet l'observation suivante: la combinaison bisulfite de l'acétone étant sensiblement dissociée, en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique concentré (concentration en acide environ 10%) la combinaison bisulfite se dissocie plus vite; après $\frac{1}{4}$ d'heure la décomposition est presque complète si le bisulfite mis en liberté est constamment enlevé par l'iode. Après $\frac{1}{2}$ heure, il ne se dégage plus de bisulfite et la coloration bleue de l'amidon en présence de l'iode subsiste. Cette propriété de l'acétone nous a donné le principe d'une nouvelle méthode de dosage de l'acétone à côté des aldéhydes, méthode très pratique qui nous a rendu de grands services.

Si l'on se trouve en présence d'un système renfermant des aldéhydes en présence d'acétone, on ajoutera un excès de bisulfite au système. On dose après $\frac{1}{2}$ heure avec de l'iode, et on ajoute 5 à 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le bisulfite mis en liberté est constamment éliminé, comme nous l'avons indiqué plus haut, avec de l'iode, jusqu'au moment où la coloration bleue de l'amidon en présence d'iode persiste pendant une dizaine de minutes. La combinaison bisulfite des aldéhydes restant intacte, l'iode consommé dans l'opération est retranché du bisulfite ajouté. Le résultat correspond aux aldéhydes.

Pour obtenir la somme des aldéhydes et de l'acétone, on ajoutera un excès de 3 ou 4 fois la quantité de bisulfite nécessaire et on dose à nouveau après 5 heures, et cela rapidement, l'excès de bisulfite. On trouve ainsi la somme des aldéhydes et de l'acétone. On acidifie ensuite avec de l'acide chlorhydrique concentré et l'on titre ainsi que nous l'avons indiqué plus haut avec de l'iode, lequel réagit avec le bisulfite mis progressivement en liberté par la dissociation de la combinaison bisulfite de l'acétone. On détermine ainsi l'acétone et en déduisant du bisulfite total le bisulfite correspondant à l'acétone, on obtient les aldéhydes.

Dosage de l'oxygène actif. Nous nous sommes servi de la méthode ordinaire de *Kinzett*¹⁾ telle qu'elle est décrite par cet auteur pour la détermination du peroxyde d'hydrogène. La solution des produits d'ozonation a été acidifiée avec de l'acide sulfurique et additionnée d'iodure de potassium solide. Comme il n'y avait presque pas de peroxyde d'hydrogène libre, mais seulement des peroxydes d'aldéhyde ou des ozonides non décomposés, la mise en liberté de l'iode s'effectuait beaucoup plus lentement. Le mélange est abandonné à lui-même au moins pendant une à deux heures avant le titrage de l'iode. Il est nécessaire d'augmenter la quantité d'acide, car, en solution à peu près neutre ou en présence d'une faible acidité organique, on ne trouve plus ainsi tout l'oxygène actif¹⁾.

Peroxyde d'hydrogène. Comme il s'agit de déterminer de petites quantités de peroxyde d'hydrogène, nous avons utilisé la méthode colorimétrique au sulfate de titane.

Dosage de l'ozone. Nous l'avons dosé en faisant passer un courant régulier d'oxygène ozoné pendant un temps déterminé au travers d'une solution d'iodure de potassium qui, ensuite, est acidifiée et titrée avec du thiosulfate 0,1-n.

Pour un dosage exact, il y a lieu de tenir compte des indications fournies par *A. Julliard* et *S. Silberschatz*²⁾. On observe souvent pendant la réaction de l'ozone sur

¹⁾ Dans les recherches précédentes (voir notamment thèse de *P. Schnorf*) il a été trouvé que la réaction s'effectuait dans les meilleures conditions en présence d'une concentration de 15% d'acide sulfurique.

²⁾ Bull. Soc. Chim. Belg. **37**, 205 (1928).

l'iodure de potassium la formation de brouillard d'anhydride iodique occasionnant des pertes sensibles que les auteurs sus-mentionnés ont cherché à éliminer. Ils ont constaté que l'on parvient à ce but en ajoutant un corps tampon maintenant la concentration des ions hydrogènes constante, tandis que la concentration des ions hydroxyles reste petite. Comme tampon, ces auteurs ont proposé une solution de composition suivante: dans un litre, 11,6 gr. d'acide borique + 1,15 gr. de borax à côté de 2 ou 3 molécule-grammes d'iodure de potassium. On peut se servir aussi de phosphate et il suffit même d'ajouter 0,2 molécule-gramme d'acide borique par litre.

Production des butylènes.

L'obtention du butylène normal et du butylène symétrique est fondée sur des méthodes de déshydratation des alcools butyliques, soit par voie sèche à l'aide de catalyseurs, soit par voie humide par traitement avec des acides ou avec du pentoxyde de phosphore.

Partant d'un même alcool et opérant par la méthode de déshydratation catalytique par voie sèche, on obtient un mélange des deux butylènes en proportions différentes suivant le catalyseur employé. C'est ainsi qu'en déshydratant sur le sulfate d'aluminium, le mélange renferme surtout du butylène symétrique, tandis que, en présence de phosphate d'aluminium, il se produit principalement du butylène normal¹⁾.

Préparation du butylène symétrique. Un tube en porcelaine est rempli de sulfate d'aluminium séché. Le tube est porté dans un four électrique à résistance à une température de 400° environ. Il est traversé par de l'alcool butylique que l'on introduit goutte à goutte par une de ses extrémités. Le butylène dégagé est lavé par passage dans l'eau, puis condensé à la température du mélange glace-sel, qui donne un froid suffisant puisque le point d'ébullition du butylène symétrique est +1°.

Le produit obtenu par cette méthode n'est pas pur; il renferme des quantités notables de butylène normal. Effectivement en bromant le butylène ainsi préparé, on a constaté que la plus grande partie du di-bromebutane passait à la distillation entre 158° et 163°; il reste un résidu qui distille de 163—165°. Ces dernières températures correspondent au point d'ébullition du di-bromebutane 1,2, le point d'ébullition du di-bromebutane 2,3 étant 157—159°.

Vu la faible différence des points d'ébullition des bromures, il n'est pas possible de les séparer par distillation, à moins de disposer d'un appareil à colonnes à grand pouvoir séparateur.

Un certain nombre d'ozonations ont été effectuées avec ce mélange. Désirant ensuite opérer sur un butylène symétrique beaucoup plus pur, nous avons eu recours à la méthode utilisée par *Harries*. Nous sommes partis de l'alcool butylique secondaire, que nous avons déshydraté avec du pentoxyde de phosphore. Selon *Harries*²⁾, on obtiendrait ainsi du butylène 2,3 pur. Effectivement, le di-bromebutane du butylène ainsi préparé a passé à la distillation à 157—158°.

Préparation du butylène normal. Le tube à catalyse a été rempli avec du phosphate d'aluminium, le mode opératoire étant le même que pour la préparation catalytique du butylène symétrique. Le point d'ébullition du butylène normal est -5°; on peut donc le condenser au moyen du mélange glace-sel. La bromuration du produit a donné un liquide qui a passé à la distillation dans les conditions ci-dessous:

¹⁾ Voir sur ce sujet les intéressantes recherches effectuées sous la direction de M. le prof. *M. de Montmollin*, par *Ch. Urech* dans les laboratoires de l'Université de Neuchâtel (*Ch. Urech*, thèse Neuchâtel, 1927).

²⁾ A. 383, 180 (1911).

157—159°	2 à 3 cm ³
159—162°	5 cm ³
162—163°	17 cm ³
163—165°	23 cm ³

On en déduit une teneur de 80 à 90% de butylène normal. D'après *Urech*, la proportion du butylène normal dans le système ainsi obtenu serait de 87%.

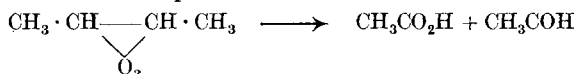
Préparation de l'isobutylène. La production de ce corps peut s'effectuer aussi par catalyse de déshydratation de l'alcool isobutylique au moyen de l'oxyde d'aluminium, à la température de 500°¹⁾ dans un tube de cuivre ou de verre.

Nous avons préféré opérer d'après une méthode non catalytique, celle proposée par *Markownikow*²⁾, qui consiste en principe à transformer l'alcool isobutylique en iodure d'isobutyle, lequel est traité ensuite par la potasse caustique en solution alcoolique ce qui donne l'isobutylène. L'isobutylène a un point d'ébullition de -6° et à la différence des deux autres butylènes il est totalement absorbable par l'acide sulfurique à 65%³⁾. Comme le produit que nous avons obtenu était entièrement absorbable par cet acide, nous en avons conclu qu'il était assez pur et nous avons jugé inutile de préparer le di-bromebutane correspondant.

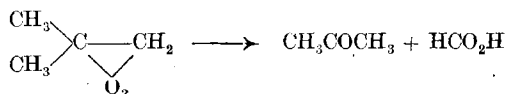
OZONATION DES BUTYLÈNES A BASSE TEMPÉRATURE ET EN SOLUTION.

Cette méthode a été pratiquée dans le laboratoire de *Harries*⁴⁾ sur le butylène 2,3, en vue de la production et de l'étude de l'ozonide de cet hydrocarbure. Nous l'avons reprise pour une étude plus complète de cet ozonide et nous l'avons étendue à la préparation des ozonides des deux autres butylènes.

On opère à la température de -80°, en se servant d'un dissolvant non congelable à cette température, chlorure d'éthyle ou chlorure de méthyle. L'ozonide du butylène 2,3 préparé par cette méthode a été soumis par *Harries* et ses collaborateurs à l'hydrolyse en agitant pendant quelques jours avec de l'eau froide. Les seuls produits de décomposition signalés sont l'aldéhyde et l'acide acétique. L'ozonide du butylène 2,3 se décomposerait alors suivant :



Selon des processus semblables les ozonides des deux autres butylènes devraient donner l'ozonide du butylène 1,2, les aldéhydes formique ou propionique avec les acides propionique ou formique et l'ozonide de l'isobutylène, de l'acétone et de l'acide formique, d'après :



Ainsi, si d'autres réactions n'intervenaient pas, les proportions des groupes formiques trouvées par transformation d'un mélange des

¹⁾ *Ipatjew*, B. **36**, 1997 (1903).

²⁾ B. **2**, 660 (1869).

³⁾ Voir sur ce sujet le mémoire récent de *Michael Brunel*, Am. Soc. **41**, 135 (1928).

⁴⁾ *Harries*, Untersuchungen über das Ozon, p. 335.

ozonides des butylènes 1,2 et 2,3 mesureraient la teneur du butylène ozoné en isomère 1,2. Mais on verra que les phénomènes ne sont pas si simples, par suite de l'intervention d'autres réactions, surtout dans l'hydrolyse et selon des processus analogues à ceux qui ont été décrits pour l'ozonation de l'éthylène et du propylène; il faut prendre principalement en considération la formation de peroxyde. Ces réactions secondaires sont mises en évidence tout particulièrement par le dégagement gazeux qui s'effectue rapidement lorsque les ozonides sont traités par l'eau chaude. Lors du traitement par l'eau froide, ce dégagement se produit extrêmement lentement, c'est pourquoi il a échappé à *Harries*. Nous verrons plus loin que la nature du gaz dégagé change complètement suivant l'ozonide qui est soumis à l'hydrolyse.

Ozonation du butylène 2,3.

Nous avons effectué cette ozonation d'abord sur un butylène 2,3 renfermant un peu de butylène 1,2, produit préparé par catalyse de déshydratation par voie sèche, puis sur divers échantillons de butylène 2,3 pur préparé à partir de l'alcool butylique secondaire par la méthode utilisée par *Harries*.

Comme dissolvant, nous nous sommes servis d'abord de chlorure d'éthyle, ensuite de chlorure de méthyle. Ce dernier, du fait de son point d'ébullition plus bas s'évapore plus facilement et risque moins de rester incorporé en certaine proportion au produit d'ozonation.

Pour l'ozonation, quelques litres de butylène très bien séché ont été condensés dans environ 100 cm³ de chlorure de méthyle. Avant de traverser la solution, l'ozone a été refroidi par passage dans un tube maintenu à -80° en vue d'une dessiccation plus complète.

La fin de la réaction s'est manifestée par l'apparition de la couleur bleue, caractéristique de l'ozone. Après évaporation du dissolvant, il est resté une huile présentant l'odeur caractéristique des ozonides, qui ressemble à celle des hypochlorites. Une petite goutte du produit a explosé violemment sous le mouton de choc tombant de 10 cm. L'explosion s'est produite aussi par chauffage du produit dans une éprouvette. Le produit est soluble dans l'éther; il l'est également un peu dans l'eau, avec laquelle il donne lieu à un trouble. Un échantillon de butylène préparé à partir de l'alcool butylique secondaire bien rectifié a donné une densité $D_{21^{\circ}} = 1,081$ et un indice de réfraction à la même température $n_D = 1,4120$. La réfraction moléculaire $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D}$ correspondant à ce chiffre est de 24,34, alors que la réfraction moléculaire calculée pour l'ozonide normal est 23,46.

Dans leurs recherches, *Harries* et ses collaborateurs sont arrivés à la conclusion que l'ozonide ainsi préparé représente un mélange de corps monomères et dimères. Ils ont soumis leurs produits à la distillation fractionnée, dont la première fraction, très volatile, a donné une densité de 1,02 à 1,03 avec un indice $n_D = 1,3859$. Ils attribuent ces caractéristiques à l'ozonide monomère. Le résidu de la distillation formait une substance sirupeuse, non volatile et difficilement soluble dans l'eau. *Harries* lui a attribué la constitution d'un dimère. Dans ce mémoire, il est question aussi de corps ayant un contenu d'oxygène plus grand; *Harries* considère qu'ils appartiennent à une classe de

corps qu'il a désignés du nom d'oxozonides, en supposant qu'ils se forment à partir de l'„oxozone“, O_4^1).

En calculant la réfraction moléculaire pour l'oxozonide hypothétique on trouve 25,8. La réfraction moléculaire caractérisant le produit que nous avons préparé se place donc entre les deux.

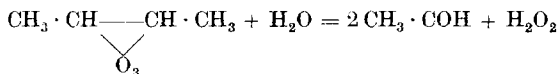
Mais ces anomalies sont dues, en partie tout au moins, à des réactions secondaires. Une des manifestations de ces réactions secondaires est le dégagement de petites quantités d'anhydride carbonique durant l'ozonation. Il indique qu'une combustion s'est accomplie sur une faible portion du butylène. En même temps, il a dû se former un peu d'eau, et cette eau, incorporée au système, provoque une hydrolyse partielle de l'ozonide avec production des corps qui seront signalés plus loin dans le paragraphe traitant spécialement de l'hydrolyse. Cette combustion interne avec les conséquences qu'elle comporte a déjà été signalée dans les mémoires précédents relatifs à l'ozonation de l'éthylène.

Propriétés chimiques et hydrolyse. Le produit de l'ozonation mis en présence d'eau renferme très peu de peroxyde d'hydrogène (réaction du sulfate de titane très faible). L'addition d'iodure de potassium a donné un très fort précipité d'iode (oxygène actif), la solution de bisulfite est oxydée. La solution présentait une faible réaction acide.

La décomposition en présence de l'eau en flacon fermé à la température du bain-marie bouillant a donné les résultats suivants: pour 0,44 gr. de produit dissous dans 100 cm³, on a obtenu comme acidité totale 42,5 cm³ 0,1-n., sur laquelle l'acidité formique est représentée par 5,25 cm³ 0,1-n.; pour l'aldéhydité totale mesurée en cm³ 0,1-n., nous avons trouvé 29,5, sur lesquels 2,25 cm³ 0,1-n. représentent l'aldéhydité formique.

Si l'ozonide s'était dédoublé selon le processus indiqué plus haut, nous aurions dû nous trouver en présence d'autant de groupes aldéhydiques que de groupes acides (acidité totale = aldéhydité totale). Or, nous constatons par contre qu'il y a un assez grand excès d'acidité.

Nous pourrions aussi envisager une hydrolyse de l'ozonide donnant 2 groupes aldéhydiques et une molécule de peroxyde d'hydrogène, selon:



La présence de très peu d'eau oxygénée montre que, en tous cas, cette réaction, si elle intervient, est suivie d'autres réactions secondaires faisant disparaître l'eau oxygénée²). De toute façon, en tenant compte seulement de ces deux processus, le bilan de l'ozonation s'établirait

¹) Des recherches récentes ont fourni des résultats qui ne semblent pas confirmer l'existence de cet oxozone (*E. H. Riesenfeld et G. M. Schwab*, B. 55, 2088 (1922)). Cependant, ainsi que *Staudinger*, B. 58, 1088 (1925), l'a montré, il peut se former des corps plus oxygénés que les ozonides par addition d'un oxygène à l'ozonide normal. Sans préjuger du mécanisme de leur origine, on peut conserver à ces corps le nom d'oxozonides.

²) Entre autres la formation même des peroxydes d'aldéhydes par la réaction de *Wieland et Winger*. Cette réaction pourrait donc concourir à la production des peroxydes d'aldéhyde, comme la transposition, envisagée dans le mémoire I, des systèmes ozonide + eau.

sur la base de $\frac{1}{2}$ molécule d'ozonide par groupe d'aldéhyde ou d'acide. Autrement dit, la quantité d'ozonide serait donnée par le double de l'acidité totale et de l'aldéhydité totale réunies. Ce calcul conduirait pour les échantillons examinés à une quantité d'ozonide représentant le 80—85% du poids trouvé pour le produit d'ozonation. Cette valeur inférieure s'explique d'abord par la présence d'un peu d'eau qui résulte, comme nous l'avons dit, d'une combustion interne accompagnée en même temps d'un dégagement d'anhydride carbonique; cette eau contribue naturellement déjà à hydrolyser le produit. Puis, en réalité, la teneur en ozonide est supérieure à la valeur trouvée plus haut par suite d'une réaction secondaire dont il sera question plus loin et qui consiste en une hydrolyse de l'ozonide, libérant une partie du carbone sous forme de méthane.

Etude spéciale de l'hydrolyse. Cette étude a été faite sur divers échantillons en analysant les produits formés, en mesurant et analysant les gaz formés. A cet effet, le produit additionné de plus ou moins d'eau est placé dans une petite ampoule reliée à une burette destinée à la mesure et à l'analyse ultérieure des gaz dégagés.

A titre d'exemple, nous donnons ci-après les résultats obtenus dans l'hydrolyse d'un échantillon d'ozonide résultant de l'ozonation d'un butylène 2,3 pur.

0,5 gr. traité par 2 cm³ d'eau à 70—75°; le dégagement gazeux s'est effectué à raison de 2 cm³ par heure au début, et a fourni un total de 25 cm³. Dans l'essai effectué sur un autre échantillon, nous avons trouvé seulement 8 cm³. On a dosé dans le gaz 4 cm³ d'anhydride carbonique, 1,5 d'oxyde de carbone et 1,5 d'oxygène. Après addition d'oxygène et explosion, puis passage par la soude caustique, il est resté 12 cm³ dont 1 cm³ d'oxygène. Contraction de volume après l'explosion 13 cm³.

Ces résultats nous ont conduit à prendre en considération la présence du méthane.

Le méthane consomme pour sa combustion le double de son volume d'oxygène. Dans ces conditions, le volume disparu après l'explosion aurait été composé d'environ 11,5 cm³ de méthane et 1,5 cm³ d'hydrogène. En fait, après passage par la soude caustique, le volume a diminué de 10 cm³, ce qui correspond à 10 cm³ d'anhydride carbonique, soit à 10 cm³ de méthane. Il faut citer ici qu'une petite partie de l'anhydride carbonique était déjà absorbée par l'eau entrée dans la pipette à explosion.

Pour plus de certitude quant à la formation du méthane, nous avons, dans un autre essai, adjoint à la burette un tube immergé dans l'air liquide. La plus grande partie du gaz s'est alors liquéfiée; il n'en est resté qu'une petite portion dans la burette et il a été reconnu que cette portion ne contenait plus d'hydrocarbure. La partie liquéfiée a été évaporée et introduite de nouveau dans la pipette à explosion. Les résultats de la combustion ont prouvé qu'elle était constituée par du méthane pur, car le gaz a consommé juste le double de son volume d'oxygène.

Ces essais ont donc montré que l'ozonide du butylène 2,3 se décompose en donnant une petite quantité d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone à côté d'une grande quantité de méthane.

Nous avons analysé ensuite le liquide se trouvant dans l'ampoule après dégagement du gaz. Son acidité s'élevait à 54 cm³ 0,1-n., dont 11,4 d'acide formique. Les groupes aldéhydiques représentent 25,2 cm³ 0,1-n.; l'aldéhyde formique n'a été trouvé qu'à l'état de traces.

Ainsi nous constatons de nouveau un grand excès d'acide, dont une partie importante est de l'acide formique. Or, d'après les deux modes de dédoublement envisagés plus haut, nous ne devrions pas trouver de groupes formiques et pas non plus d'excès d'acide. Puisque en même temps il se produit du méthane, il est nécessaire d'établir un rapport entre ces données. Nous notons ici que le chauffage en présence de beaucoup d'eau, effectué à 100° sur un autre échantillon, a dégagé moins de gaz et produit moins d'acide formique que le chauffage à 70—80° tel qu'il a été opéré pour l'exemple pris en considération. C'est là encore une preuve qu'il existe bien une relation entre l'acide formique et le gaz dégagé.

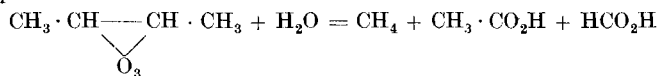
Une autre preuve de caractère négatif est la suivante: *Harries* et ses collaborateurs n'ont pas trouvé d'acide formique dans les produits d'ozonation, pas plus qu'ils n'ont constaté de dégagement de méthane. Cette différence provient de ce que ces auteurs ont opéré la décomposition à froid.

Dans un autre essai, nous avons ajouté de l'eau froide à ½ gr. d'ozonide et titré à différentes époques l'acide formé. La décomposition s'est poursuivie très lentement. L'analyse a montré alors que l'ozonide s'est décomposé en donnant un très petit excès d'acide. Nous avons reconnu de plus qu'à froid il se produisait aussi un dégagement de gaz, mais celui-ci est très faible et pourrait passer inaperçu.

Selon le dédoublement normal, l'ozonide ne devrait donner que des groupes acétiques. C'est d'ailleurs ce qu'*Harries* dit avoir observé. Par distillation cet auteur a séparé l'aldéhyde produit, dont il a préparé la nitro-phénylhydrazone, laquelle, après cristallisation, présentait un point de fusion de 125°; ce point de fusion correspond à la nitro-phénylhydrazone de l'aldéhyde acétique.

Sur d'autres produits nous avons répété l'essai d'*Harries* et préparé la nitro-phénylhydrazone fondant à la même température. Nous n'avons pas constaté d'aldéhyde formique, mais de nouveau nous avons trouvé de l'acide formique. Ainsi il est très probable que l'acide formique résulte, dans l'hydrolyse à froid, de la même réaction secondaire aboutissant à la formation du méthane.

La relation entre la production du méthane et de l'acide formique étant très hautement probable, nous supposons qu'elle s'est accomplie selon l'équation:



Dans un de nos essais, nous avons trouvé 10,2 cm³ 0.1-n. d'acide formique produit en même temps qu'un dégagement de 20 cm³ de méthane. Or, d'après l'équation ci-dessus, 10,2 cm³ 0.1-n. devraient correspondre à 22,4 cm³ de méthane. Ce résultat est un peu supérieur au chiffre trouvé, mais la différence est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Ainsi, si la majeure partie de l'ozonide se décompose en aldéhyde et acide acétiques directement ou par la formation intermédiaire de

Tenant compte des processus décrits ci-dessus, la présence d'hydrogène et de méthane explique l'excès d'acidité sur l'aldéhydité. Quant à l'anhydride carbonique et à l'oxyde de carbone, il faut attribuer leur présence à une combustion interne.

Ozonation de l'isobutylène.

Avec l'isobutylène pur, préparé comme il a été indiqué, nous avons procédé à deux essais d'ozonation ayant porté chacun sur 1 litre d'isobutylène. Lors de l'ozonation, il s'est formé seulement une petite quantité d'anhydride carbonique.

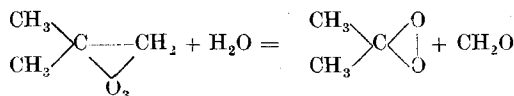
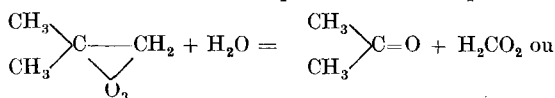
Propriétés physiques du produit d'ozonation. Densité à 20°, 1,05; réfraction à 24° $n_D = 1,4081$; réfraction moléculaire 24,2.

Aspect, propriétés chimiques et hydrolyse de l'ozonide. Le produit se présentait tout d'abord sous forme d'un liquide limpide, mais bientôt, et surtout en présence de l'air, il s'est formé des cristaux blancs. Nous avons extrait par filtration une petite quantité de ces cristaux que nous avons séchés. Leur point de fusion a été 120—123°; ils sont extrêmement explosifs, soit au choc, soit au chauffage à la flamme.

L'ozonide de l'isobutylène est caractérisé, surtout en solution dans l'eau, par une agréable odeur, ce qui n'est pas le cas pour les autres ozonides; la réaction du sulfate de titane est assez forte, ce qui prouve la présence d'une proportion importante de peroxyde d'hydrogène; cette présence est d'ailleurs en relation avec la décomposition rapide du produit.

La décomposition par l'eau est aussi beaucoup plus rapide. Au moment où, lors du chauffage, l'eau commençait à bouillir, les gouttes de l'ozonide avaient complètement disparu; tandis que, avec les autres ozonides, cette disparition ne s'est produite qu'après 1 heure environ.

Cependant la décomposition totale n'était pas complète, même après 8 heures, comme le prouve la présence de l'oxygène actif après ce laps de temps. Il y a donc là une propriété particulière à l'isobutylène. Pour nous rendre compte des corps qui peuvent se produire par cette décomposition, nous écrivons les équations chimiques ci-dessous:



En fait, nous avons observé la présence de tous les corps qui se trouvent dans les membres de droite de ces deux équations. Il semble que la deuxième de ces réactions s'effectue de préférence, même en l'absence d'eau et à basse température; car les cristaux qui se forment par la

transformation de l'ozonide pur devaient être du peroxyde d'acétone dont le point de fusion est 133¹).

La présence d'oxygène actif encore après un chauffage de 7 à 8 heures s'explique par la stabilité de ce peroxyde démontrée par l'existence de ces cristaux dans la solution soumise à l'hydrolyse.

Hydrolyse totale. Elle a été faite sur 0,425 gr. du produit traité par 100 cm³ d'eau. L'acidité totale est représentée par 28 cm³ 0.1-n., sur lesquels 24,5 cm³ d'acidité formique. Il y avait donc encore un autre acide présent résultant de la décomposition. L'aldéhydité formique était représentée par 20 cm³ 0.1-n.; il n'y avait pas d'autre aldéhyde. Ici nous avons constaté la présence d'acétone en quantités mesurées par 61 cm³ 0.1-n. de bisulfite, soit 30,5 cm³ 0.1-n. d'acétone.

D'après les groupes totaux (aldéhydes, cétones et acides) la teneur du produit d'ozonation en ozonide pur pouvait être évaluée à 80% environ; mais on a vu à propos de l'ozonation du butylène 2,3 que ce mode de calcul était grossièrement approximatif.

Hydrolyse en présence d'alcali. ½ gr. du produit d'ozonation a été additionné de 15 cm³ d'alcali; après 12 heures, il ne s'est produit qu'un dégagement de 2 cm³ de gaz. Ainsi, en présence d'alcali, la décomposition se révèle très lente.

Hydrolyse en présence de l'eau. ½ gr. du produit a été additionné de 1 gr. d'eau et porté à 70°; décomposition très rapide; après 3 heures, 20 cm³ de gaz s'étaient dégagés; après 5 heures, on a obtenu comme volume total dégagé 28 cm³ de gaz. Dans l'ampoule, on a observé la présence de cristaux blancs sublimant à 95° environ. Un échantillon de ces cristaux a donné comme point de fusion 128—129° (peroxyde d'acétone). Remarquons ici que ces essais ont été effectués un jour après l'ozonation; le produit avait donc eu le temps de se décomposer partiellement.

Analyse de la solution. On a trouvé une acidité totale correspondant à 42 cm³, sur lesquels 33 cm³ d'acidité formique; pas d'aldéhydité formique. L'acétone est représentée par 55 cm³ 0.1-n. bisulfite, ce qui correspond à 27,5 cm³ 0.1-n. d'acétone. Il y a ici donc moins d'acétone que d'acide formique. La quantité d'acétone existant à l'état de peroxyde n'est pas comprise dans ce résultat.

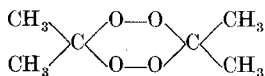
Analyse du gaz. On a trouvé sur un échantillon: H₂ 13 cm³; CO₂ 8,5 cm³; CO 6,0 cm³ et 2 cm³ d'un hydrocarbure que nous supposons être du méthane sans nous prononcer cependant catégoriquement. L'hydrogène doit se former par le même processus que celui décrit plus haut. Il convient de remarquer dans cet essai la formation d'anhydride carbonique en proportion très marquée. Ce gaz est sans doute dû à une combustion interne.

Un autre échantillon d'ozonide préparé dans une deuxième ozonation a conduit aux constatations suivantes, qui confirment et complètent les données précédentes. Nous avons abandonné l'ozonide liquide pendant 2 heures à la température de — 80°. Après ce laps de temps, nous avons reconnu que des cristaux s'étaient de nouveau formés, ce qui prouve que le produit se transforme même à cette basse température et en l'absence d'eau. Cependant l'ozonide n'était pas plus explosif que les autres ozonides. L'analyse effectuée immédiatement après a donné les mêmes produits que dans l'essai précédent; il y avait cependant un peu moins d'acétone. L'acétone qui est fixée sous forme de peroxyde échappe à l'analyse, car le peroxyde d'acétone ne réagit pas avec l'iode en présence d'alcali.

¹) Le point de fusion des cristaux signalés ci-dessus est un peu inférieur à ce chiffre, ce qui est dû probablement à des impuretés; on verra plus loin que le point de fusion d'autres échantillons est plus près de 133°.

Remarquons que, dans cet essai, l'aldéhyde formique s'est formé en proportion pour ainsi dire inappréciable. Le produit n'a pas eu le temps de se décomposer en peroxyde et aldéhyde.

L'hydrolyse a donné, pour la solution et pour les gaz dégagés, des résultats analogues à ceux indiqués plus haut. Il se forme notamment du peroxyde d'acétone, dont un échantillon a donné un point de fusion 132—133°. C'est le chiffre indiqué dans la littérature¹⁾ pour un peroxyde d'acétone préparé par une toute autre méthode. On attribue à ce peroxyde la formule ci-dessous :



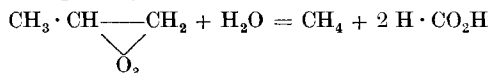
Ainsi l'ozonide de l'isobutylène diffère des deux autres par sa facile décomposition et par les caractéristiques suivantes de son hydrolyse: forte réaction du peroxyde d'hydrogène, formation abondante d'anhydride carbonique et production de peroxyde d'acétone.

Ozonation du propylène.

L'ozonation dans ces conditions n'a pas été faite dans les recherches précédentes, ce qui nous a amenés à la reprendre en vue d'une comparaison avec les résultats obtenus pour les butylènes. Selon *Harries*, l'ozonide du propylène est très explosif; aussi, par mesure de précaution, nous n'avons préparé chaque fois que de très petites quantités, ½ gr. environ, de cet ozonide. Nous avons pu, dans ces conditions, éviter toute explosion.

L'ozonide obtenu se décompose beaucoup plus facilement que les ozonides des butylènes. A la température ordinaire déjà et en présence d'eau, on a observé un abondant dégagement de gaz. En augmentant la température de 30 jusqu'à 60°, la gouttelette de l'ozonide a disparu complètement dans le liquide; après 3 heures, la décomposition a été totale.

Hydrolyse. La transformation devant donner des groupes formiques et des groupes acétiques, on peut s'attendre dans les gaz à la présence d'hydrogène et de méthane, l'hydrogène provenant de la décomposition d'un peroxyde et le méthane de la réaction:



Voici par exemple le résultat d'une analyse: H₂ 9,5 cm³, CO₂ 5 cm³, CO 3 cm³, CH₄ 2,5 cm³.

La solution analysée a donné une acidité totale de 56 cm³ 0,1-n., sur laquelle une acidité formique de 35,5; une aldéhydité totale de

¹⁾ En cherchant à préparer un peroxyde (selon la méthode utilisée par *Wieland* et *Wingler* pour les peroxydes d'aldéhyde) par réaction du peroxyde d'hydrogène sur l'acétone, nous avons obtenu une huile qui s'est transformée en cristaux blancs fondant à 90—91°. Il s'agit donc là d'un corps autre que le peroxyde trouvé par l'ozonation.

39,5 cm³ 0,1-n., sur laquelle une aldéhydité formique de 10,5. Ainsi l'acidité totale est supérieure à l'aldéhydité totale. Comme dans les cas précédents, l'excès d'acidité s'explique par les réactions productrices d'hydrogène et de méthane.

OZONATION EN SYSTÈME GAZEUX.

Marche générale des opérations et caractères généraux des produits.

Nous avons travaillé ordinairement avec un débit d'oxygène de 10 litres-heure et à une concentration d'ozone d'environ 3%. Dans certains essais, nous avons porté cette concentration à 5 et même 6%, surtout lorsque nous avons travaillé avec des débits plus forts.

Dans les premiers essais nous avons ajouté de la vapeur d'eau au système en faisant passer de l'air au débit de 5 litres par heure au travers d'eau chauffée à 70° environ, selon le mode opératoire décrit dans le mémoire I. Mais après avoir fait ainsi un certain nombre d'expériences, nous avons constaté que l'eau ajoutée n'exerçait pas une influence très marquée sur les résultats, et nous nous sommes contentés de faire réagir les gaz à l'état sec.

Afin de réaliser les concentrations désirées, le butylène était additionné d'air au débit de 5 litres par heure. Nous avons d'ailleurs modifié le débit de butylène de façon à l'adapter à la concentration de l'ozone. Généralement nous avons opéré avec un excès de butylène sur la quantité d'ozone mise en œuvre.

Pendant l'opération, la température s'élevait passablement dans le tube-laboratoire; par exemple, au débit de 10 litres-heure d'oxygène ozoné à 3% et au débit de butylène de 0,4 à 0,5 litres-heure, cette température s'est élevée à environ 40° C. A 15 litres-heure d'ozone à 3% et à 0,6—0,7 litres-heure de butylène, la température s'est élevée à 60—70°. Nous avons constaté alors la formation de quantités notables d'anhydride carbonique, ce qui dénote une proportion plus forte de butylène brûlé. En présence d'un excès de butylène, l'ozone est complètement consommé, tandis que si les deux gaz, butylène et ozone, se trouvent en présence en proportions stoechiométriques, la réaction n'est pas complète.

En dehors des gaz formés (anhydride carbonique et autres), les produits d'ozonation se sont totalement condensés, car les gaz sortant ne renfermaient ni aldéhyde ni acide. Ces produits présentaient des caractéristiques déjà signalées dans les recherches précédentes¹⁾.

A la température ordinaire, ils se présentent sous forme de corps huileux, non explosifs et se dissolvant complètement dans l'eau, ce qui les différencie des ozonides. Ils possèdent une odeur d'aldéhyde alliée à l'odeur caractéristique des ozonides préparés par la méthode d'ozonation en solution.

¹⁾ P. Schnorf, thèse Genève 1928; E. Briner et P. Schnorf, loc. cit.

La réaction de la solution aqueuse est acide; l'acide libre formé déjà une bonne partie de l'acidité totale telle qu'on la trouve par l'hydrolyse complète du produit. On constate aussi la présence d'aldéhyde libre, mais en général la plus grande partie des aldéhydes totaux est liée soit comme ozonide non décomposé, soit sous forme de peroxyde dont il a été question précédemment.

Les produits d'ozonation sont caractérisés en outre par leur teneur en oxygène actif. Cette teneur est très notable, mais elle diminue de jour en jour, tandis que l'acidité augmente. La réaction du sulfate de titane est généralement faible, ce qui prouve que l'oxygène actif a une autre origine que le peroxyde d'hydrogène.

Ces produits — et c'est là leur caractéristique générale — représentent des systèmes en évolution constante jusqu'à leur transformation intégrale en produits stables qui sont ici, ainsi que nous l'avons déjà dit, à propos des méthodes analytiques, les aldéhydes, l'acétone et les acides. Cette évolution a déjà été étudiée en partie dans le chapitre précédent consacré à l'étude de l'hydrolyse des ozonides. Les produits obtenus dans l'ozonation en système gazeux constituent donc une étape de la transformation.

Nous donnons ci-après les principaux résultats enregistrés dans l'étude de l'ozonation en système gazeux des 3 butylènes.

Ozonation du butylène 2,3.

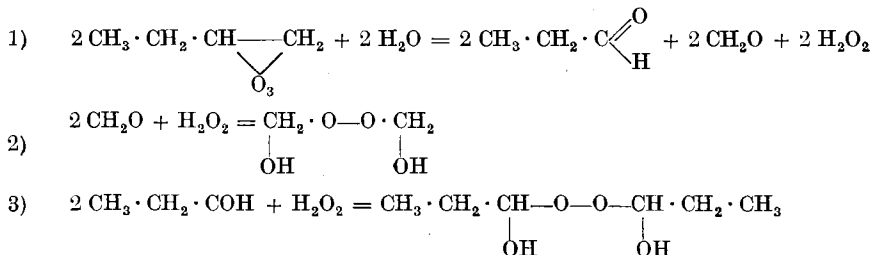
Cet hydrocarbure a été préparé selon la méthode décrite. Le produit de l'ozonation a été soumis à l'analyse en suivant les méthodes exposées précédemment. Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus dans l'analyse d'un échantillon de 0,8 gr. du produit dissous dans 100 cm³ d'eau: acidité totale 44 cm³ 0,1-n., sur lesquels 37 d'acidité formique, aldéhydité totale 41,5 cm³ 0,1-n., sur lesquels 7,5 d'aldéhydité formique. Une hydrolyse normale de l'ozonide aurait dû donner uniquement des groupes acétiques et une aldéhydité égale à l'acidité. De même que nous l'avons constaté dans l'hydrolyse de l'ozonide de butylène 2,3, nous enregistrons ici un excès d'acidité et la présence de groupes formiques. Lors de l'hydrolyse du produit nous avons d'autre part reconnu dans les gaz dégagés la présence de l'hydrogène. Nous avons noté plus haut les réactions secondaires qui, dans l'hydrolyse de l'ozonide du butylène 2,3, donnent des groupes formiques. Il faut encore joindre ici un autre processus aboutissant au même résultat. C'est la transformation ultérieure de l'aldéhyde acétique en présence d'ozone; cette transformation sera examinée plus loin. Il suffira de dire ici qu'elle consiste en une scission de la molécule d'aldéhyde acétique en acide et aldéhyde formique.

Ces quelques indications¹⁾ montrent la complexité des phénomènes qui interviennent dans l'hydrolyse d'un ozonide d'un homologue supérieur de l'éthylène.

En ce qui concerne la formation de peroxyde d'aldéhyde formique en plus de l'hydrogène constaté qui le caractérise, elle a été établie ici péremptoirement par le fait que nous avons isolé dans les produits d'ozonation des cristaux de ce peroxyde (di-oxyméthylperoxyde de *Wieland*), en laissant pendant suffisamment longtemps le produit d'ozonation dans un dessiccateur en présence de pentoxyde de phosphore et de potasse caustique.

Ozonation du butylène 1,2.

Le gaz traité renferme, comme on l'a dit, environ 80% de butylène 1,2 et 20% de 2,3. L'hydrolyse du produit d'ozonation a donné une acidité de près du double de l'aldéhydité; l'acidité est pour 90% de nature formique; en revanche l'aldéhydité formique est faible. L'hydrolyse donne lieu à un dégagement d'hydrogène résultant de la formation intermédiaire et de la décomposition du peroxyde d'aldéhyde formique. Ces caractères conduisent à admettre un processus d'hydrolyse suivant:



Par élévation de température, ces corps se décomposent ensuite en acides et aldéhydes. Plus de la moitié des groupes sont d'origine formique. Une partie de l'aldéhyde propionique aurait donc été oxydée en acide formique et en aldéhyde acétique.

Ozonation de l'isobutylène.

Particularités à noter; comme pour les autres butylènes on a enregistré la formation d'anhydride carbonique durant l'ozonation et une production par l'hydrolyse d'une acidité supérieure à l'aldéhydité, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène; ces constatations s'expliquent par les divers mécanismes déjà exposés. En plus, et ce qui est caractéristique pour l'isobutylène, l'acétone a été reconnue et dosée dans les produits d'ozonation; mais elle ne représente que le 12% environ de la somme acidité, aldéhydité et acétone, ce qui laisse

¹⁾ De plus amples détails sont donnés dans la thèse de *R. Meier*.

supposer que ce corps subit une destruction ultérieure par oxydation (voir plus loin).

Dans un tableau suivant, nous mettons en parallèle les particularités présentées par les 3 butylènes en ce qui touche l'hydrogène formé, l'oxygène actif et l'aldéhyde formique, les quantités de ces corps étant rapportées à $\frac{1}{2}$ gramme du produit.

Butylène	Hydrogène cm ³	Oxygène actif cm ³ iode n.	formaldéhyde	acidité totale n.	aldéhydité totale n.	groupes formique
1,2	29	3,2	traces	4,4	2,3	4,0 = 60%
2,3	18	2,3	1,0 cm ³ n bisulf.	2,75	2,6	2,8 = 52%
iso	12	2,5	4,0 „ „ „	3,6	3,4	6,1 = 88%

On voit que le butylène 1,2 donne le maximum d'hydrogène dégagé et qu'il est caractérisé aussi par la plus forte proportion d'oxygène actif. La proportion d'aldéhyde formique est moindre. L'isobutylène est caractérisé par le minimum d'hydrogène dégagé et le maximum d'aldéhyde formique.

Ozonation d'un butylène de cracking.

Pour nous rapprocher du côté technique du problème, quant à la production des hydrocarbures à ozoner, nous avons traité un mélange de butylènes préparé par cracking d'un mazout de provenance mexicaine, circulant dans un tube de fer à la température de 600⁰¹⁾. On a recueilli ainsi environ 8 gr. d'un mélange de butylènes représentant à peu près le cinquième des produits gazeux dégagés par le cracking.

Deux ozonations ont été opérées, l'une en présence d'un excès d'ozone, l'autre en présence d'un excès de butylène.

Nous reviendrons plus loin sur les rendements d'utilisation des corps mis en œuvre.

Les produits obtenus ont été semblables à ceux préparés à partir des butylènes traités séparément. Nous avons remarqué une grande quantité de groupes formiques (aldéhydité et acidité formiques), ces groupes constituant 80% environ du total. Ce résultat doit être assimilé à celui que nous avons enregistré dans l'ozonation de l'isobutylène. Nous n'avons constaté que de petites quantités d'acétone parce que

¹⁾ Un mode de cracking semblable a été utilisé au Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève pour la chloruration des produits du cracking; voir notamment thèse de M. Pruppacher, Genève, 1925.

ce corps a probablement été transformé, $\frac{1}{2}$ gr. d'un produit a donné par hydrolyse 26 cm³ d'hydrogène.

Rendement des ozonations.

Pour le rendement d'utilisation des hydrocarbures, comme cela était indiqué par le mécanisme de la formation et de la destruction ultérieure de l'ozonide, nous avons considéré en première approximation qu'une molécule d'hydrocarbure donne, à la fois, deux des trois groupes déterminés par l'analyse (aldéhyde, acétone et acide). Autrement dit, nous avons admis comme étant utilisé le butylène transformé en acide, acétone ou aldéhyde.

Pour le rendement d'utilisation de l'ozone, la question est encore plus complexe. De l'oxygène de l'ozone est perdu par suite de la décomposition même de l'ozone et de la formation d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone; mais en revanche, par la production intermédiaire de peroxyde d'aldéhyde formique et par la décomposition ultérieure de ce corps en acide formique et hydrogène, de l'oxygène supplémentaire est emprunté à l'eau.

Tenant compte de ces observations, nous avons été amenés à calculer les rendements seulement d'après l'oxygène que nous avons retrouvé sous forme d'acide ou d'aldéhyde après l'hydrolyse des produits. Une molécule d'acide représente 2 atomes d'oxygène et une molécule d'aldéhyde, un atome d'oxygène.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans l'ozonation des divers butylènes:

Essai no.	Débit	Ozone		Débit du butylène	Durée	Nature du butylène
		conc. %	excès d'ozone			
1	10 l/h	2%	0,13%	0,4 l/h	3 h	80% 2,3 20% 1,2
2	8 „	3%	—	0,5 „	3 „	do.
3	10 „	2,4%	—	0,3 „	3 „	„
4	10 „	2,8%	—	0,4 „	3 „	„
5	10 „	2,0%	—	0,4 „	3 „	„
6	15 „	2,3%	—	0,6 „	3 „	„
7	15 „	3,5%	—	0,7 „	4 „	„
8	8 „	6%	—	0,6 „	3 „	2,3
9	10 „	5,3%	—	0,7 „	3 „	80% 1,2
10	10 „	4,2%	0,23	0,6 „	2 „	20% 2,3 isobutyl.
11	5 „	8%	—	0,65 „	3 „	butyl. de cracking
12	10 „	6,5%	2,2	0,55 „	2 „	butyl. de cracking.

Essai no.	Rapport butylène/ ozone	Rendement d'utilisation de butylène	Rendement d'utilisation de l'ozone	Remarques
1	0,95	43%	43%	en présence d'eau
2	1,66	30%	62%	„
3	1,25	44%	56%	„
4	1,9	38%	72%	„
5	2,0	30%	65%	absence d'eau
6	1,7	35%	60%	„
7	1,34	42%	65%	„
8	1,28	50%	50%	„
9	1,13	45%	70%	„
10	1,4	30%	56%	„
11	1,62	30%	50%	„
12	0,84	40%	50%	„

Ainsi qu'on le constate par ce tableau, les résultats ne diffèrent pas beaucoup pour les 3 butylènes; il y a lieu de noter cependant que le rendement est plus faible dans le cas où les réactions secondaires sont plus importantes, soit lors de l'ozonation du butylène 2,3 et de l'isobutylène. Comme cela est naturel, le rendement d'utilisation de l'ozone augmente en présence d'un excès de butylène tandis que, si l'on opère avec un débit stoechiométrique égal pour les deux gaz, la réaction n'est pas complète et on constate dans les gaz sortants de l'ozone qui n'a pas réagi.

D'une façon générale les rendements sont inférieurs à ceux enregistrés dans l'ozonation de l'éthylène, qui sont de l'ordre de 80 à 90%. Les meilleurs rendements atteints pour les butylènes n'ont pas dépassé 72% pour l'utilisation de l'ozone et 50% pour l'utilisation de l'hydrocarbure. Cette diminution de rendement provient de la multiplication des réactions secondaires au fur et à mesure que la molécule de l'hydrocarbure devient plus complexe.

Les produits d'ozonation après l'hydrolyse représentent des mélanges d'acides, d'aldéhydes et d'acétone. Si l'on voulait favoriser la formation des aldéhydes ou de l'acétone, il y aurait lieu de faire appel à des corps empêchant une oxydation plus poussée en fixant les aldéhydes ou l'acétone. Aux corps proposés à cet effet dans les publications précédentes, bisulfite, ammoniacque, on peut ajouter encore le ferrocyanure indiqué dans un brevet pris par *Harries*¹⁾.

L'ozonation des aldéhydes et de l'acétone.

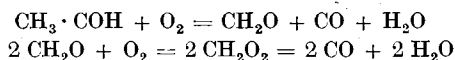
Comme ces corps peuvent se produire par transformation ultérieure des ozonides durant l'ozonation même, nous avons étudié l'action sur eux de l'ozonation en opérant dans des conditions semblables.

¹⁾ D. R. P. 321 967.

A cet effet, nous avons chauffé la chambre d'ozonation à une température moyenne voisine de celle qui régnait durant l'ozonation du butylène, soit 50° environ. Les aldéhydes ou l'acétone se trouvaient dans des ampoules maintenues à température constante. L'air traversait ces ampoules en se saturant des vapeurs d'aldéhyde ou d'acétone. Arrivés dans la chambre d'ozonation, ils s'y rencontraient avec l'ozone, En procédant ainsi, nous avons étudié l'action de l'ozonation sur les aldéhydes formique, acétique et propionique et sur l'acétone.

1. *Action de l'ozone sur l'aldéhyde formique.* L'aldéhyde formique ne subit qu'une action très faible de la part de l'ozone. Durant une heure environ, sur ½ gramme d'aldéhyde formique ayant traversé la chambre d'ozonation, il a été constaté la formation de 3 milligrammes seulement d'acide formique. En même temps, on a enregistré la production de 20 milligrammes d'anhydride carbonique.

2. *Action de l'ozone sur l'aldéhyde acétique.* L'oxydation de l'aldéhyde acétique s'accomplit déjà en présence de l'oxygène à la température d'inflammation de l'aldéhyde acétique. Des recherches récentes sur ce sujet ont été effectuées par *Stockings* et *Bone*¹⁾. Ces auteurs signalent que l'aldéhyde en présence d'oxygène à une température élevée se transforme selon les réactions:



L'ozone, qui est un oxydant beaucoup plus fort que l'oxygène, doit donc réagir dans le même sens, mais déjà à une température plus basse.

En chauffant un mélange gazeux d'aldéhyde acétique et d'oxygène il s'est produit une forte explosion. Nous avons alors effectué un essai en faisant passer un courant d'oxygène saturé d'aldéhyde dans un tube de verre chauffé à la flamme. Ce mélange explosait aussi très violemment. Ainsi, déjà mélangé à de l'oxygène l'aldéhyde acétique donne un système explosif, à plus forte raison un mélange d'aldéhyde acétique et d'ozone.

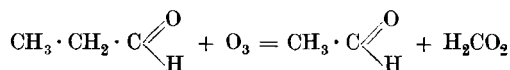
Nous avons répété ensuite l'essai avec l'ozone sans chauffer la chambre de réaction. En procédant ainsi, nous avons évité l'explosion, mais en maintenant un débit extrêmement faible. La quantité d'anhydride carbonique produite est petite; en 10 minutes, on a enregistré 35 milligrammes; en même temps on a trouvé 35 milligrammes d'acide formique et 10 milligrammes d'aldéhyde formique.

Ces faits s'accordent très bien avec les présomptions énoncées plus haut pour la formation des groupes formiques à partir du butylène 2,3.

3. *Action de l'ozone sur l'aldéhyde propionique.* Avec cet aldéhyde, on n'a pas constaté d'explosion lors de sa mise en présence d'ozone, même à chaud. Comme produit de l'ozonation, on a constaté dans ce

¹⁾ Soc. 85, 724 (1904).

cas de l'acide formique, de l'anhydride carbonique, des traces d'aldéhyde formique et, fait à souligner, de l'aldéhyde acétique. Ainsi la molécule est scindée de la manière suivante:



L'aldéhyde acétique subira ensuite de nouveau l'oxydation selon le processus indiqué plus haut.

Dans cette opération, nous avons fait passer $\frac{1}{2}$ gramme d'aldéhyde propionique et il s'est produit 66 milligrammes d'anhydride carbonique, 20 milligrammes d'acide formique et 3 milligrammes d'aldéhyde formique.

Dans les produits d'ozonation des aldéhydes acétique et propionique, on a trouvé aussi de l'oxygène actif, tandis qu'il était absent dans les produits d'ozonation de l'aldéhyde formique; une observation semblable a été faite aussi par *Harries*.

4. *Action de l'ozone sur l'acétone*¹⁾. Ce composé subit une action un peu plus forte que l'aldéhyde formique. En opérant pendant une heure dans les mêmes conditions, et après avoir fait passer dans la chambre d'ozonation 2 grammes d'acétone, on a trouvé: 37 milligrammes d'anhydride carbonique, 4,6 milligrammes d'acide formique et 3 milligrammes d'aldéhyde formique. L'oxygène actif n'a été décelé qu'à l'état de traces.

Résumé.

A l'aide de modes opératoires appropriés et de méthodes analytiques élaborées pour le dosage des aldéhydes, de l'acétone et des acides, nous avons étudié l'ozonation des butylènes, soit à l'état dissous et à basse température, soit en système gazeux, additionné ou non de vapeur d'eau.

Par le premier procédé, nous avons préparé les ozonides des trois butylènes ainsi que celui du propylène. Ces ozonides sont des produits très explosifs et peu solubles dans l'eau. Dans leur hydrolyse ils se distinguent l'un de l'autre par les proportions des aldéhydes, des acides et de l'acétone formés ainsi que par la nature des gaz dégagés. C'est ainsi que, par hydrolyse, l'ozonide du butylène 2,3, de même que l'ozonide du propylène, dégage surtout du méthane, ce qui caractérise les groupes acétiques, tandis que l'ozonide du butylène 1,2 et de l'isobutylène donne principalement de l'hydrogène (caractéristique des

¹⁾ Depuis la date d'envoi de cet article, nous avons trouvé dans le Bulletin de la Soc. Chim. de France, [4] 45, 140 (1929) un intéressant mémoire portant sur l'ozonation en solution: l'auteur *J. Doeuve* a constaté notamment que l'acétone n'est pas transformée par l'ozone en milieu acétique.

groupes formiques). L'ozonide de l'isobutylène donne du peroxyde d'acétone. Ces particularités s'expliquent par diverses réactions secondaires.

Opérée en système gazeux, l'ozonation a fourni des produits non explosifs et solubles dans l'eau; ils représentent des étapes de la transformation des ozonides en produits stables (aldéhydes, acétone, acide). Nous avons pu notamment isoler certains des produits intermédiaires, tels le peroxyde d'aldéhyde formique (dont la décomposition dégage de l'hydrogène) et un peroxyde d'acétone.

D'une façon générale, les systèmes constitués par les hydrocarbures et l'ozone sont si riches en énergie que de nombreuses réactions sont possibles, même des réactions aboutissant à un dégagement d'hydrogène par décomposition de l'eau participant à la transformation, comme c'est le cas ici et dans l'ozonation de l'éthylène.

Les aldéhydes formique, acétique et propionique et l'acétone produits par l'ozonation ont été étudiés au point de vue de leurs transformations ultérieures sous l'action de l'ozone; l'aldéhyde formique résiste assez bien, les autres corps sont plus ou moins transformés en donnant des groupes formiques.

Nous avons établi, d'après les proportions d'aldéhydes, d'acides et d'acétone, les rendements d'utilisation de l'ozone, des trois butylènes séparément et d'un mélange de butylènes obtenu par cracking d'un mazout; ces rendements sont un peu inférieurs à ceux enregistrés dans l'ozonation de l'éthylène (rendement maximum d'utilisation de l'ozone 72% dans le cas du butylène 1,2).

Ainsi, dans l'ozonation des hydrocarbures non saturés, la majeure partie de l'ozone est utilisée à raison de 3 atomes d'oxygène par molécule d'ozone, ce qui constitue une application économique de l'ozone.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention de l'Aluminium-Fonds Neuhausen. Nous remercions ici très chaleureusement le Comité de cette Fondation.

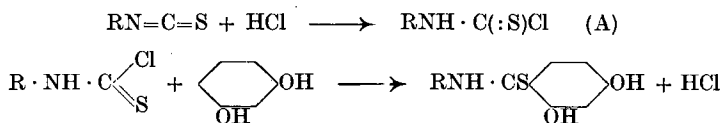
Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève.

Die Einwirkung von Senfölen und Chlorwasserstoff auf mehrwertige Phenole

von P. Karrer und Ernst Weiss.

(3. IV. 29.)

Aus Senfölen, Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern und Aluminiumchlorid hat *Gattermann* vor längerer Zeit Thio-anilide erhalten¹⁾. Wir haben gefunden, dass man ähnliche Thiosäure-amide, die sich von mehrwertigen Phenolen ableiten, gewinnen kann, wenn man auf Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol und analoge Verbindungen Senföle und Chlorwasserstoff einwirken lässt. Als Zwischenprodukte werden Thiocarbaminsäure-chloride (A) anzunehmen sein:



Experimenteller Teil.

Ausführung der Kondensationen.

Da bei der Operation jede Spur von Wasser fernzuhalten ist, werden die Senföle zunächst in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat, die verwendeten Phenole im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 70° getrocknet.

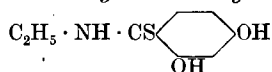
Dann werden zu 10—15 g des Phenols, in etwa 100 cm³ absolutem Äther gelöst, die äquimolekulare Menge Senföl sowie etwa 2—3 g Zinkchlorid zugesetzt. Unter starkem Kühlen leitet man nun einen mässigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein; die Lösung nimmt eine violettrote bis braunrote Färbung an. Allmählich scheidet sich eine klumpige Masse aus. Mit dem Einleiten des Chlorwasserstoffs wird bis zur Sättigung fortgefahren, dann wird die Reaktionsmasse über Nacht stehen gelassen, wobei etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes erstarrt. Hierauf giesst man den überstehenden Äther ab, wäscht den Rückstand dreimal mit je ca. 75 cm³ Äther aus, verrührt ihn mit Wasser, lässt den Kolbeninhalt zwei Stunden stehen und erwärmt hierauf zur Beendigung der Verseifung noch kurz auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Thio-anilid abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zum Umkrystallisieren erwies sich stark verdünnter Alkohol meistens brauchbar.

Die hier dargestellten Thio-anilide sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und besonders in Äther leicht löslich. Sie reagieren auf Lackmus neutral, lösen sich aber in wässrigen Alkalien spielend auf; durch Mineralsäuren werden sie aus dieser Lösung wieder ausgefällt.

¹⁾ J. pr. [2] 59, 572 (1899).

Beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt allmählich Zersetzung ein, die am Auftreten des Carbylamingeruches zu erkennen ist; mit fortschreitender Umlagerung des Isonitrils macht sich dann Ammoniakgeruch bemerkbar.

Thio-resorcylsäure-äthylamid.

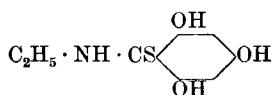


Aus 12 g Äthylsenföl und 15 g Resorcin wurden auf dem beschriebenen Wege 23 g einer gelben Krystallmasse erhalten, die wir aus einer Mischung von 180 cm³ Wasser und 20 cm³ Alkohol mehrmals umkrystallisierten. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 70° erhielten wir das Produkt in Form seidenglänzender, schwach gelblich gefärbter Nadeln, die bei 96° schmolzen.

Die Verbindung ist in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther fast unlöslich, in Ligroin wenig, in Alkohol, Äther, Aceton und Nitrobenzol leicht löslich. In Benzol und Chloroform löst sie sich in der Kälte wenig, in der Hitze leicht. Ausbeute: 16 g = 59%.

0,01504 g Subst.	gaben	0,970 cm ³ N ₂	(19°, 729 mm)
0,01043 g Subst.	gaben	0,640 cm ³ N ₂	(15°, 719 mm)
0,2606 g Subst.	gaben	0,3013 g BaSO ₄	
0,2240 g Subst.	gaben	0,2601 g BaSO ₄	
C ₉ H ₁₁ O ₂ NS	Ber.	N 7,11	S 16,28%
	Gef.	„ 7,21; 6,90	„ 15,90; 15,90%

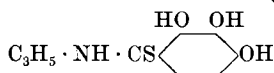
Phloroglucin-thiocarbonsäure-äthylamid.



Wird auf gleiche Weise wie das vorige Kondensat dargestellt. Es bildet zunächst eine ölige Flüssigkeit, die erst nach wiederholtem Umlösen aus verdünntem Alkohol in fester Form erhalten wird.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol gelbe, drusenförmig angeordnete feine Nadeln. Smp. 152°.

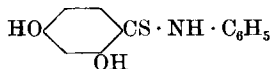
Pyrogallol-thiocarbonsäure-allylamid.



Zart gelbliches Krystall-Pulver, Smp. 206° (Zersetzung). In Alkohol, Äther, Aceton und in siedendem Benzol leicht löslich, in kaltem Benzol und in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. In wässriger Natronlauge mit brauner Farbe löslich, beim Erhitzen geht die Farbe in rot über, dabei tritt Senfölggeruch auf.

0,1130 g Subst.	gaben	0,1142 g BaSO ₄
C ₁₀ H ₁₁ O ₃ NS	Ber.	S 14,2%
	Gef.	„ 13,88%

Thio-resorcylsäure-anilid.



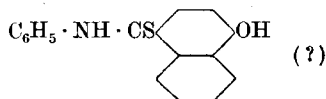
25 g Phenylsenföl und 20 g Resorcin wurden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst, Zinkchlorid zugesetzt und dann während zweier Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach längerem Stehen schied sich ein gelbbrauner, krystalliner Niederschlag aus, dessen Menge sich im Laufe einiger Tage noch vermehrte. Nach dem Auswaschen mit Äther wurde er mit Wasser verkocht, wobei seine Farbe nach hellgelb umschlug, ohne dass Lösung eingetreten wäre. Nach dem Abnutschen wurden 25 g des rohen Anilids erhalten. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blassgelbe feine Nadeln. Smp. 176°.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in siedendem Ligroin; in kaltem Benzol ist er schwerlöslich, in siedendem reichlich. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. In Natronlauge löst er sich mit brauner Farbe. Beim Kochen der Lösung tritt Isonitril-, später schwacher Ammoniakgeruch auf.

	0,00870 g Subst. gaben	0,01952 g CO ₂ und	0,00342 g H ₂ O		
	0,009172 g Subst. gaben	0,455 cm ³ N ₂ (15°, 716 mm)			
	0,008840 g Subst. gaben	0,470 cm ³ N ₂ (19°, 720 mm)			
	0,1629 g Subst. gaben	0,1550 g BaSO ₄			
	0,1913 g Subst. gaben	0,1791 g BaSO ₄			
C ₁₃ H ₁₁ O ₂ NS	Ber. C 63,66	H 4,53	N 5,72	S 13,06	
	Gef. „ 63,67;	„ 4,49;	„ 5,51; 5,89	„ 13,05; 12,86%	

Thio-resorcylsäure-anilid haftet auf der Faser. Es kann mit tetra-
zotiertem Benzidin zu einem purpurroten Farbstoff gekuppelt werden,
der in Wasser unlöslich ist.

α-Naphthol-thiocarbonsäure-anilid.



18 g Phenylsenföl und 20 g α-Naphthol werden in 140 cm³ Äther gelöst, 4 g Zinkchlorid zugesetzt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch gelbbraun, später grün. Über Nacht fällt ein dunkelgrünes Öl aus. Dieses wird mit Wasser aufgeköcht, dabei verschwindet das Öl und es scheiden sich braune Krystalle ab. Aus verdünntem Alkohol braune, filzige Nadelchen, die von 198° an sintern und bei 206° schmelzen. Ausbeute: 9,5 g = ca. 25% der Theorie.

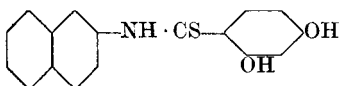
Der Körper ist fast unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in kaltem Benzol und Nitrobenzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, sowie in heissem Benzol und Nitrobenzol. In Natronlauge löst er sich mit

gelber Farbe auf; beim Erwärmen wird die Lösung allmählich orange und schliesslich rot.

Bei der Stickstoffbestimmung fielen die gefundenen Werte anfangs zu niedrig aus; erst bei Verbrennung eines Gemisches des Kondensats mit Kaliumbichromat wurden die unten angegebenen Werte erzielt. Vorher war festgestellt worden, dass das angewandte Kaliumbichromat allein bei 4-stündiger Verbrennung kein Gas abgab.

	0,008615 g Subst. gaben	0,02313 g CO ₂ und	0,00350 g H ₂ O
	0,008890 g Subst. gaben	0,02388 g CO ₂ und	0,00367 g H ₂ O
	0,011293 g Subst. gaben	0,520 cm ³ N ₂ (17°, 714 mm)	
	0,008322 g Subst. gaben	0,385 cm ³ N ₂ (22°, 729 mm)	
	0,1781 g Subst. gaben	0,1500 g BaSO ₄	
	0,2099 g Subst. gaben	0,1742 g BaSO ₄	
C ₁₇ H ₁₃ ONS	Ber. C 73,07	H 4,69	N 5,02 S 11,50%
	Gef. „ 73,24; 73,27	„ 4,56; 4,61	„ 5,09; 5,13 „ 11,60; 11,41%

Thio-resorcylsäure-β-naphthylamid.



5 g β-Naphthylsenföl und 3 g Resorcin wurden in 50 cm³ absolutem Äther gelöst, die Flüssigkeit mit 2 g Zinkchlorid versetzt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Im Laufe von zwei Tagen setzte sich ein gelbbraunes Öl ab, nach dem Abgiessen des überstehenden Äthers wird es mit frischem Äther gewaschen, dann mit Wasser aufgeköcht; dabei erstarrt es zu hellgelben Flocken, die sich aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisieren lassen.

Hellgelbe Nadeln, oft drusenförmig angeordnet, die bei 167° sintern und hierauf bei 177—179° durchschmelzen.

Fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in Schwefelkohlenstoff und siedendem Ligroin, leicht löslich in warmem Chloroform, in Alkohol und Äther. In Benzol ist die Substanz selbst in der Kälte löslich. Von Natronlauge wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

	0,0113 g Subst. gaben	0,490 cm ³ N ₂ (18°, 717 mm)
	0,1816 g Subst. gaben	0,1418 g BaSO ₄
C ₁₇ H ₁₃ O ₂ NS	Ber. N 4,75	S 10,86%
	Gef. „ 4,80	„ 10,72%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Kaliumpermanganatoxydation von Carotinoiden

von P. Karrer.

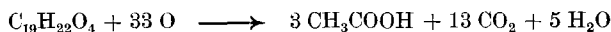
(3. IV. 29.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschreiben *Richard Kuhn, Alfred Winterstein* und *László Karlovitz*¹⁾ die Oxydation von Bixin und Crocetin mit Kaliumpermanganat. Sie finden, dass hierbei Totalabbau zu Kohlendioxyd und Essigsäure erfolgt und stellen den Begriff der „Oxydationszahl“ auf, die angibt, wie viele Sauerstoffatome von einer Molekel Farbstoff verbraucht werden.

Bestimmungen solcher Art sind an Carotinoidfarbstoffen früher schon ausgeführt worden. So von *H. Escher* am Carotin²⁾, wo hierüber gesagt wird:

„Bei Wasserbadtemperatur unter heftigem Rühren vermag Carotin jedoch ein beträchtliches Quantum wässriger Kaliumpermanganatlösung zu entfärben. Die Reaktion blieb bei ca. 30 Mol. Sauerstoff stehen; mit siedendem Kaliumpermanganat trat unter starkem Schäumen ein Stillstand erst bei ca. 42 Mol. Sauerstoff ein. Bei völliger Oxydation des Carotins zu Oxalsäure würden 88 Atome³⁾ Sauerstoff nötig sein gemäss der Gleichung: $C_{40}H_{56} + 88 O = 20 (COOH)_2 + 8 H_2O$ “.

Die Kaliumpermanganatoxydation des Crocetins habe ich zuerst mit *H. Salomon*⁴⁾ untersucht. Wir fanden unter Zugrundelegung der damals noch bevorzugten Crocetinformel $C_{24}H_{38}O_5$ einen Sauerstoffverbrauch von etwas über 40 Atomen pro Molekel; das macht, umgerechnet auf die heute als richtig angesehene Crocetinformel $C_{19}H_{22}O_4$ etwas über 32 Atome O pro Molekel. Die Gleichung:



erfordert 33 Atome; *Kuhn, Winterstein* und *Karlovitz* finden 33,7 Atome. Ihre Untersuchung bildet also eine Bestätigung der früheren Angaben von *P. Karrer* und *H. Salomon*.

Einen Fortschritt bedeutet die quantitative Essigsäurebestimmung, welche *R. Kuhn* und Mitarbeiter mit der Oxydation verbunden haben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

1) *Helv.* **12**, 64 (1929).

2) *Diss.* Zürich 1909, S. 79.

3) In der *Diss.* irrtümlich 88 Mol. angegeben.

4) *Helv.* **11**, 523 (1928).

Elektrolyse von Ammoniumacetat und Ammoniumcapronat

von Fr. Fichter und Werner Lindenmaier.

(26. III. 29.)

1. Ausgangspunkt der Untersuchung.

Im Zusammenhang mit der Aufklärung der elektrochemischen Synthese des Harnstoffs aus Ammoniumcarbonat nach *E. Drechsel*, die schliesslich¹⁾ als Ergebnis der Einwirkung der bei der Oxydation von Ammoniak zu Ammoniumnitrat an der Anode entwickelten Wärme auf gelöstes Ammoniumcarbonat erkannt worden ist, hatten *Fr. Fichter* und *Fr. Grieshaber*²⁾ unter anderem auch geprüft, ob die Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung Harnstoff liefere. In der Tat wurde bei diesem Versuch die Bildung von Harnstoff beobachtet, doch entstand eine Mannigfaltigkeit von Stoffen nebeneinander, welche die Reindarstellung des Harnstoffs erschwerten. Gerade diese Nebenprodukte, unter denen z. B. Methylamin durch den Geruch erkannt wurde, veranlassten uns zu einer erneuten Untersuchung, in der Absicht, den Verlauf der Reaktion genau zu verfolgen und herauszufinden, auf welchem Wege sich dabei Harnstoff bildet, und was alles neben Harnstoff entsteht.

2. Die Kolbe'sche Äthansynthese mit Ammoniumacetat.

Wir legten uns vor allem die Frage vor, ob bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen der Fettsäuren ein Einfluss des Ammonium-ions auf den Verlauf der Reaktion beobachtet wird. Zu diesem Zweck wurden Parallelversuche mit Kaliumacetat und mit Ammoniumacetat angesetzt, indem je 50 cm³ einer 50-proz. Lösung unter Zusatz von 2,5 cm³ Eisessig³⁾ an einer quadratischen Platinanode von 1 cm² einseitiger Oberfläche mit 0,25 Amp./cm² elektrolysiert wurden.

Das Gefäss war ein schlanker Cylinder; als Kathode diente ein der Aussenwand anliegendes Kupferdrahtnetz, während ein weites, nicht bis zum Boden reichendes Glasrohr Anodenraum und Kathodenraum voneinander trennte. Ein kleiner Anteil des Kohlendioxyds gelangte durch Diffusion in den Kathodenraum und wurde von dort durch den Wasserstoffstrom aus der Lösung entführt; wir leiteten darum sowohl die Anodengase als die Kathodengase durch geeignete gewogene Absorptionsapparate. Das Elektrolysergefäss stand zum Zwecke der Kühlung in einem grossen Glasstutzen, der von Wasser durchflossen wurde.

Nach einer Vorelektrolyse von 40–50 Minuten zur Sättigung der Lösung und zur Verdrängung der Luft aus dem Gasraum wurden Coulombmeter und Absorptionsapparate eingeschaltet und 30–40 Minuten lang elektrolysiert. Das Kohlendioxyd

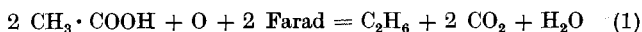
¹⁾ Verh. Naturf. Ges. Basel **28**, II, 66 (1917); Z. El. Ch. **24**, 41 (1918).

²⁾ Verh. Naturf. Ges. Basel **23**, 252 (1912); *Fr. Grieshaber*, Diss. Basel 1912, S. 19.

³⁾ D. h. soviel, dass der Elektrolyt auch am Schluss des Versuchs noch sauer ist.

wurde in Kaliapparaten aufgefangen, die gegen das Eindringen und gegen das Entweichen von Feuchtigkeit durch Calciumchloridröhren geschützt waren.

Die Berechnung der Stromausbeute erfolgte auf Grund der Gleichung:



wonach 63,57 g Kupfer im Coulombmeter 88 g Kohlendioxyd und 22,4 Liter Äthan entsprechen würden.

Tabelle 1.

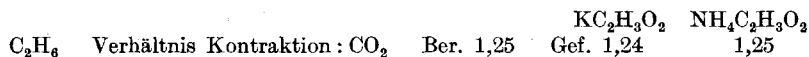
	Kaliumacetat	Ammoniumacetat	
g Cu im Coulombmeter	0,4637	0,8376	0,1153
g CO ₂	0,5847	1,0450	0,1451
Stromausbeute.	91,09%	90,13%	90,91%

Eine zweite Versuchsreihe bezieht sich auf die Äthanausbeute, wobei nach genügend langer Vorelektrolyse die von Kohlendioxyd befreiten Anodengase aufgefangen und gemessen wurden.

Tabelle 2.

	Kaliumacetat		Ammoniumacetat	
g Cu im Coulombmeter	0,1554	0,1495	0,1393	0,1405
cm ³ C ₂ H ₆	51,31	49,55	46,27	46,89
	(15°, 739 mm)	(15°, 739 mm)	(17°, 741 mm)	(17°, 741 mm)
Stromausbeute.	86,34%	86,65%	86,47%	86,88%

Je eine Probe des aus Kaliumacetat oder aus Ammoniumacetat erhaltenen Äthans wurde der Explosionsanalyse unterworfen und dabei als rein erkannt.



Diese Versuche beweisen, dass mit Ammoniumacetat die Elektrolyse ganz ähnlich verläuft wie mit Kaliumacetat. Ein Einfluss des Ammonium-ions auf die Kolbe'sche Äthansynthese lässt sich so nicht feststellen.

3. Bildung von Acetamid bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat.

Wenn die Ammoniumsalze der Fettsäuren bei der Elektrolyse anders reagieren als die Kaliumsalze, so kann sich dies nach den Messungen des vorigen Abschnitts nur in der Bildung von Nebenprodukten äussern, da die Ausbeute an den Hauptprodukten Äthan und Kohlendioxyd der aus Kaliumacetat erhaltenen nicht nachsteht.

Ein solches Nebenprodukt gibt sich im Verlauf der Elektrolyse oder noch deutlicher beim Eindampfen der erhaltenen Lösung leicht durch den charakteristischen Geruch zu erkennen: es ist das Acetamid.

Viel schwerer als der subjektive Nachweis des Acetamids ist aber die Isolierung dieser in Wasser so leicht löslichen Verbindung aus der essigsäuren Ammoniumacetatlösung. Da die Elektrolyse unter den bisherigen Bedingungen nur sehr kleine Ausbeuten an Acetamid liefert, so müssen lang dauernde Versuche angesetzt werden.

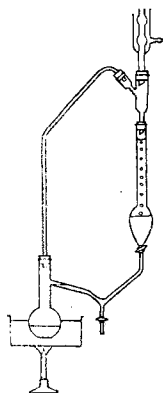


Fig. 1.

Allerdings riechen die entweichenden Gase stets nach Acetamid; aber es ist uns nicht gelungen, ihnen dasselbe z. B. durch Adsorption mit Kohle zu entziehen. Nur die Extraktion der Lösung mit Chloroform führte schliesslich zum Ziel; da aber die Löslichkeit des Acetamids in Chloroform viel geringer ist als in Wasser (nach einem Handversuch nur etwa $\frac{1}{40}$), so musste dafür gesorgt werden, dass das Chloroform bei der Extraktion möglichst reichlich mit der wässrigen Lösung in Berührung kam, was durch die Konstruktion einer automatisch wirkenden Vorrichtung (vgl. Fig. 1), erzielt wurde, wo das aus dem Kühler abtropfende Chloroform durch eine hohe Schicht der wässrigen Lösung hindurchsinkt und sich unten wieder ansammelt.

Zu den lang dauernden Elektrolysen diente eine konzentrierte Ammoniumacetatlösung, hergestellt durch Vereinigung gleicher Volumina Eisessig und gesättigter Ammoniaklösung; sie war rund achtfach normal (616,5 g im Liter). Je 150 cm³ davon kamen in einen Elektrolysierstutzen, der mit Platinblechanode (1 cm²), Platindrahtnetzkatode (50 cm²), Glasrührer, zwei Glaskühlschlangen und Thermometer versehen war; auch von aussen wurde das Gefäss durch fließendes Wasser gekühlt. Die Stromstärke betrug 2 Amp.; um die saure Reaktion aufrecht zu erhalten, erhielt die Lösung von Anfang an einen Zusatz von 4,5 cm³ Eisessig, der alle Stunden erneuert wurde (2 Amp.-Stunden verbrauchen 4,48 g Eisessig; die angewandten 4,5 cm³ = 4,7 g bilden einen kleinen Überschuss).

Die Extraktion mit Chloroform erfordert 6 Tage; am Schluss wird die Chloroformlösung sorgfältig abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet¹⁾ und zuletzt in einem kleinen Destillierkölbchen abgedampft. So bleibt ein Rückstand, der unter 13 mm Druck und bei einer Badtemperatur zwischen 80 und 120° übergeht, im absteigenden Rohr des Destillierkölbchens in weissen Krystallnadeln erstarrt, den Smp. 82° aufweist²⁾ und an feuchter Luft rasch zerfliesst; vorher kommt noch etwas Essigsäure.

Eine Serie von 7 Versuchen zu je 50 Amp.-Stunden ergab in jedem Einzelversuch 0,035 bis 0,042 g Substanz und zusammen genug Material zur Analyse.

¹⁾ Denn bei Gegenwart von Wasser könnte Ammoniumacetat gelöst sein, das beim Erwärmen Acetamid liefern würde.

²⁾ A. W. Hofmann, B. 14, 2729 (1881), Smp. 82–83°.

13,91 mg Subst. gaben 20,66 mg CO₂ und 10,703 mg H₂O

8,792 mg Subst. gaben 1,830 cm³ N₂ (15°, 736 mm)

C₂H₃ON Ber. C 40,65 H 8,53 N 23,72%

Gef. „ 40,50 „ 8,61 „ 23,89%

Es erhebt sich nun die Frage, auf welchem Wege das Acetamid entstanden ist.

Ammoniumacetatlösung steht im Gleichgewicht mit Acetamid nach



das von *W. A. Noyes* und *W. F. Goebel*¹⁾ bei 137° und bei 152,5° untersucht worden ist und wobei Essigsäure katalytisch beschleunigend wirkt. Ob bei Zimmertemperatur oder bei der während unseren Elektrolysen gelegentlich beobachteten Temperatur von bis zu 40° messbare Mengen von Acetamid aus Ammoniumacetatlösung entstehen, scheint nicht untersucht zu sein.

Wir stellten darum verschiedene Blindversuche an. Einerseits wurden 150 cm³ einer mit Essigsäure angesäuerten, längere Zeit bei Zimmertemperatur gestandenen Ammoniumacetatlösung im obigen Apparat mit Chloroform extrahiert; Acetamid liess sich nicht nachweisen.

Andrerseits wurde eine derartige Lösung unter Rühren 28 Stunden lang (so lang, wie eine Elektrolyse dauerte) im Wasserbad auf 40° erwärmt; wieder ergab die Extraktion kein Acetamid.

Endlich wurden 150 cm³ Lösung unter Rühren ähnlich lokal erhitzt wie bei der Elektrolyse, indem eine auf einen Glasstab aufgewickelte Platindraht-Heizspirale mit Wechselstrom von solcher Stromstärke gespiegelt wurde, dass bei derselben Wasserkühlung durch Glaschlangen und von der Aussenwand her der Inhalt des Elektrolysestutzens dieselbe Temperatur annahm wie bei der Elektrolyse, oder indem Wechselstrom zwischen zwei Graphitelektroden von 1 cm² Oberfläche durch die Lösung hindurch getrieben wurde. In beiden Fällen war das Resultat der Extraktion mit Chloroform negativ.

Das Acetamid ist somit nicht durch einfache Erwärmung der Ammoniumacetatlösung entstanden.

Ein zweiter Weg zum Acetamid ist durch folgende Möglichkeit geboten. Bei der Elektrolyse fettsaurer Salze entsteht fast immer als Nebenprodukt der Ester mit dem nächst niedrigen Alkohol, also im Falle der Acetate der Essigsäure-methylester, und zwar werden nach *J. Petersen*²⁾ 2% der Stromarbeit für die Esterbildung verbraucht. Der Ester aber kann durch Ammoniak oder durch Ammoniumcarbonat in Acetamid übergeführt werden.

So plausibel diese Erklärung auch ist, wir glauben sie doch zu Gunsten einer dritten ablehnen zu müssen, und zwar auf Grund von Versuchen mit tiefgekühlter Anode. Ein enges, kurzes Platinröhrchen von 0,785 cm² blossliegender äusserer Oberfläche, das mit Hilfe

¹⁾ Am. Soc. **44**, 2286 (1922).

²⁾ Z. physikal. Ch. **33**, 108 (1900).

zweier Rohrstücke aus Bakelit durch die gegenüberliegenden Stützen eines als Elektrolyisiergefäß dienenden Glasrohres durchgeführt ist, wird mit Hilfe einer Zirkulationspumpe von tiefgekühlter Calciumchloridlösung durchströmt und dient als Anode; Kathode ist ein kleines Platinblech, Fig. 2.

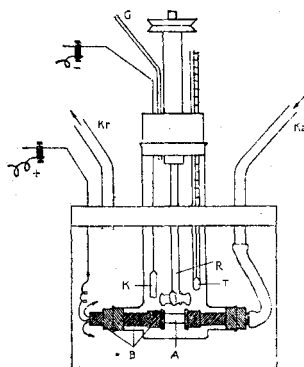


Fig. 2.

A	Anode (Platinrohr)	T	Thermometer
B	Bakelit	Kz	Kühlflüssigkeit, Zufluss
K	Kathode	Kr	Kühlflüssigkeit, Rückleitung
R	Rührer	G	Gasableitung

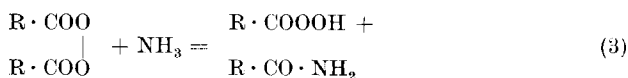
Der Apparat fasst 20 cm³ der oben angewandten Ammoniumacetatlösung; die Kühlflüssigkeit umströmte nach dem Austritt aus dem Anodenröhrchen das ganze Elektrolyisiergefäß. Bei einer Stromstärke von 0,3—0,4 Amp. und einer anodischen Stromdichte von 0,382 bis 0,509 Amp./cm² wurden 22 Portionen je etwa 5 Stunden lang elektrolysiert, so dass im ganzen wieder 50 Amp.-Stunden angewandt wurden. Dieser Versuch gab nun bei der Extraktion mit Chloroform und Destillation im Vakuum 0,2366 g Acetamid, d. h. etwa sechsmal soviel als die bisherigen Versuche ohne Anodenkühlung.

Es ist nichts darüber bekannt, ob die Ausbeute an Essigsäuremethylester bei der Elektrolyse von Acetaten durch Kühlung der Anode verbessert wird. Der Ester entsteht vermutlich sekundär aus der freien Säure und dem nach der *Hofer-Moest'schen* Reaktion gebildeten Alkohol, und es ist nicht abzusehen, inwiefern eine Kühlung diese Esterbildung begünstigen sollte.

Die tiefgekühlte Anode ist aber im Stande, das bei der Elektrolyse als primäres Produkt entstehende Di-acetyl-peroxyd etwas länger am Leben zu erhalten als unter gewöhnlichen Umständen; *Hr. Fichter* und *Robert Zumbrunn* haben dies vor kurzem am Di-capronyl-peroxyd bewiesen¹⁾.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **130**, 49 (1927); Helv. **10**, 869 (1927).

Di-acidyl-peroxyde ihrerseits erleiden nach *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*¹⁾ durch die Einwirkung von Ammoniak eine Aminolyse nach



wobei die entstehende Persäure durch das Ammoniak unter Stickstoffbildung reduziert wird.

Wenn Ammoniumacetat elektrolysiert wird und nach *Kolbe* reagiert, so muss sich neben Äthan Ammoniumcarbonat bilden; bei der Leichtigkeit, mit der dieses Salz der Hydrolyse und dem thermischen Zerfall unterliegt, ist das Freiwerden von Ammoniak und damit die Aminolyse des für ganz kurze Zeit stabilisierten Di-acetyl-peroxyds ohne weiteres gegeben. Selbst das Ammoniumacetat kann übrigens infolge von Hydrolyse wie freies Ammoniak reagieren; *Fr. Fichter* und *Walter Kern*²⁾ haben dies bei der elektrochemischen Umwandlung von Kaffein über Amalinsäure (1,3,1',3'-Tetramethyl-alloxantin) in tetramethyl-purpursäures Ammonium (Murexoin) bewiesen.

Wir betrachten somit die Bildung von Acetamid bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat, die besonders reichlich an tiefgekühlter Anode eintritt, als einen neuen Beweis für die Brauchbarkeit der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese.

4. Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung an Platinanoden.

Da die älteren Versuche über die Harnstoffbildung mit ammoniakalischen Acetatlösungen gemacht wurden, unternahmen wir eine genaue Untersuchung der Elektrolyse derartiger Lösungen.

Dabei traten uns sofort zwei Hindernisse in den Weg, welche die Untersuchung erschwerten und die Reaktion teilweise in unerwünschte Bahnen lenkten.

Die erste Schwierigkeit ist die Wahl geeigneter Anoden. Es zeigte sich, dass Platinanoden schon in der essigsäuren Ammoniumacetatlösung korrodiert wurden; ganz bedenklich aber war ihr Angriff in der ammoniakalischen Lösung. Ein 5% Iridium enthaltendes Platinblech der Firma *W. C. Heraeus* erwies sich als widerstandsfähiger, aber auch es nahm z. B. in einer 8-n. Ammoniumacetatlösung, die in bezug auf freies Ammoniak 2-n. war, nach 40 Amp.-Stunden von 0,5152 g auf 0,4547 g, d. h. um fast 12% seines Gewichts ab.

Die zweite Schwierigkeit zeigte sich beim Versuch der Aufklärung der früher beobachteten und auch jetzt wieder festgestellten Methylaminbildung. Denn an Platinanoden entsteht unter anderm aus der

¹⁾ B. 59, 67 (1926); vgl. auch *A. v. Baeeyer* und *V. Villiger*, B. 33, 1580 (1900).

²⁾ Helv. 9, 438 (1916).

Ammoniumacetatlösung Formaldehyd¹⁾, und dieser kann mit Ammoniak oder mit Ammoniumsalzen unter geeigneten Umständen Methylamin oder Trimethylamin geben²⁾. Bei der Verwendung von Platinanoden lässt sich somit nicht entscheiden, ob Methylamin primär durch eine anodische Reaktion entsteht.

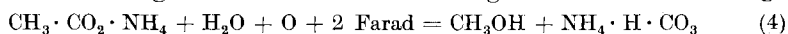
Wir haben darum die messenden Versuche über die *Hofer-Moestsche* Reaktion mit ammoniakalischen Ammoniumacetatlösungen mit Platin-Iridium-Anoden angestellt, die präparativen Versuche über Methylaminbildung aber mit Graphitanoden, an denen keine Formaldehydbildung beobachtet worden ist (siehe Abschnitt 5).

Wie verwickelt sich die Reaktion bei Anwendung von Platinanoden infolge der Bildung von Formaldehyd gestaltet, sieht man daraus, dass bei langdauernden Elektrolysen ammoniakalischer Lösungen unter anderm sich auch ein dunkelbraunes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches, harzartig aussehendes Kondensationsprodukt bildet, das amorph blieb und sich nicht genauer charakterisieren liess.

Wir beschränkten uns deshalb im wesentlichen darauf, festzustellen, dass eine durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemachte Ammoniumacetatlösung bei der Elektrolyse an Platinanoden Methylalkohol und Formaldehyd liefert, genau wie eine durch Zusatz von Kaliumbicarbonat alkalisch gemachte Kaliumacetatlösung nach *Hofer* und *Moest* dies tut.

Als Elektrolyt diente eine Lösung, die sowohl in bezug auf Ammoniumacetat als in bezug auf freies überschüssiges Ammoniak 2-n. war, als Apparat der im Abschnitt 2 für die Messungen benützte; die anodische Stromdichte war 0,125 Amp./cm². Als Kathode diente eine Platindrahtspirale, da sich Kupfer im ammoniakalischen Elektrolyten aufgelöst hätte. Das entweichende Gas ging zuerst durch eine kleine Waschflasche mit verdünnter Salzsäure, um das Ammoniak zurückzuhalten, und gelangte erst dann durch ein Calciumchloridrohr in den gewogenen Kaliapparat. Nach Schluss der Elektrolyse wurde die ammoniakalische Lösung mit 5 cm³ konz. Salzsäure angesäuert, um das zurückgehaltene Kohlendioxyd frei zu machen, das mit Hilfe eines Luftstromes aus der Lösung herausgeholt wurde.

Die Berechnung der Stromausbeute erfolgt nach der Gleichung:



wonach 63,57 g Cu 44 g CO₂ entsprechen.

Tabelle 3.

2-n. Ammoniumacetat bei Gegenwart von 2-n. Ammoniak			
g Cu im Coulombmeter	0,4935	0,5198	0,4265
g CO ₂	0,2989	0,3271	0,2739
Stromausbeute. . . .	87,7%	90,9%	92,8%

¹⁾ der zunächst als Hexamethylentetramin gebunden ist und erst beim Ansäuern abdestilliert werden kann.

²⁾ Vgl. *W. Eschweiler*, B. **38**, 880 (1905). *Fr. Fichter* und *Max Schmid* erhielten bei der elektrochemischen Oxydation von Glykokoll aus dem gleichzeitig mit Ammoniak entstehenden Formaldehyd ein Gemisch methylierter Amine, *Helv.* **3**, 704 (1920).

Zum Nachweis und zur Isolierung von Methylalkohol und Formaldehyd wurde ein längerer Versuch mit einem gleich zusammengesetzten Elektrolyten durchgeführt, wobei nach dem Durchsenden von 15 Amp.-Stunden 0,372 g Formaldehyd¹⁾ und 2,51 g richtig bei 66° siedender Methylalkohol erhalten wurden; den letztern haben wir ausserdem nach *Staudinger*²⁾ als m-Nitrobenzoat³⁾ vom Smp. 78° charakterisiert. Die Ausbeute an Methylalkohol ist nicht gut; der Massstab des Versuchs war vielleicht zu klein, oder aber die Bildung von Formaldehyd und namentlich von dessen Kondensationsprodukten überwiegt.

Aus solchen, an Platinelektroden angestellten Versuchen kann man durch Abdestillieren des Ammoniaks und Auffangen in Salzsäure stets Chloride gewinnen, die in Alkohol löslich sind, beim Eindampfen nach Methylamin riechen, und bei der Chlorbestimmung Werte um 50% Chlor herum ergeben (Ber. für NH_4Cl 66,28% Cl, für $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 52,52% Cl), doch war die Ausbeute gering und die erhaltenen Salze nicht einheitlich.

5. *Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung an Graphitanoden.*

Als Elektrolyt dienten 2000 cm³ einer Lösung von 2-n. Ammoniumacetat, die ausserdem freies Ammoniak im Überschuss, ebenfalls in der Konzentration 2-n. erhielt, d. h. eine Lösung von der Zusammensetzung, welche im Abschnitt 4 die der *Hofer-Moest'schen* Reaktion entsprechende Kohlendioxydausbeute gegeben hatte. Elektroden waren zwei Graphitplatten von 4 × 5 cm; die Stromstärke betrug 5 Amp., die anodische Stromdichte 0,25 Amp./cm². Ein Rührer gestaltete die Kühlung durch eine mehrfach gewundene Glasschlange so wirksam, dass die Temperatur der Lösung 16—18° betrug. Man kann in diesem Apparat bequem mit 200—250 Amp.-Stunden arbeiten. Soll Methylamin nachgewiesen werden, so ist zu berücksichtigen, dass der Elektrolyt infolge der Oxydation von Ammoniak stets Ammoniumnitrit (und -nitrat) enthält; säuert man an, um den Methylalkohol herauszudestillieren, so wird das Methylamin zerstört. Darum wurde der Elektrolyt direkt mit Kaliumhydroxyd im Überschuss versetzt und in eine Vorlage mit wässriger Salzsäure abdestilliert; die beim Eindampfen erhaltenen Chloride wurden scharf getrocknet, einmal mit absolutem Alkohol extrahiert, und die gewonnenen, leicht löslichen hygroskopischen Anteile⁴⁾ nach Zusatz von 2-n. Natronlauge in eine 0,5-proz. alkoholische

¹⁾ Bestimmt in einem aliquoten Teil des in eisgekühlter Vorlage gesammelten, aus der angesäuerten Lösung gewonnenen Destillats durch Überführen in Hexamethylen-tetramin und Rücktitrieren des nicht verbrauchten Ammoniaks, vgl. *G. Loesekann*, B. **22**, 1565 (1889), und *W. Eschweiler*, B. **22**, 1929 (1889).

²⁾ Anl. zur organ. qual. Analyse, *J. Springer* 1923, S. 32.

³⁾ *Taverne*, R. **17**, 97 (1897).

⁴⁾ die stets die Isonitrilreaktion zeigen.

Lösung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol hineindestilliert, bis deren Volumen verdoppelt ist. Nach einigem Stehen schieden sich aus der intensiv gelb gefärbten Lösung die nach *P. A. Valton*¹⁾ schwer löslichen Nadelchen des 2,4-Dinitro-*N*-methyl-anilins vom Smp. 175,5^o ab, während das 2,4-Dinitro-anilin (Smp. 179^o) in Lösung bleibt.

2,688 mg Subst. gaben 4,19 mg CO₂ und 0,91 mg H₂O
 2,011 mg Subst. gaben 0,389 cm³ N₂ (24^o, 740 mm)
 C₈H₆O₄N₂ Ber. C 42,62 H 3,58 N 21,32%
 Gef. „ 42,50 „ 3,79 „ 21,33%

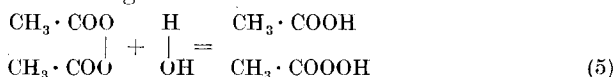
Aus einem grösseren Versuch gelang es auch, das *m*-Nitro-benzoesäure-methylamid²⁾ durch Schütteln der Chloride mit *m*-Nitrobenzoylchlorid in alkoholfreiem Äther bei Gegenwart eines Überschusses von Natronlauge zu isolieren; es zeigt den Smp. 173,5^o, während *m*-Nitrobenzamid bei 143^o schmilzt und in Wasser leichter löslich ist.

9,213 mg Subst. gaben 17,939 mg CO₂ und 3,918 mg H₂O
 13,53 mg Subst. gaben 1,880 cm³ N₂ (18^o, 730 mm)
 C₈H₈O₃N₂ Ber. C 53,31 H 4,48 N 15,56%
 Gef. C 53,09 „ 4,76 „ 15,66%

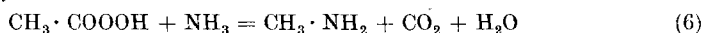
Die Ausbeute an Methylamin wird besser, wenn der Elektrolyt eine höhere Konzentration an freiem Ammoniak enthält; unter diesen Umständen aber wird mehr und mehr das Ammoniak selbst oxydiert und die Reaktion kommt in ein anderes Geleise. Andererseits entsteht auch bei der Elektrolyse von mit Essigsäure schwach angesäuerter Ammoniumacetatlösung immer ein wenig Methylamin; man kann es nach der Extraktion des Acetamids durch Abdestillieren mit Kaliumhydroxyd mit Hilfe der Isonitritreaktion und durch Kondensation mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol nachweisen. Das Acetamid, das bei den Elektrolysen von Ammoniumacetat in essigsaurer Lösung durch seinen Geruch so stark auffällt, ist bei den Elektrolysen in ammoniakalischer Lösung an Platinanoden ebenfalls zu riechen; seine Extraktion mit Chloroform gelang nicht wegen der Bildung von hartnäckigen, beständigen Emulsionen.

6. Zersetzung von Essig-persäure.

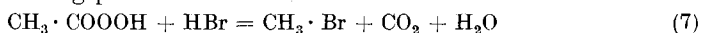
Die Bildung von kleinen Mengen Methylamin als Produkt der Elektrolyse von ammoniakalischer Ammoniumacetatlösung bedarf nun einer Erklärung. Da, soviel wir beobachten konnten, an Graphitelektroden kein Formaldehyd auftritt, so erwogen wir die Möglichkeit, ob Essig-persäure, die aus Di-acetyl-peroxyd durch Hydrolyse besonders leicht in alkalischer Lösung nach



entsteht, ihrerseits mit Ammoniak unter Bildung von Methylamin reagieren kann:



Diese Reaktion wäre vergleichbar der von *H. Erlenmeyer*³⁾ beschriebenen zwischen Essig-persäure und Bromwasserstoff nach

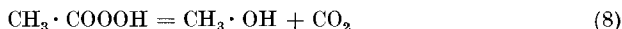


¹⁾ Soc. 127, 40 (1925).

²⁾ *Blanksma*, R. 31, 417 (1902).

³⁾ *Helv.* 8, 795 (1925).

Bevor wir aber die Reaktion von Essig-persäure mit Ammoniak untersuchten, prüften wir, ob diese Persäure nach den Annahmen, die *Fr. Fichter*¹⁾ mehrfach ausführlich entwickelt hat, ihrerseits bei der Erwärmung zerfällt nach



was zur Deutung der *Hofer-Moest*'schen elektrochemischen Alkoholbildung herangezogen werden kann; analoge Zersetzungen sind mit homologen Persäuren schon verschiedentlich beobachtet worden²⁾.

Die Essig-persäure wurde nach *J. D'Ans* und *W. Frey*³⁾ aus wasserfreiem Wasserstoffperoxyd und Essigsäure-anhydrid dargestellt und durch Titration des aus wässrig-acetonischer, mit Essigsäure angesauerter Kaliumjodidlösung freigemachten Jods auf ihren Gehalt geprüft:

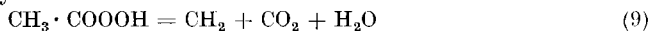
0,0654 g Subst.	verbrauchten	13,97 cm ³	0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
0,0265 g Subst. ⁴⁾	verbrauchten	5,97 cm ³	0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₂ H ₄ O ₃	Ber. akt. O	21,04%	
	Gef. „	17,09; 18,02%	
	Persäuregehalt	81,18; 85,64%	

Je 5 g Essig-persäure wurden in einer dickwandigen kleinen Stahlbombe zur Explosion gebracht, indem die Bombe in ein auf 130—140° vorgewärmtes Ölbad getaucht wurde; nach 2 bis 5 Minuten erfolgt die Explosion⁵⁾ unter scharfem Knall. Dann wurde die Bombe rasch gekühlt und die Gase durch das Reduzierventil in ein Gasometer abgelassen; es ergaben sich 1800—3200 cm³ Gas.

Das Gas enthielt zwischen 45 und 51% Kohlendioxyd, wenig Sauerstoff, Äthylen und gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan und Äthan). Das Äthylen wurde in Kaliapparaten absorbiert, die mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickt waren. Aus 5 Explosionsversuchen (mit je 5 g Essig-persäure) wurden im ganzen 0,41 g Äthylenbromid vom Sdp. 129,5° und vom Smp. 9—10° isoliert.

0,1867 g Subst.	gaben 0,3721 g AgBr	
C ₂ H ₄ Br ₂	Ber. Br	85,08 Gef. Br 84,82%

Mit dem Nachweis des Äthylens unter den Produkten der Explosion der Essig-persäure ist nun endlich die seit *Kolbe's* Arbeiten⁶⁾ bekannte Bildung von Äthylen bei der Elektrolyse der Acetate aufgeklärt; sie beruht auf dem Zerfall der Essig-persäure, der neben Methylalkohol auch Methylen liefert:



das nicht existenzfähig ist, sondern sich sofort zu Äthylen polymerisiert.

Der Bombeninhalte, eine schmierige, eigentümlich riechende Flüssigkeit, wurde mit Wasser herausgespült und dann die Hälfte davon ab-

¹⁾ Chem. Weekbl. **23**, 309 (1926); J. chim. phys. **23**, 499 (1926).

²⁾ *Fr. Fichter* und *E. Kruppenacher*, Propion-persäure, Helv. **1**, 157 (1918); *Fr. Fichter* und *H. Reeb*, Butter-persäure, Helv. **6**, 456 (1923); *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Capron-persäure, Helv. **10**, 869 (1927).

³⁾ B. **45**, 1848 (1912); vgl. auch *H. Erlenmeyer*, Helv. **8**, 795 (1925).

⁴⁾ Von einer anderen Darstellung. ⁵⁾ Zers.-punkt 110°.

⁶⁾ Vgl. auch die Messungen von *J. Petersen*, Z. physikal. Ch. **33**, 108 (1900).

destilliert. Das Destillat von vier Explosionsversuchen, mehrfach fraktioniert, zeigte in der niedrigsten Fraktion den Geruch des Essigsäuremethylesters, dann folgten einige Tropfen Methylalkohol vom Sdp. 66°, der durch sein m-Nitrobenzoat vom Smp. 78° charakterisiert wurde.

Durch diese Explosionsversuche mit Essig-persäure sind die beiden Gleichungen (8) und (9) für den Zerfall der Persäure experimentell gestützt. Der verwickelte Verlauf der Explosion äussert sich in dem ungleich grossen Gasvolumen aus gleich angesetzten Versuchen, in der Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen vermutlich das Methan erst sekundär als Resultat der hohen Explosionstemperatur entsteht, und in den flüssigen Nebenprodukten; es ist augenscheinlich bei den Peroxyden der Essigsäure besonders schwer, einen einheitlichen und einfachen Verlauf der thermischen Zersetzung zu erzielen, da die Explosion mit grosser Heftigkeit und unter gewaltigem Temperaturanstieg verläuft. Vielleicht ist die neue, von *Oswald James Walker*¹⁾ am Di-acetyl-peroxyd mit bestem Erfolg angewandte Zersetzung durch ultraviolettes Licht dazu berufen, glattere Reaktionen zu verbürgen.

Der Vollständigkeit zuliebe sei noch angeführt, dass Essig-persäure bei langsamer Zersetzung durch ganz gelindes Erwärmen Ozon abspaltet.

7. Zersetzung der Essig-persäure bei Gegenwart von Ammoniak.

Um die Möglichkeit der Gleichung (6) zu prüfen, haben wir viele Versuche²⁾ angestellt, wobei sich als Hauptreaktion die Oxydation des Ammoniaks durch die Essig-persäure ergab. Erst folgende Anordnung lieferte etwas Methylamin.

Essig-persäure tropfte in kleinen Portionen auf den höchsten Punkt des aufgewölbten Boden eines Dreihalskolbens, der im Paraffinbad auf 150° erhitzt war, und der eine strömende Atmosphäre von trockenem Ammoniakgas enthielt. Jeder Tropfen Persäure explodiert ins Ammoniak hinein, das die gasförmigen und flüchtigen Explosionsprodukte in Kondensationsapparate und Gasometer weiterführt. Die mit Salzsäure verschluckten basischen Produkte wurden mit Kaliumhydroxyd wieder frei gemacht und in eine alkoholische Lösung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol hineindestilliert, worauf sich beim Stehen feine Nadelchen des 2,4-Dinitro-N-methyl-anilins vom Smp. 172° abschieden.

3,927 mg Subst. gaben 0,761 cm³ N₂ (21°, 732 mm)
 C₇H₇O₄N₃ Ber. N 21,32 Gef. N 21,67%

Die Reaktion (6) ist somit nachgewiesen, doch tritt sie nur in kleinem Umfang ein. Im Explosionsprodukt fand sich ausserdem Methylalkohol, und im Gasometer sammelten sich Stickstoff und Sauerstoff.

¹⁾ Soc. 1928. 2044.

²⁾ Diese Versuche sind im einzelnen beschrieben in der handschriftl. Diss. *W. Lindenmaier*, Basel, 1929, die auch ausführliche experimentelle Angaben über die anderen Abschnitte enthält.

8. Die anodische Bildung von Harnstoff aus Ammoniumacetat.

Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung hatte die Beobachtung gegeben, dass bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung Harnstoff entsteht, wobei der Weg der Reaktion aufgeklärt werden sollte. Diese Untersuchung ist nun durch verschiedene Umstände sehr erschwert. Um den Harnstoff zu bestimmen, dient am besten die Methode von R. Fosse¹⁾ durch Fällung mit Xanthidrol in methylalkoholisch-essigsaurer Lösung. Doch ist es unmöglich, mit diesem Reagens kleine Mengen von Harnstoff in Gegenwart grosser Mengen von Ammoniumacetat zu fällen; man muss also zuerst mit Bariumcarbonat auf dem Wasserbade das Ammoniak austreiben und aus dem entstandenen Bariumacetat mit Alkohol den Harnstoff extrahieren. Aber Harnstoff ist sehr empfindlich gegen Erwärmen in wässriger Lösung, besonders bei Gegenwart selbst so schwacher Basen wie Bariumcarbonat, und es ist darum, wie Blindversuche mit gewogenen Mengen Harnstoff klar zeigten, aussichtslos, das Abdampfen mit Bariumcarbonat ohne erhebliche Einbusse an Harnstoff durchzuführen, so dass wir auf genaue Bestimmungen verzichten mussten.

Es zeigte sich indes bald, dass die Reaktion zu ihrer Aufklärung derartiger Bestimmungen kaum bedarf. Wir fanden nämlich, dass zwar alle unsere Elektrolyte Harnstoff enthalten, und zwar reichlicher, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak von 2-n. auf 5-n. gesteigert wird, dass aber der Harnstoff sich erst bei längerem Verlauf der Elektrolyse bildet. Wir ziehen daraus den Schluss, dass nicht das Ammoniumacetat, sondern das aus ihm infolge der Kolbe'schen und der Hofer-Moest'schen Reaktion entstehende Ammoniumcarbonat die Quelle des Harnstoffs ist, der daraus nach früheren Untersuchungen bei der Elektrolyse ammoniakhaltiger Lösungen an der Anode entsteht. Tabelle 4 zeigt nebeneinander das langsame Anwachsen der Harnstoffbildung, wenn Ammoniumacetat das Ausgangsmaterial ist, im Vergleich zu den von Anfang an hohen Werten, wenn man von soviel Ammoniumcarbonat ausgeht, als in der ersten Amp.-Stunde aus Ammoniumacetat nach Hofer-Moest entstehen muss.

Tabelle 4.

100 cm ³ 5-n. NH ₄ · C ₂ H ₃ O ₂ , 5-n. NH ₃			20 cm ³ 25-proz. NH ₃ , 1,71 g (NH ₄) ₂ CO ₃		
Amp.-Stdn.	Dixanthylharnstoff g	Harnstoff g	Amp.-Stdn.	Dixanthylharnstoff g	Harnstoff g
1	0,0006	0,00008	1	0,0140	0,0020
2	0,0009	0,00013			
3	0,0037	0,00081	3	0,0187	0,0027
5	0,0086	0,00123	5	0,0549	0,0078

¹⁾ C. r. 145, 813 (1907); 157, 948 (1913); 158, 1076, 1432 (1914); 159, 253 (1914).

Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei der Elektrooxydation von Glykokoll, die *Fr. Fichter* und *Fr. Kuhn*¹⁾ untersucht haben, und die bei allen Versuchen mit Ammoniumacetat beobachtete Harnstoffbildung hat mit dem Ausgangsmaterial Ammoniumacetat keinen direkten Zusammenhang.

9. Elektrolyse von Ammoniumcapronat in capronsaurer Lösung.

Um die im Abschnitt 3 geschilderte Bildung von Acetamid an einem Homologen der Essigsäure zu prüfen, untersuchten wir das Verhalten von Ammoniumcapronat an der Anode, nachdem ja vor kurzem im hiesigen Laboratorium die Elektrolyse des Kaliumcapronat nach neuen Gesichtspunkten studiert worden war²⁾.

20 g n-Capronsäure werden in 12,7 cm³ 25-proz. wässrige Ammoniaklösung eingetragen; 10 cm³ der so erhaltenen zähen Mischung wurden auf 25 cm³ verdünnt, mit 5 Tropfen Capronsäure angesäuert, und an der tiefgekühlten Platinrohranode mit einer Stromdichte von 0,38 Amp./cm² elektrolysiert, wobei die Temperatur zwischen 0° und +2° schwankte; ein Glasrührer sorgte für Durchmischen der Lösung und Verteilung der Kühlwirkung. Es wurden 7 derartige Versuche durchgeführt, mit im ganzen 6 Amp.-Stunden, und gemeinsam aufgearbeitet; auf der Lösung schwamm, wie bei den Versuchen mit Kaliumcapronat, eine Ölschicht, die bei der Destillation 12,7 g (statt der ber. 15,9 g in 6 Amp.-Stunden) Dekan vom Sdp. 173° lieferte.

Die vom Dekan befreite wässrige Schicht wurde mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Kaliumcarbonat von Capronsäure befreit, und hinterliess nach dem Trocknen beim Eindampfen eine halb erstarrte Masse, die mit heissem Wasser gelöst, von einem Öltröpfchen abfiltriert und mit einer Spur Tierkohle gekocht wurde; beim Erkalten schieden sich einige weisse büschelige Krystalle vom Smp. 98° aus.

2,844 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N₂ (12°, 742 mm)
 C₆H₁₃ON Ber. N 12,17 Gef. N 12,07%

Es liegt also n-Capron-amid vor, das *W. Autenrieth*³⁾ beschrieben hat.

Für seine Bildung kommt die Einwirkung von Ammoniak auf Di-capronyl-peroxyd in Betracht; wir haben darum zum Schluss auch noch die Aminolyse des Di-capronyl-peroxyds untersucht. Das Peroxyd, nach *Fichter* und *Zumbrunn*⁴⁾ dargestellt, war 95,1-prozentig.

0,3459 g Subst. verbrauchten 27,33 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃
 C₁₂H₂₂O₄ Ber. O 6,95 Gef. O 6,61%
 Peroxydgehalt 95,1%

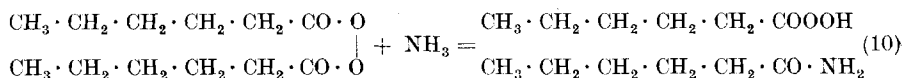
1,41 g dieses Peroxyds wurden mit 30 cm³ 25-proz. Ammoniak, dem dreifachen der nach Gleichung (10) berechneten

¹⁾ Helv. 7, 167 (1924).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Helv. 10, 869 (1927).

³⁾ B. 34, 183 (1906).

⁴⁾ Helv. 10, 869 (1927).



Menge, in einer Glasstöpselflasche 12 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt; es entstanden 0,7 g Niederschlag, d. h. genau die erwartete Menge. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98°.

0,1275 g Subst. gaben 13,35 cm³ N₂ (12°, 742 mm)
C₆H₁₃ON Ber. N 12,17 Gef. N 12,06%

Anhangsweise sei bemerkt, dass weder die Elektrolyse von Ammoniumcapronat in ammoniakalischer Lösung noch die Einwirkung von Capron-persäure auf Ammoniak Anhaltspunkte für die Bildung von n-Amyl-amin boten.

10. Zusammenfassung.

Die Elektrolyse von Ammoniumacetat an Platinanoden in essigsaurer Lösung gibt, neben den normalen Produkten der *Kolbe*'schen Reaktion, und besonders gut an tiefgekühlter Anode, eine kleine Menge Acetamid, das sich schon durch den Geruch verrät, und dessen Bildung auf eine Reaktion zwischen dem Di-acetyl-peroxyd und dem Ammoniak des Ammoniumacetats oder des Ammoniumcarbonats zurückzuführen ist.

In analoger Weise liefert die Elektrolyse von Ammonium-capronat Capronsäure-amid.

In ammoniakalischer Lösung liefert Ammoniumacetat an Graphitanoden neben Kohlendioxyd und Methylalkohol sehr kleine Mengen von Methylamin, das in ähnlich geringer Ausbeute bei der Explosion von Essig-persäure in einer Ammoniakatmosphäre entsteht.

Diese Versuche gaben Veranlassung zu einer Prüfung der Produkte der thermischen Zersetzung der Essig-persäure allein, wobei neben Methylalkohol und Kohlendioxyd auch Äthylen nachgewiesen wurde, dessen Bildung bei der Acetatelektrolyse dadurch verständlich wird.

In ammoniakalischer Lösung an Platinanoden liefert Ammoniumacetat bei der Elektrolyse Methylalkohol und Formaldehyd; der letztere kondensiert sich seinerseits in teilweise verwickelter Weise mit dem Ammoniak unter Bildung von Methylamin und anderen organischen Basen, wobei auch hochmolekulare amorphe Produkte entstehen.

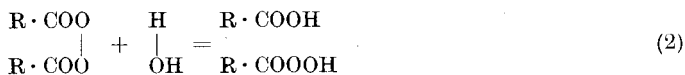
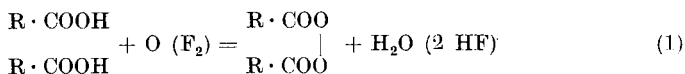
Unter allen Bedingungen der Elektrolyse liefert Ammoniumacetat als Nebenprodukt Harnstoff, dessen Bildung aber erst nach und nach einsetzt; sie ist darauf zurückzuführen, dass zunächst Ammoniumcarbonat entsteht, das ja seinerseits an der Anode in Harnstoff umgewandelt werden kann.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Februar 1929.

Oxydationen mit Fluor XIII¹⁾.
Einwirkung von Fluor auf alkalische Acetatlösungen
 von **Fr. Fichter** und **Ernst Brunner**.

(26. III. 29.)

In der V. Mitteilung²⁾ ist mit *Karl Humpert* gezeigt worden, dass sich Kaliumacetatlösungen gegen Fluor ganz ähnlich verhalten, wie wenn man sie elektrochemisch an einer Platinanode nach *Kolbe* oxydiert; es entsteht zunächst Di-acetyl-peroxyd, das durch die an der Eintrittsstelle auftretende Erwärmung unter Bildung von Kohlendioxyd und Äthan zerfällt, und zwar unter Umständen explosionsartig. Wir stellten uns nun die Aufgabe, auch die Reaktion von *Hofer* und *Moest*, die Bildung von Methylalkohol aus einer carbonathaltigen Acetat-lösung, mit Fluor zu verwirklichen. Der Weg der elektrochemischen Alkoholbildung ist in verschiedenen Abhandlungen³⁾ bereits erörtert worden: zunächst wird, wie bei der *Kolbe*'schen Synthese, durch den anodischen Sauerstoff oder durch das Fluor die Fettsäure an der Carboxylgruppe oxydiert, Gl. (1), worauf in alkalischer Lösung das Peroxyd einer Zerlegung in die Persäure und die Carbonsäure (bezw. das Salz der Carbonsäure) anheimfällt, Gl. (2); die Persäure aber spaltet durch Wärmewirkung Kohlendioxyd ab und liefert den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol, Gl. (3):



Wir waren uns wohl bewusst, dass beim Versuch einer Nachahmung dieser Reaktionsfolge die gewaltige Oxydationskraft des Fluors auch die erwarteten Endprodukte nicht verschont, und dass vor allem darauf zu achten ist, den Methylalkohol nicht mit unverbrauchtem Fluor zusammentreffen zu lassen. Dass die Konservierung von dem Methylalkohol nahestehenden Stoffen bei der Oxydation mit Fluor immerhin möglich ist, wird durch das Auftreten von Methylacetat bei den Versuchen von *Humpert* bewiesen.

¹⁾ XII. Mitt., vgl. *Helv.* **12**, 305 (1929).

²⁾ *Helv.* **9**, 694 (1926).

³⁾ *Chem. Weekblad* **23**, 309 (1926); *Helv.* **1**, 146ff. (1918); **10**, 869ff. (1927).

Experimentelles.

Als Apparat diene ein cylindrisches Kupfergefäß von 45 mm Durchmesser und 110 mm innerer Höhe mit hart angelötetem seitlichen Gasentbindungsrohr, dessen durch sechs Schrauben angedrückter und durch einen Bleiring gedichteter Deckel das kupferne, bis fast zum Boden reichende Fluoreinleitungsrohr, ferner ein etwas engeres, kurz unterhalb des Deckels mündendes Rohr zum Einleiten von Kohlendioxyd, und in der Mitte einen kupfernen Rührhalter mit gut eingepasster Kupferwelle trug; die Welle ist oben mit einer Schnurscheibe, unten mit einer Vorrichtung zum Einspannen des spatelförmigen Platinrührers versehen.

In das Gefäß kommt eine Mischung von Kaliumacetat- und Kaliumcarbonatlösung, deren Gesamtvolumen 80 cm³ beträgt und das Gefäß zu zwei Dritteln anfüllt. Während des Einleitens von Fluor wird stark gerührt, was die Gefahr von Explosionen ausschliesst; die Fluorblasen werden dabei so fein verteilt, dass sie sich fast vollständig mit der Lösung umsetzen und nur wenig Fluor unverbraucht entweicht. Oberhalb der Lösung treffen die Gase mit einem Kohlendioxydstrom zusammen, der sie verdünnt und rasch aus dem Gefäß entführt. Das Reaktionsgefäß wird während des ganzen Versuchs in einer Eis-Kochsalz-Mischung gründlich gekühlt.

Nach beendeter Fluorierung unterwirft man die immer noch alkalische, meist durch Kupferverbindungen blau gefärbte Lösung der Destillation; das Destillat enthält Methylalkohol und daneben Formaldehyd. Säuert man die zurückbleibende Lösung an und erhitzt von neuem, so lässt sich etwas Ameisensäure austreiben.

Um den Methylalkohol nachzuweisen und annähernd quantitativ zu bestimmen, verwandelten wir ihn nach *Staudinger*¹⁾ in den p-Nitrobenzoesäure-ester, der aus niedrig (Sdp. max. 46°) siedendem Petroläther umkrystallisiert wurde und bei 90,5° schmolz. Die geringe Ausbeute erlaubte uns nicht, das Präparat so oft umzukrystallisieren, bis der richtige Schmelzpunkt erreicht war²⁾.

0,1105 g Subst. gaben 0,2144 g CO₂ und 0,0407 g H₂O
 9,813 mg Subst. gaben 0,732 cm³ N₂ (21°, 746 mm)
 6,625 mg Subst. gaben 0,472 cm³ N₂ (22°, 742 mm)
 C₈H₇O₄N Ber. C 53,02 H 3,90 N 7,73%
 Gef. „ 52,91 „ 4,12 „ 8,34; 7,83%

Tabelle 1 gibt die Ausbeuten von 4 gut verlaufenen Versuchen, wobei die fluoriierte Lösung aus 32 cm³ gesättigter Kaliumacetatlösung,

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	8	9	10	11
Stärke des Fluorstroms	24,3 cm ³	28,0 cm ³	18,7 cm ³	26,2 cm ³
Dauer	2½ Stdn.	1 Std.	2½ Stdn.	2 Stdn.
Reaktion am Schluss.	alkal.	alkal.	alkal.	alkal.
Formaldehydnachweis	+	+	+	+
p-Nitro-benzoesäuremethylester	0,0356 g	0,0059 g	0,0110 g	0,0174 g

48 cm³ Wasser und 24 g Kaliumcarbonat bestand; von letzterem Salz muss man einen gehörigen Überschuss anwenden, um die alkalische

¹⁾ Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, *J. Springer* 1923, S. 32.

²⁾ *Beilstein und Wilbrand*, A. **128**, 263 (1863), Smp. 96°.

Reaktion bis zum Schluss des Versuchs aufrecht zu erhalten. Die Zeile nach der Versuchsnummer gibt die Stärke des Fluorstroms, gemessen in cm^3 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung, die zur Reduktion des in einem Vorversuch in 3 Minuten aus Kaliumjodid freigemachten Jods verbraucht werden.

Das stete Auftreten von Formaldehyd und die schwankenden Ausbeuten an Methylalkohol zeigen, dass die Weiteroxydation des Methylalkohols sofort einsetzt und schwer aufgehalten werden kann.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der über 50-proz. Kaliumhydroxyd aufgefangenen Gase.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	12	14	15	16
Stärke des Fluorstroms	24,1 cm^3	26,2 cm^3	27,6 cm^3	26,3 cm^3
Analysiertes Gasvolumen	65,4 cm^3	77,2 cm^3	98,8 cm^3	99,8 cm^3
CO_2	0,2	0,8	7,2	0,2
C_2H_4	0,4	4,8	6,6	1,8
O_2	30,2	29,2	42,8	49,0
CO	5,8	0,2	5,6	4,2
Gasrest (CF_4 , C_2H_6 , N_2)	28,8	42,4	36,6	44,6

Äthylen wurde nachgewiesen durch stundenlanges Schütteln immer neuer Gas-mengen in derselben, mit Kaliumbromid und Brom beschickten Pipette, bis Tröpfchen von Äthylenbromid sichtbar wurden, die sich nach der Isolierung durch den Geruch und den Sdp. 133° zu erkennen gaben.

Das Kohlenoxyd entsteht offenbar durch Weiteroxydation von Formaldehyd.

Das Kohlenstofftetrafluorid stammt zum grossen Teil aus dem Fluorapparat, wo es durch Angriff der Graphitanode entsteht; ausserdem bildet es sich durch Einwirkung von Fluor auf die Kohlenwasserstoffe. Es scheidet beim Überleiten über geschmolzenes Natrium Kohlenstoff ab.

Das Äthan (etwa $\frac{1}{10}$ des Gasrestes) explodierte erst nach Zumischen von Sauerstoff und Knallgas, gab aber dann genau das für C_2H_6 berechnete Verhältnis von Kontraktion zu Kohlendioxyd = 1,25. Es entsteht infolge der lokalen sauren Reaktion an der Eintrittsstelle des Fluors, indem dort die Kolbe'sche Synthese einsetzt.

Mit dem Nachweis von Methylalkohol ist der Parallelismus der Oxydationswirkung der Platinanode und des Fluorgases an einem neuen Beispiel nachgewiesen. Das Äthylen fügt sich in diesen Rahmen gut ein, insofern es auch bei der Elektrolyse der Acetate als Nebenprodukt auftritt. Die Essig-persäure gibt statt Methylalkohol und Kohlendioxyd teilweise Methylen, Wasser und Kohlendioxyd, und das Methylen polymerisiert sich zu Äthylen. Doch ist, wie schon betont, die Oxydationswirkung des Fluors zu rücksichtslos, und zerstört wieder, was sie erzeugt, so dass die Ausbeuten niedrig bleiben.

Dieser Übelstand macht sich bei den Homologen der Essigsäure noch stärker geltend. Versuche¹⁾ mit Propionat und Kaliumcarbonat ergaben Äthylalkohol (nachgewiesen durch die Jodoformprobe und als p-Nitrobenzoat, Smp. 55° statt 57°), Äthylen (nachgewiesen in der Brompipette) und Acetaldehyd (nachgewiesen durch die Reduktion der blauen alkalischen Kupfer(II)hydroxydlösung beim Abdestillieren zu Kupfer(I)oxyd). Beim Fluorieren von Kaliumcapronat und Kaliumcarbonat gelang der Nachweis von Amylalkohol und Penten wegen der kleinen Ausbeute nicht überzeugend.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1929.

¹⁾ deren Einzelheiten aus der handschriftl. Diss. *E. Brunner*, Basel 1929, zu ersehen sind.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Institut international de Chimie Solvay. Troisième Conseil de Chimie, tenu à Bruxelles du 12 au 18 avril 1928. Rapports et discussions sur des questions d'actualité, publiés par MM. les Secrétaires du Conseil. Paris, Gauthier-Villars & Cie., 1929, 70 fr. franç.

Collection des travaux chimiques de Tschécoslovaquie, rédigée et publiée par *E. Votoček* et *J. Heyrovský*, Année I, 1929, No. 1, 2, 3; publication mensuelle. 26 fr. suisses par an.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1928.

Décembre.

320. *Aeklin (Oskar) und Schneider (Walter)*. Zur Biochemie des *Penicillum glaucum*. Ein Beitrag zum Problem der Methylketonbildung aus Triglyceriden bzw. Fettsäuren im Stoffwechsel des Schimmelpilzes. Zürich. Hygiene-Inst. der Univ. — *Bioch. Z.* **202**, 246.
321. *Apotheker (Carl)*. Über Kondensationen und Reduktionen mit Isatin und Isatin-Derivaten. Diss. Basel (Prof. Rupe).
322. *Bachmann (Jakob August)*. Einiges über Säuren und Aminosäuren aus Silofutter. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
323. *Berger (Walter E.)*. Recherches sur la cinétique de quelques réactions de l'iode dans l'obscurité et sous l'action de la lumière. Thèse. Neuchâtel (Prof. Berthoud).
324. *Bion (F.)*. Röntgenographische Untersuchungen an gefärbter Cellulose. Ein Beitrag zur Theorie der Färbungen. Zürich. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule. — *Helv. phys. Acta* **1**, 165.
325. *Bleszynska (Sophie)*. Recherches sur les hémochromogènes et sur les hématines réduites libres ou combinées. Thèse. Fribourg (Prof. Dhéré).
326. *Blom (A. V.)*. Zur Methodik der Prüfung von Anstrichen. Zürich. Techn. Hochschule. — *Z. angew. Ch.* **41**, 1178.
327. *Boshell (Georges)*. Action des rayons ultra-violets sur quelques substances protéiques. Thèse. Lausanne (Prof. Arthus).
328. *Brandenberger (Gertrud)*. Studie über die qualitative Reinheitsprüfung anorganischer Arzneistoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
329. *Briner (E.), Lunge (G. H.) et Wijk (A. van der)*. Recherches sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Helv.* **11**, 1125.
330. *Brunner (Max) and Rideal (Eric Keightley)*. The Oxydation of n-Hexane. Zürich and Cambridge, Univ. — *Soc.* **1928**, 2824.
331. *Burkhardt (Wilhelm)*. Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluors. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
332. *Butignot (André)*. Etude sur les produits de condensations de quelques aldéhydes aromatiques et o-aldéhydes acides avec quelques cétones cycliques. Thèse. Fribourg (Prof. Bistrzycki).
333. *Casparis (P.) und Baumann (M.)*. Beiträge zur Pharmakochemie der *Asa foetida*. Basel. Pharmazeut. Anstalt d. Univ. — *Pharm. Acta Helv.* **3**, 148 und 163.
334. *Castan (P.)*. Contribution à l'étude des terres de vignes. Lausanne. Station féd. d'essais viticoles. — *Annuaire agricole de la Suisse*, **1928**, 481.
335. *Cherbuliez (E.) et Wahl (R.)*. Note sur l'hydrolyse fluorhydrique des matières protéiques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **11**, 1252.
336. *Crasemann (E.)*. Die Säure- und Alkoholbildung in Obstrestern und ihre Bedeutung für die Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere. Zürich. — *Mitt.* **19**, 371.

337. *Deshusses (L.)*. Détermination de la finesse des verts de Schweinfurt. Châtelaine-Genève. — Mitt. **19**, 360.
338. *Deshusses (L.)* et *Deshusses (J.)*. Etude chimique des principales préparations arsenicales en pâte utilisées en Suisse. Châtelaine-Genève. Mitt. **19**, 366.
339. *Diesbach (Henri de)* et *Gubser (Paul)*. Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinolyl-éthylènes. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **11**, 1098.
340. *Elser (E.)*. Die chemische Zusammensetzung einiger Blütenstaubarten, mit besonderer Berücksichtigung der für die Biene wertvollen Nährstoffe. Liebefeld bei Bern. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Technik und Industrie, **1923**, 181 und 197.
341. *Ephraim (Fritz)*. Chemische Valenz- und Bindungslehre. (Leipzig.) Bern.
342. *Ephraim (Fritz)*. Über die Konstitution der Borwasserstoffe. Bern. Anorg. Lab. d. Univ. — Helv. **11**, 1094.
343. *Eppenberg (Walter)*. Versuche zur massanalytischen Bestimmung von Eiweiss. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
344. *Farine (Georges)*. Complément à l'étude du phénomène de teinture de la soie à l'acétate. Thèse. Bâle.
345. *Ferrero (P.)* et *Bolliger (G.)*. Recherches sur l' α -chloronaphtalène. Etude sur la sulfonation. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 1144.
346. *Ferrero (P.)* et *Conzetti (A.)*. Etude de la fusion alcaline des acides anthracène-mono-sulfoniques. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **11**, 1152.
347. *Fichter (Fr.)* und *Herszbein (Samuel)*. Elektrochemische Oxydation des α -Methylnaphtalins. Basel. Anstalt f. anorg. Ch. — Helv. **11**, 1264.
348. *Fichter (Fr.)* und *Stern (Salomon)*. Über neue Salze des Jod(III)kations. Basel. Anstalt f. anorg. Ch. — Helv. **11**, 1256.
349. *Fierz-David (Hans Eduard)* und *Jaccard (Gaston)*. Über die Konstitution eines neuen Oxy-benzo-fluorenons. Zürich. Org.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 1042.
350. *Fischer (Rudolf)*. Zur Kenntnis des braunen Bruches der Weine. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baragiola).
351. *Furter (Max)*. Analytische Untersuchungen an Derivaten des Blutfarbstoffes. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
352. *Gigon (Alfred)* und *Boulenaz (René)*. Blutzusammensetzung und Blutgerinnung. Basel. Med. Poliklinik. — Bioch. Z. **194**, 83.
353. *Gränacher (Ch.)* und *Kouniniotis (Ch.)*. Zur Kenntnis der β -Sulphydril- α -chinolon- γ -carbonsäure und einiger Chinolonderivate. Zürich. Chem. Inst. d. Univ. — Helv. **11**, 1241.
354. *Gränacher (Ch.)*, *Wolf (G.)* und *Weldinger (A.)*. Zur Kenntnis der Alkylierung von 2,5-Dioxo-piperazinen und Peptiden. Zürich. Chem. Inst. d. Univ. — Helv. **11**, 1228.
355. *Gratsos (Alkimos)*. Über die Hydrierung des Imidazol-Ringes. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
356. *Gyr (Constantin)*. Über die Einwirkung von 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin auf die Anhydride der Phthal-, Homophthal- und der Diphensäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
357. *Haller (R.)*. Das färberische Verhalten der Baumwolle und der aus ihr hergestellten Kunstfasern. Riehen bei Basel (Leipzig).
358. *Helfenstein (Alfons)*. Beitrag zur Anthocyanforschung. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karzer).
359. *Henri (Victor)* und *Schou (Svend Aage)*. Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds. Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes. Zürich. — Z. Physik, **49**, 774.

360. *Herszbein (Samuel)*. Über die Einwirkung von Stannihalogeniden auf einbasische Fettsäuren. Die elektrochemische Oxydation des α -Methyl-naphtalins. Diss. Basel (Prof. Fichter).
361. *Hirschmann (Heinrich)*. Über Abkömmlinge der Camphan-2-carbonsäure. Diss. Basel (Prof. Rupe).
362. *Honegger (Désiré)*. Etudes de volumétrie physico-chimique. Complexes entre les sels et les hydroxydes des métaux alcalins. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
363. *Horiye (Yorisada)*. Methodische Untersuchungen über Mikro-Cholesterinbestimmung. Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Cholesterinstoffwechsel und Bildung der Gallensäure. Bern. Physiol. Inst. — Bioch. Z. **202**, 403 und 409.
364. *Hürlimann (Willi)*. Über Anthocyane. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
365. *Jaccard (Gaston)*. Über Derivate des Benzanthrone und des Chrysofluorenone. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
366. *Kuhn (Paul)*. Zur Theorie der Perkin'schen Synthese. Über den Mechanismus der Reaktion. Zürich. Chem. Inst. d. Univ. — Helv. **11**, 977.
367. *Karrer (P.), Canal (F.), Zohner (K.) und Widmer (Rose)*. Über Lupinin. Zürich. Chem. Inst. d. Univ. — Helv. **11**, 1084.
368. *Karrer (P.), Helfenstein (A.) und Widmer (Rose)*. Zur Kenntnis des Crocetins und Lycopins. Zürich. Chem. Inst. d. Univ. — Helv. **11**, 1201.
369. *Kartagener (M.)*. Pufferstudien. Zur Pufferung der Fäces. Basel. Physiol.-chem. Anstalt d. Univ. — Helv. **11**, 1084.
370. *Kehrmann (Frédéric)*. Gesammelte Abhandlungen, Bd. 5 (Leipzig). Lausanne.
371. *Kehrmann (F.) et Collaud (Charles)*. Sur quelques dérivés de la fluorindine et de la triphène-dioxazine. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 1028.
372. *Kehrmann (F.) und Zweifel (Friedrich)*. Untersuchungen über Carbazolderivate. Lausanne. Org. Lab. d. Univ. — Helv. **11**, 1213.
373. *Kempf (Richard) und Kutter (Fritz)*. Schmelzpunktstabellen zur organischen Molekularanalyse, nebst einer Einführung (Braunschweig).
374. *Koetschet (Pierre)*. Etude sur les sulfamides aromatiques. Thèse. Lausanne (Prof. Goldstein).
375. *Kreis (H.)*. Die Farbenreaktionen des Sesamins. Basel. — Mitt. **19**, 385.
376. *Kuhn (Richard) und Meyer (Karl)*. Über die Autoxydation des Benzaldehyds. Zürich. Lab. f. allg. u. anal. Ch. d. T. H. — Naturwiss. **16**, 1028.
377. *Kuhn (Richard) und Seyffert (Carl)*. Über katalytische Hydrierung von Häminen und Porphyrinen. Zürich. Lab. f. allg. u. anal. Ch. d. T. H. — B. **61**, 2509.
378. *Kuhn (Richard) und Wagner-Jauregg (Theodor)*. Vergleich von natürlichem und synthetischem Cyanidin. Zürich. Lab. f. allg. u. anal. Ch. d. T. H. — B. **61**, 2506.
379. *Lunge (George H.)*. Recherches sur les réactions entre le peroxyde d'azote et l'anhydride sulfureux. Thèse. Genève (Prof. Briner).
380. *Marshall (Harry)*. Zur Kenntnis der Orthoamidobenzolsulfosäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
381. *Nicolet (Georges)*. Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes et de la sensibilisation photochimique. Thèse. Neuchâtel (Prof. Berthoud).
382. *Posternak (S.)*. Sur un nouveau constituant phosphoorganique des hématies. Genève. — C. r. **187**, 1165.
383. *Posternak (Théodore)*. Sur le mode de liaison du phosphore et du fer dans l'ovovitteline. Thèse. Genève (Dr. S. Posternak).
384. *Pritzker (J.)*. Über den Chemismus der Verdorbenheitsreaktion Kreis. Basel — Mitt. **19**, 379.
385. *Rebstein (Otto)*. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der schweizerischen Bitumina. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).

386. *Rivier (H.) et Borel (James)*. Spectres d'absorption des thiurées. Contribution à l'étude de la constitution de la thiurée. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **11**, 1219.
387. *Rosenthaler (L.)*. Über Quecksilber-Verbindungen von Purinderivaten. Bern. Pharmazeut. Inst. d. Univ. — Archiv d. Pharm. **266**, 694.
388. *Ruf (H.)*. Studie über die Entgasung verschiedener Steinkohlentypen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).
389. *Rupe (H.) und Hirschmann (Heinrich)*. Zur Kenntnis der 2-Camphancarbonsäure und der Camphan-ketone. Basel. Anstalt f. org. Ch. — Helv. **11**, 1180.
390. *Ruzicka (L.) und Stoll (M.)*. Über die Oxydation der 13- bis 17-gliedrigen monocyclischen Ketone mit Caro'scher Säure zu den 14- bis 13-gliedrigen Lactonen. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co., A.-G. — Helv. **11**, 1159.
391. *Ruzicka (L.), Stoll (M.) und Schinz (H.)*. Die Ketone des 19-, 21- und 29-gliedrigen Kohlenstoffrings. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Co., A.-G. — Helv. **11**, 1174.
392. *Schläpfer (P.) und Flachs (R.)*. Beitrag zur Bestimmung des Naphthalins in festen, flüssigen und gasförmigen Kohledestillationsprodukten. Zürich. Eidg. Materialprüfungsamt. — Monatsbull. Schweiz. Gas- und Wasserfachm. **8**, 224, 250 und 283.
393. *Schnorj (Paul)*. Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. Thèse. Genève (Prof. Briner).
394. *Stefanovitsch (Georg)*. Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Diss. Univ. Zürich (Prof. Nägeli).
395. *Stern (Salomon)*. Zur Kenntnis der Jodisalze. Über die Einwirkung von Persulfat auf metallisches Quecksilber. Diss. Basel (Prof. Fichter).
396. *Stettbacher (A.)*. Vereinfachung der Kalium- und Natrium-Bestimmung. Oerlikon. — Mitt. **19**, 352.
397. *Stettbacher (A.)*. Zur Unterscheidungsfrage weicherdiger und krystalliner Phosphate. Oerlikon. — Mitt. **19**, 356.
398. *Stoll (A.)*. Zum Vergleich der Mutterkornalkaloide. Basel. — Arch. exp. Pathol. **138**, 111.
399. *Treadwell (W. D.) und Eppenberger (W.)*. Zur Kenntnis des lose gebundenen Schwefels in Hühnerweiss. Zürich. Anal.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. — Helv. **11**, 1042.
400. *Treadwell (W. D.) und Eppenberger (W.)*. Versuch zu einer massanalytischen Gehaltsbestimmung von Eiweisslösungen. Zürich. Anal.-chem. Lab. d. T. H. — Helv. **11**, 1053.
401. *Vogel (Hans)*. Sur la β -arabinosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **11**, 1210.
402. *Weid (Edmond von der)*. Etude sur l'échange dans les combinaisons organiques de l'halogène par le cyanogène au moyen du cyanure cuivreux et de la pyridine. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
403. *Werder (J.)*. Zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **19**, 394.
- A. P.

Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Nitromethan

von Mysore Guru Srinivasa Rao, Collurayana Srikantia
und Mysore Sesha Iyengar.

(9. IV. 29.)

Die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Nitromethan in Gegenwart von verschiedenen Kondensationsmitteln ist schon öfters studiert worden. *Knoevenagel*¹⁾ hat einige primäre und sekundäre Amine verwendet; *Remfrey*²⁾ verwendete, wie *Rosenmund*³⁾, alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel. Einige Phenolaldehyde, z. B. p-Methoxy-salicylaldehyd, konnten durch die obigen Methoden nicht kondensiert werden. Kaliumhydroxyd gibt eine sehr starke Färbung, ohne dass eine Kondensation stattfindet. Vergleichsweise wurde Vanillin nach der *Knoevenagel*'schen Methode kondensiert, und die Verfasser haben die Anwendung dieses Kondensationsproduktes als Indikator in der Acidimetrie und Alkalimetrie schon beschrieben⁴⁾. In der vorliegenden Arbeit wurden viele Kondensationsmittel versucht, und es wurde gefunden, dass Ammoniumacetat in Gegenwart einer kleinen Menge Eisessig als ein sehr gutes Kondensationsmittel wirkt. Die folgenden Aldehyde wurden mit Hilfe von Ammoniumacetat kondensiert: Vanillin, 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd, 2-Äthoxy-4-methoxy-benzaldehyd, und 5-Nitro-2,4-dimethoxy-benzaldehyd. Wo es möglich war, wurden die Aldehyde mit Nitromethan auch in Gegenwart von Methylamin-hydrochlorid kondensiert und eine Mischprobe mit dem aus der Ammoniumacetat-Kondensation erhaltenen Produkt untersucht, um die Identität der Produkte zu prüfen.

Experimentelles.

Allgemeine Methode: 1. Zu 1 g der in 7—12 cm³ absolutem Alkohol gelösten Substanz wurden ½ cm³ Nitromethan, ½ g krystallisiertes Ammoniumacetat und ½ cm³ Eisessig zugefügt, und das Ganze in einer verschlossenen Flasche, die gelegentlich geschüttelt wurde, stehen gelassen. Nach 2—12 Stunden fielen lange gelbe Nadeln aus, die abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute war immer gut, ungefähr 80%.

2. Wenn Methylamin-hydrochlorid verwendet wurde, waren die zuerst ausgeschiedenen Krystalle rein, und das Umkrystallisieren veränderte den Schmelzpunkt nicht.

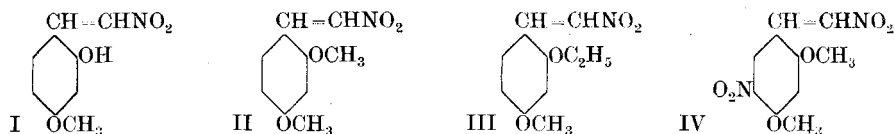
1) B. **37**, 4502—8 (1904).

3) B. **42**, 4780 (1909).

2) Soc. **99**, 282 (1911).

4) Soc. **127**, 560 (1925).

Vanillyliden-nitromethan, erhalten nach Methode (1), gab ein Produkt, das identisch war mit dem nach Methode (2) erhaltenen, welches bei 166° schmolz.



2-Oxy-4-methoxy- ω -nitrostyrol (I).

2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd¹⁾, mit Nitromethan nach (1) kondensiert, gab gelbe Krystalle vom Smp. 171—172°, schwer löslich in Äthyl- und Methyl-alkohol, die mit Kalilauge eine hellrote Lösung, mit Eisen(III)chlorid eine tiefviolette Färbung und mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette schwach fluoreszierende Lösung gaben.

0,1574 g Subst. gaben 11,75 cm³ N₂ (27°, 684 mm)
 C₉H₉O₄N Ber. N 7,18 Gef. N 7,34%

Die Darstellung nach (2) gab eine schlechte Ausbeute. Mit andern Kondensationsmitteln wie Äthylamin-hydrochlorid, Ammoniumcarbonat, Natriumamid, Ammoniak, Zinkchlorid und Essigsäure-anhydrid konnte mit obigen Aldehyden praktisch kein Kondensationsprodukt isoliert werden.

2,4-Dimethoxy- ω -nitrostyrol (II).

Dargestellt aus 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd¹⁾, bildet der Körper nach Methode (1) und (2) gelbe Nadeln vom Smp. 104°. Die Substanz löst sich nicht in Kalilauge, gibt mit Eisen(III)chlorid keine Färbung, und zeigt in konz. Schwefelsäure eine schwache grünlichgelbe Fluoreszenz.

C₁₀H₁₁O₄N Ber. C 57,4 H 5,2 N 6,7%
 Gef. „ 57,30 „ 4,96 „ 7,2%

2-Äthoxy-4-methoxy- ω -nitrostyrol (III).

2-Äthoxy-4-methoxy-benzaldehyd²⁾ gab nach (1) und (2) ein gelbes Kondensationsprodukt vom Smp. 102°. Das Nitrostyrol löst sich nicht in Kalilauge, Äthyl- und Methyl-alkohol, gibt mit Eisen(III)chlorid eine hellrote Färbung und mit konz. Schwefelsäure eine violette Lösung, die bei Verdünnung blauweiss fluoresziert.

0,2230 g Subst. gaben 14,4 cm³ N₂ (23°, 686,7 mm)
 C₁₁H₁₃O₄N Ber. N 6,28 Gef. N 6,52%

¹⁾ Rao und Iyengar, *Perfumery Essent. Oil Record* **14**, 300 (1923).

²⁾ Rao, *Srikantia und Iyengar*, loc. cit.

5- ω -Dinitro-2,4-dimethoxy-styrol (IV).

5-Nitro-2,4-dimethoxy-benzaldehyd¹⁾ gibt nach (2) eine gelbe kristallisierte Substanz vom Smp. 214°. Sie löst sich leicht in Kalilauge zu einer gelben Lösung, gibt mit Eisen(III)chlorid eine tiefrote Färbung, und mit konz. Schwefelsäure eine schwach fluoreszierende Lösung.

0,0952 g Subst. gaben 10,3 cm³ N₂ (22,5°, 686,6 mm)

C₁₀H₁₀O₆N₂ Ber. N 11,02 Gef. 10,95%

Um die Natur der Einwirkung von Ammoniumacetat auf diese Vorgänge zu untersuchen, wird die Kondensation anderer aromatischer Aldehyde mit verschiedenen Substituenten in verschiedenen Stellungen weiter verfolgt.

Zusammenfassung.

Einige Derivate des β -Resorcyaldehydes wurden mit Nitromethan kondensiert unter Anwendung von Ammoniumacetat und Eisessig als Kondensationsmittel.

Central College, Bangalore, und Analytisch-chemisches
Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Recherches sur l' α -chloronaphtalène IV.

La chloruration du naphtalène en phase dissoute

par P. Ferrero et M. Fehlmann.

(9. IV. 29.)

Dans une précédente communication²⁾ nous avons indiqué comment nous avons été amenés à envisager la chloruration du naphtalène en phase dissoute.

Nous avons étudié la chloruration de la décaline par la méthode de pulvérisation par le chlore, puis étendu ce procédé à d'autres dérivés, au naphtalène notamment. Cette chloruration du naphtalène nous intéressait particulièrement, ayant fait, par ailleurs, l'objet d'une étude dans nos laboratoires, étude sur un procédé catalytique en phase gazeuse, en collaboration avec R. Wunenburger³⁾.

Pour appliquer le procédé par pulvérisation il fallait opérer en solution, nous avons choisi pour cela un dissolvant inerte vis-à-vis du chlore, le tétrachlorure de carbone, mais les résultats n'ont pas été favorables; nous avons cherché à en déterminer la cause en opérant dans les conditions habituelles, c'est-à-dire par barbotage de chlore,

¹⁾ Rao, Srikantia und Iyengar, loc. cit.

²⁾ Helv. 11, 763 (1928).

³⁾ Helv. 11, 416 (1928).

en quantité voulue, dans la solution, et les constatations faites alors nous ont conduit à poursuivre cette étude de la chloruration en phase dissoute.

Nous ne reviendrons pas sur les données générales de la littérature concernant la chloruration du naphthalène et renvoyons pour cela au travail déjà cité de *R. Wunenburger*. Nous y avons également souligné l'intérêt que présente une mise au point de l'obtention de l' α -chloronaphthalène, but de notre travail, en vue de sa substitution notamment, à ce sujet voir encore les travaux publiés en collaboration avec MM. *Caflisch*¹⁾ et *Bolliger*²⁾.

On ne trouve mention dans la littérature, au sujet de la chloruration du naphthalène dissout que des indications suivantes:

En opérant en présence de chloroforme, *Schwarzer*³⁾ a obtenu le tétrachlorure 1,2,3,4 qui, par ébullition en milieu soude caustique diluée, se transforme en 1,4-dichloronaphthalène.

La *Badische Anilin- und Sodafabrik* indique dans son brevet⁴⁾ un procédé sans doute très voisin; dans une solution de naphthalène dans du tétrachlorure de carbone, on introduit, à basse température, un courant de chlore; les produits obtenus sont alors soumis à une distillation au vide. On obtient surtout les 1,4- et 1,5-dichloronaphthalènes (80%) et très peu de 1,2 et 1,7. Les isomères peuvent être séparés par recristallisation ou par sulfonation.

Signalons à titre de comparaison, une chloruration de l'antracène dans du benzène⁵⁾, le benzène ne participe pas à la réaction et demeure inaltéré.

Le même phénomène a été constaté dans une condensation du naphthalène avec l'anhydride phtalique, en présence de benzène, par la réaction de *Friedel et Crafts*⁶⁾.

Nos premiers essais ont consisté en somme à reprendre le brevet de la *Badische Anilin- und Sodafabrik*, mais en opérant à l'ébullition du dissolvant plutôt qu'à froid, en vue de parvenir de suite au produit de substitution. Les faibles résultats obtenus nous ont engagé alors à opérer avec d'autres dissolvants, puis sur le vu des nouveaux résultats enregistrés, à entreprendre systématiquement l'étude de cette chloruration.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Appareil.

La chloruration a été effectuée dans le ballon représenté par la figure 1.

¹⁾ *Helv.* **11**, 795 (1928).

²⁾ *Helv.* **11**, 1144 (1928).

³⁾ *B.* **10**, 377 (1877).

⁴⁾ D. R. P. 234 912.

⁵⁾ *Hammerschlag*, *B.* **19**, 1108 (1886).

⁶⁾ *Heller*, *B.* **41**, 3627 (1908).

Le joint dans la cloche de l'agitateur est assuré par de l'acide sulfurique concentré. En sortant du réfrigérant les gaz passent encore dans un flacon-laveur rempli d'eau, destiné à recueillir les petites quantités de dissolvant entraînées par les gaz. L'acide chlorhydrique se dissout en partie, en cas d'échauffement on refroidit extérieurement le flacon. Le débit de chlore et les quantités sont indiqués par un anémomètre, gradué au préalable en gr. de chlore par heure. On contrôle ces données en mesurant l'augmentation de poids. Ce contrôle n'est efficace qu'aux températures élevées. A basse température, il se forme des produits d'addition, en outre l'acide chlorhydrique reste dissout dans la masse, et on ne peut estimer la proportion du chlore de substitution.

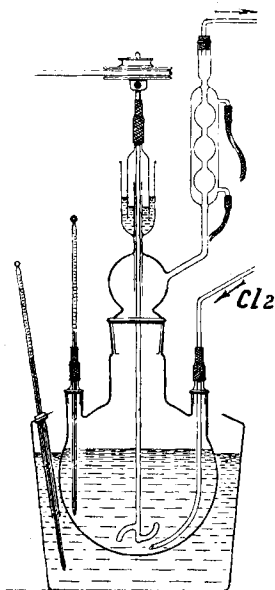


Fig. 1.

Séparation et analyse des produits de réaction.

Les produits sont séparés par distillation fractionnée, si l'on n'opère pas avec grand soin, la teneur en chlore des diverses fractions peut varier. Aussi avons-nous été assez rapidement amenés à perfectionner le mode de distillation décrit dans le travail de *R. Wunenburger*, déjà cité, en vue d'obtenir un α -chloronaphtalène plus pur et de permettre de ce fait un calcul plus exacte des rendements.

En opérant toute la distillation sous un vide de 10 mm. de mercure, la séparation des divers constituants se révèle beaucoup plus efficace. Nous avons employé une colonne à fractionner pourvue de chicanes, de 22 cm. de hauteur et de 8 mm. de diamètre intérieur.

Nous avons adopté le fractionnement suivant:

- 1° de 80 à 115°, naphtalène et α -chloronaphtalène ($C_{10}H_8$, p. d'éb. 86°);
- 2° de 115 à 130°, α -chloronaphtalène (p. d'éb. 118°), la presque totalité passe entre 116 et 120°;

3^o de 130 à 156^o, α -chloronaphtalène et dichloronaphtalène (1,4 surtout, p. d'éb. 144^o);
4^o au-dessus de 156^o, résidu plus ou moins important contenant des trichloronaphtalènes.

Dans ces conditions, et en travaillant soigneusement, la teneur en chlore de chacune des fractions se montre remarquablement constante et, dans les limites où nous avons opéré, indépendante des variations de la chloruration. Les dosages effectués sur un grand nombre de distillations nous ont donné les chiffres suivants:

1^{re} fraction de 54 à 58% en α -chloronaphtalène,
2^{me} fraction de 96 à 97% en α -chloronaphtalène,
3^{me} fraction de 22 à 25% en α -chloronaphtalène.

L' α -chloronaphtalène ainsi obtenu est, de par ses constantes, presque pur. Une redistillation soignée ne permet d'y retrouver que 1 à 2% de naphtalène et autant de dichloronaphtalène.

Le chlore est dosé par combustion en présence de chaux pure d'après *Liebig*¹⁾.

Description d'une chloruration.

On introduit dans le ballon 256 gr. de naphtalène (2 mol.), 1,28 gr. d'iode (½%) et 500 gr. de benzène, le tout est taré. Au moyen d'un bain d'huile, on porte la température à 78^o. Un courant de chlore de 35 gr. par heure est introduit, et ceci jusqu'à une augmentation de poids de 71 gr., ce qui demande 4 h. 10 minutes. L'agitation doit être maintenue très rapide, l'extrémité du tube d'arrivée du chlore est effilée pour réaliser la meilleure diffusion possible du chlore dans la masse.

La réaction achevée, le benzène est éliminé du produit par distillation. Des vérifications du titre en chlore du benzène recueilli nous ont montré qu'il se forme au maximum 1% de chlorobenzène. Le dissolvant, *que l'on récupère presque quantitativement*, n'est donc que très peu attaqué, du moins dans les conditions décrites, car nous verrons qu'avec des dilutions plus grandes, cette attaque tend à croître de façon notable.

Le naphtalène chloré est soumis à la distillation fractionnée au vide, comme nous l'avons indiqué:

La première fraction pèse 56 gr. et titre 12,2% en chlore, ce qui correspond à 57% d' α -chloronaphtalène.

La seconde fraction pèse 212 gr. et titre 21,7% en chlore. Par redistillation on constate un titre en α -chloronaphtalène de 96%.

La troisième fraction pèse 31 gr. et titre 32,4% en chlore, ce qui correspond à 25% d' α -chloronaphtalène.

Il reste un résidu de 24 gr. constitué par un peu de dichloronaphtalène et principalement du trichloronaphtalène.

Les rendements calculés sont tous des rendements chimiques. Pour l' α -chloronaphtalène, nous donnons en premier lieu le rendement sur le naphtalène originel, en second lieu celui sur le naphtalène consommé. Les rendements du dichloronaphtalène et du résidu (calculé en trichloronaphtalène) sont rapportés au naphtalène consommé.

Calcul des résultats:

¹⁾ Pour les détails d'ordre expérimental, se référer à la thèse de *M. Fehmann* (Genève 1928).

	gr. C ₁₀ H ₈	gr. C ₁₀ H ₇ Cl	gr. C ₁₀ H ₆ Cl ₂	gr. résidu C ₁₀ H ₅ Cl ₃
1re fraction . . .	24	32		
2me fraction . . .	4	204	4	
3me fraction . . .		8	23	
4me fraction . . .				24
Total	28	244	27	24

Ce qui correspond pour :

l' α -chloronaphtalène à un rendement chimique sur le
 naphtalène originel de 75%
 et sur le naphtalène consommé (228 gr.) de 84%
 le dichloronaphtalène sur le C₁₀H₈ consommé de 8%
 et le résidu sur le naphtalène consommé de 6%

Au point de vue pratique, la première fraction serait remise en œuvre dans une opération suivante, nous avons constaté que l' α -chloronaphtalène qu'elle contient se récupère alors tel quel, sans être sujet, dans nos conditions opératoires, à une chloruration plus poussée.

Toutes les chlorurations ont été effectuées sur deux molécules de naphtalène (256 gr.), et avec un débit, sauf indication contraire, de 35 gr. de chlore par heure.

Au point de vue catalytique, nous avons retrouvé ici l'orientation spécifique, déjà signalée¹⁾, de monohalogénéation, due à l'iode.

Ce catalyseur est donc, vu sa solubilité et son grand pouvoir ionisant, particulièrement indiqué dans le cas de la chloruration en phase dissoute. Il faut souligner qu'il ne se volatilise pas avec l'acide chlorhydrique au cours de la chloruration ou de la distillation, on peut donc facilement éviter toute perte du catalyseur, il se retrouve du reste presque totalement dans la première fraction de distillation, d'où il n'est même pas nécessaire de l'extraire, cette première fraction devant resservir.

1. Chloruration dans divers dissolvants.

N° 1. Chloruration dans différents dissolvants.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augment. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
47	CCl ₄ 400	78°	70	385	59	23
7	C ₆ H ₆ 500	78°	74	480	60	23
21	C ₆ H ₅ Cl 400	126°	74	380	40	16
49	C ₆ H ₄ Cl ₂ 400 ²⁾	160°	72	410	16	6
50	C ₆ H ₅ CH ₃ 500	110°	72	330	ca. 240	90
51	C ₁₀ H ₁₈ (Décaline) 500	126°	72	100	246	96

¹⁾ Ferrero et Wunenburger, loc. cit.

²⁾ Grandes difficultés de séparer le dissolvant du produit chloré. Noircissement pendant la réaction, oxydation partielle.

N ^o	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
47	158	10	109	49	64	3	31
7	201	17	59	62	80	5	16
21	235	21	34	72	85	6	9
49	228	56	17	70	75	15	4
50	—	330 gr. dissolvant soit $\frac{2}{3}$, le reste est fort. chloré sur — CH ₃					
51	—	100 gr. dissolvant soit $\frac{1}{5}$, le reste passablem. d'octaline, chloro-décaline et un peu de prod. sup.					

Les résultats permettent de suite une constatation inattendue, à savoir que la dilution, qui devrait favoriser une meilleure répartition du chlore sur le naphthalène, n'est ici qu'un facteur secondaire, la nature chimique du dissolvant, bien plus que ses proportions, étant influante et jouant le rôle déterminant.

Il faut distinguer deux cas :

1^o Le cas de dissolvants ne pouvant réagir avec le chlore (produits perchlorés, par exemple le tétrachlorure de carbone). On constate que les résultats sont médiocres, plus mauvais même qu'en l'absence de dissolvant.

2^o Le cas de dissolvants susceptibles d'être chlorés; ce cas comporte deux modes de réaction bien différents :

a) Le dissolvant semble être protégé contre l'halogénéation par le naphthalène (nous verrons que même en présence d'iode comme catalyseur, cette protection est pratiquement totale); en ce qui concerne le naphthalène, les résultats sont nettement améliorés, ainsi que le montrent les essais dans le benzène et dans le chlorobenzène, dans ce dernier surtout, à cause de l'élévation de la température.

b) Le dissolvant est fortement chloré, mais protège le naphthalène de l'halogénéation. C'est le phénomène inverse du précédent; voir les essais dans le toluène et la décaline; l'opération en ce qui concerne le chloronaphthalène devient impraticable.

On peut donc bien conclure que la dilution n'intervient pas seule ici, qu'elle est même secondaire, et que la nature chimique du dissolvant est déterminante, à côté des conditions de la chloruration (température, quantité de chlore, etc.).

Les résultats enregistrés (notamment avec le benzène et le chlorobenzène) nous ont engagé à poursuivre méthodiquement ce mode de chloruration du naphthalène. Un premier point était de voir, dans ces conditions, l'influence de l'iode, en tant que catalyseur.

2. Influence de l'iode.

De la comparaison des divers résultats du tableau N^o 2 on peut déduire l'influence de l'iode :

N° 2. Influence de l'iode et du chlorure ferrique.

N°	Dissolvant empl. gr.	Cata- lyseur	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
						gr.	%
2	—		126°	{ 74	—	41	16
5	—	½%	126°	{ 74	—	37	14
47	CCl ₄ 400		78°	{ 70	380	59	23
48	»	½%	78°	{ 73	385	31	12
7	C ₆ H ₆ 500		78°	{ 74	480	60	23
15	»	½%	78°	{ 71	488	28	11
21	C ₆ H ₅ Cl 400		126°	{ 74	380	40	16
26	»	½%	126°	{ 66	386	33	13
52	C ₆ H ₅ Cl 400	FeCl ₃ ½%	126°	73	390	38	15

N°	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
2	210	25	49	65	77	8	13
5	237	26	20	73	84	8	5
47	158	10	109	49	64	3	31
48	230	35	43	71	80	10	10
7	201	17	59	62	80	5	16
15	244	25	24	75	84	7	6
21	235	21	33	72	85	6	9
26	258	17	16	80	92	5	1
52	220	48	11	68	80	14	3

Dans tous les cas, la proportion du naphthalène chloré augmente, celle des dérivés polychlorés diminue, ce qui souligne l'orientation de la chloruration vers la monohalogénéation; le rendement chimique en α -chloronaphthalène sur le naphthalène consommé est de ce fait fortement amélioré.

La présence d'iode, en outre, ne modifie pas les précédentes conclusions sur le rôle de la nature du dissolvant, l'ordre établi des dissolvants, au point de vue rendement, est maintenu: tétrachlorure de carbone, naphthalène seul, benzène et chlorobenzène. Soulignons à nouveau que le benzène et le chlorobenzène demeurent, même en présence d'iode, protégés de la chloruration par le naphthalène.

Le chlorure ferrique, lui, oriente la réaction vers la polyhalogénéation. Un essai a été tenté avec, comme catalyseur, un mélange de chlorure ferrique (½%) et d'iode (1/20%), mais l'adjonction de cette petite quantité d'iode n'améliore pas les résultats dans une mesure

appréciable, la réaction demeurant fortement orientée vers la polyhalogénéation¹⁾.

A titre de comparaison, le tableau N° 3 donne, en fonction de la quantité de chlore employée, et en l'absence de catalyseur, les résultats de la chloruration du naphthalène selon la méthode habituelle, par barbotage de chlore dans la masse fondue.

N° 3. Degré de chloruration dans du naphthalène fondu.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
1		126°	68		69	27
2		126°	74		41	16
3		126°	90		17	7
4		126°	97		17	7

N°	C ₁₀ H ₇ Cl		C ₁₀ H ₅ Cl ₃	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
	gr.	gr.	(Résidu) gr.	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
1	188	25	29	58	79	9	9
2	210	25	49	65	77	8	13
3	220	47	49	68	72	15	14
4	205	49	69	63	67	16	16

Nous avons opéré à la température d'ébullition du chlorobenzène, ces chiffres se comparent donc avec ceux obtenus en solution dans le chlorobenzène. On voit que le rendement chimique ne dépasse pas 80%, il se forme environ 20% de produits supérieurs.

En présence d'iode, ce rendement peut atteindre 84%, il se forme encore 15% de produits supérieurs.

3. Etude de la chloruration dans le benzène.

a) Sans catalyseur.

I. Influence de la température.

Les résultats les meilleurs (rendement de 70—80%) sont obtenus à l'ébullition du dissolvant, à température plus basse le rendement diminue, pour n'atteindre que 50% en *α*-chloronaphtalène vers 25°.

Il se forme une forte proportion de produits supérieurs, par décomposition, lors de la distillation, des produits d'addition.

¹⁾ Signalons que la chloruration en présence de mélanges iode-fer, comme catalyseur, vient de faire l'objet d'une étude plus poussée en série benzénique (*Fierz-David*, *Naturwiss.* **17**, 13 (1929). Zürich, Chem.-techn. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochsch.).

II. Degré de la chloruration.

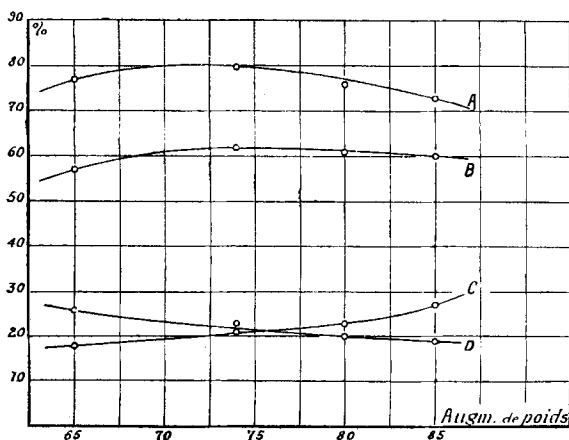
Les résultats qui figurent au tableau N^o 4 et au graphique 1 montrent que la quantité optima de chlore est ici de 73 gr.

N^o 4. Degré de la chloruration dans du benzène.

N ^o	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
6	500	78 ^o	65	473	67	26
7	500	78 ^o	74	485	60	23
8	500	78 ^o	80	480	50	20
9	500	78 ^o	85	480	48	19

N ^o	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
6	185	15	45	57	77	5	13
7	201	17	49	62	80	5	16
8	198	19	64	61	76	6	17
9	194	29	68	60	73	9	18

Graphique 1.



A signifie dans tous les graphiques, le rendement sur le naphthalène consommé.

B signifie, dans tous les graphiques, le rendement sur le naphthalène originel.

C signifie, dans tous les graphiques, la somme des rendements de di- et tri-chloro-naphthalène.

D signifie, dans tous les graphiques, la quantité en % du naphthalène non entré en réaction.

b) Avec catalyseur.

I. Influence de la température.

Les variations de la température sont moins influentes qu'en l'absence de catalyseur, l'optimum reste à l'ébullition (voir sous chlorobenzène).

II. Degré de la chloruration.

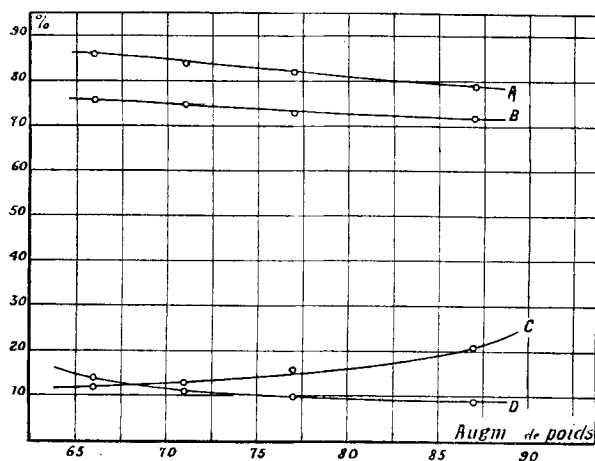
Les résultats figurent au tableau N° 5 et au graphique 2.

N° 5. Degré de la chloruration dans du benzène + 1/2% d'iode.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
14	500	78°	66	480	35	14
15	500	78°	71	488	28	11
16	500	78°	77	485	26	10
17	500	78°	87	479	24	9

N°	C ₁₀ H ₇ Cl			Rdt.			
	gr.	gr.	(Résidu) gr.	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
14	242	22	20	76	86	7	5
15	244	25	24	75	84	7	6
16	238	32	27	73	82	9	7
17	235	35	48	72	79	10	11

Graphique 2.



La quantité optima de chlore est de 67 gr.

c) Rôle de la dilution.

La meilleure dilution est de 450—500 gr. de benzène pour deux molécules de naphthalène. Plus la dilution diminue (avec ou sans iode), plus on se rapproche des résultats obtenus avec le naphthalène seul, la polychloruration augmente. Si l'on dilue trop, par contre, le dissolvant se chlore, et ceci de plus en plus. A la dilution indiquée comme optima, le dissolvant, ainsi que nous l'avons déjà souligné, est très peu attaqué, même en présence d'iode.

N° 6. Dilution dans le benzène + ½% d'iode.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
18	700	78°	68	678	51	20
15	500	78°	71	488	28	11
19	400	78°	74	375	25	10

N°	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
18	220	15	33	68	84	5	8
15	244	25	24	75	84	7	6
19	233	46	35	72	79	13	8

L'élévation de la température se montrant favorable, nous avons, dans ce but, poursuivi cette étude avec le chlorobenzène, comme dissolvant.

4. Etude de la chloruration dans le chlorobenzène.

a) Sans catalyseur.

I. Influence de la température.

Avec le monochlorobenzène, comme pour le benzène, l'optimum est à l'ébullition (126—128°). A 78° on retombe sur les résultats dans le benzène; voir le tableau N° 7.

N° 7. Influence de la température dans le chlorobenzène, comparaison avec le benzène.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
7	C ₆ H ₆ 500	78°	74	480	60	23
24	C ₆ H ₅ Cl 500	78°	74	485	56	22
21	» 400	126°	74	380	40	16

N ^o	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
7	201	17	59	62	80	5	16
24	200	13	56	61	79	4	15
21	235	21	33	72	85	6	9

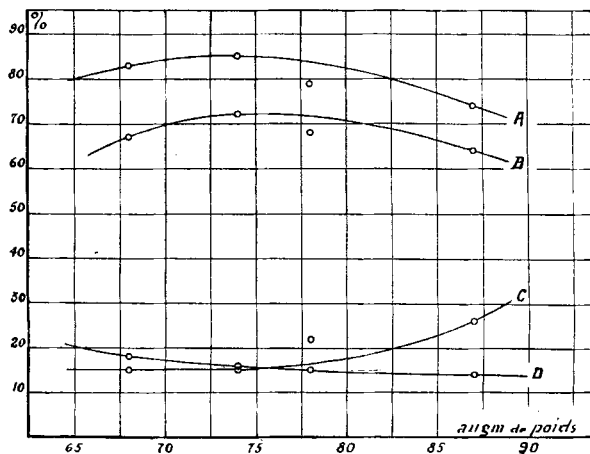
II. Degré de la chloruration.

N^o 8. Degré de la chloruration dans le chlorobenzène.

N ^o	Dissolvant empl. gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
20	400	126°	68	386	49	18
21	400	126°	74	380	40	16
22	400	126°	78	381	37	15
23	400	126°	87	384	35	14

N ^o	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
20	217	20	33	67	83	6	9
21	235	21	33	72	85	6	9
22	220	23	59	68	79	7	15
23	208	35	65	64	74	10	16

Graphique 3.



La quantité optima de chlore est, dans ces conditions, de 70—73 gr.

III. Influence de la dilution.

Même comportement et mêmes remarques qu'avec le benzène, que l'on opère en présence ou en l'absence d'iode. Dilution optima pour deux molécules de naphthalène: 400—500 gr. (voir les chiffres en présence d'iode).

b) Avec catalyseur.

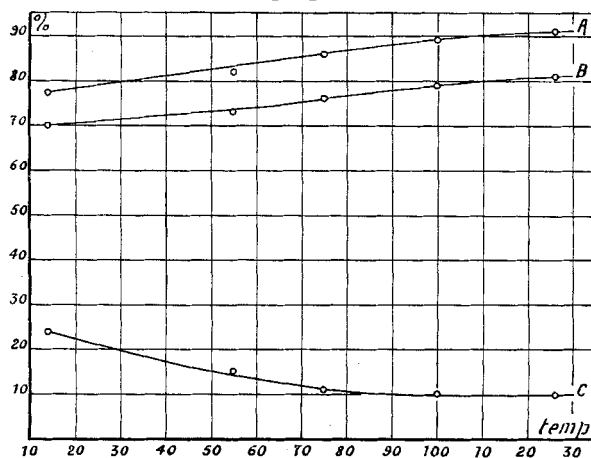
I. Influence de la température.

N° 9. Influence de la température dans le chlorobenzène + ½% d'iode

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
30	500	14°	114	485	27	11
31	500	55°	81	493	31	12
32	500	75°	72	495	28	11
33	500	100°	70	492	29	11
27	500	126°	70	485	29	11

N°	C ₁₀ H ₇ Cl		C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel		Rdt. C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.		Rdt. C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.	
	gr.	gr.		gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
30	227	41	56	70	77	11	13		
31	236	30	22	73	82	9	6		
32	249	25	17	76	86	7	4		
33	258	28	10	79	89	8	2		
27	262	32	6	81	91	9	1		

Graphique 4.



Ici aussi l'influence des variations est moins forte qu'en l'absence d'iode. On retrouve à 78° le chiffre du benzène, optimum également à l'ébullition.

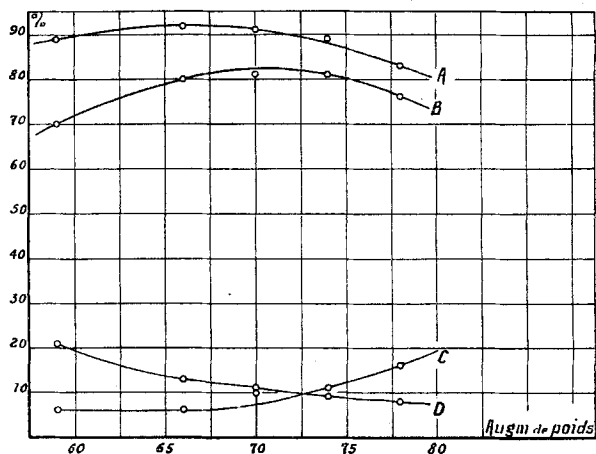
II. Degré de la chloruration.

N° 10. Degré de la chloruration dans le chlorobenzène + ½% d'iode.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
25	500	126°	59	490	53	21
26	500	126°	66	486	33	13
27	500	126°	70	485	29	11
28	500	126°	74	485	22	9
29	500	126°	78	487	21	8

N°	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
25	228	17	6	70	89	5	1
26	258	17	6	80	92	5	1
27	262	32	6	81	91	9	1
28	263	44	6	81	89	11	1
29	247	49	10	76	83	14	2

Graphique 5.



L'optimum ici (126—128°) est de 66 gr. d'augmentation de poids.

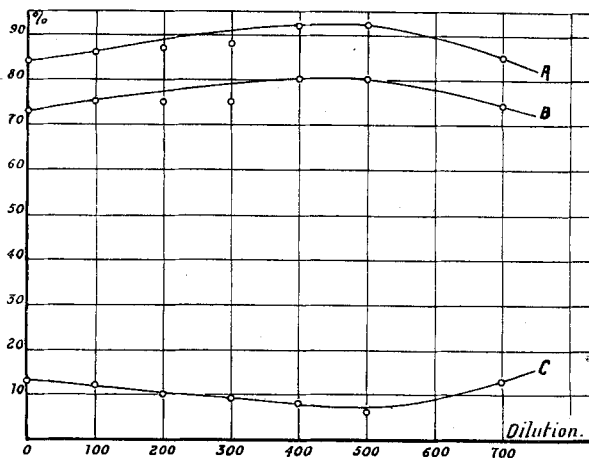
III. Influence de la dilution.

N° 11. Dilution dans le chlorobenzène + ½% d'iode.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
34	700	126°	68	700 ¹⁾	19	7
26	500	126°	66	486	33	13
35	400	126°	68	386	35	14
36	300	126°	67	300	36	14
37	200	126°	70	190	32	13
38	100	126°	74	95	34	13
5	—	126°	74	—	37	14

N°	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu) gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
34	240	45	5	74	80	12	1
26	258	17	6	80	92	5	1
35	258	24	12	80	92	7	1
36	245	27	6	75	88	8	1
37	245	30	6	75	87	9	1
38	245	35	7	75	86	10	2
5	237	26	20	73	84	8	5

Graphique 6.



La dilution la plus favorable est également de 400 à 500 gr. Même remarque qu'en l'absence d'iode et que dans le cas du benzène, une trop forte dilution provoque une halogénéation du dissolvant.

¹⁾ Contient encore C₁₀H₈.

IV. Influence de la quantité de catalyseur.

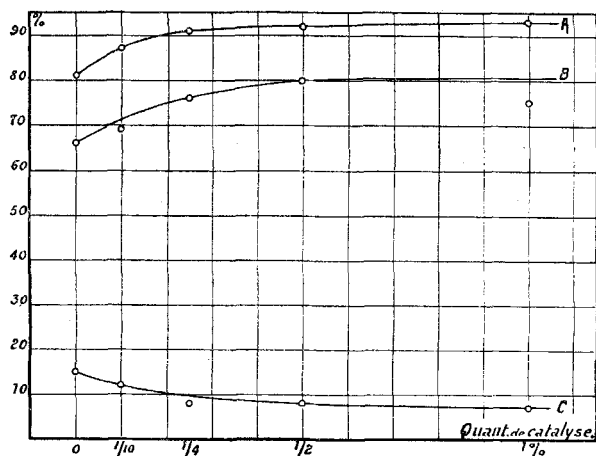
Ce facteur important devait être encore déterminé:

N° 12. Influence du catalyseur dans le chlorobenzène. Temp. 126°

N°	Dissolvant gr.	Cata- lyseur	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
20	400	—	68	386	47	18
39	400	1 ⁰ / ₁₀₀	65	380	53	21
40	400	1 ⁰ / ₄	67	390	41	16
41	400	1 ⁰ / ₂	68	386	35	14
42	400	1%	66	380	52	20

N°	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	C ₁₈ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
20	234	20	33	66	81	6	9
39	224	15	26	69	87	5	7
40	248	18	12	76	91	5	3
41	258	24	12	80	92	7	1
42	244	19	6	75	93	6	1

Graphique 7.



(Comparer l'essai avec le chlorure ferrique, tableau 2, N° 52).

La proportion optima est de 1/4 à 1/2 %, en poids, par rapport au naphthalène; au delà les rendements ne sont plus sensiblement améliorés.

5. Chloruration dans le p-dichlorobenzène.

Nous venons de constater qu'aux différents points de vue envisagés le chlorobenzène intervient dans la chloruration du naphthalène exactement comme le benzène, l'élévation de la température de réaction, seule, conduit à de meilleurs rendements.

Nous avons alors pensé opérer encore plus haut (160°) en choisissant comme dissolvant le p-dichlorobenzène. Le résultat n'a pas été celui que nous attendions, on constate une oxydation partielle de la masse, qui noircit, et les rendements baissent. (Voir tableau N° 1, essai 49). Nous avons employé du p-dichlorobenzène technique.

Dans le tableau N° 13 et le graphique 8, nous réunissons quelques chlorurations caractéristiques mettant en évidence l'influence de la température:

N° 13. Influence de la température.

N°	Dissolvant gr.	Temp.	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	
					gr.	%
10	C ₆ H ₆ 500	25°			24	10
11	»	41°	112		29	12
12	»	56°	86		42	17
17	»	78°	74	485	60	23
21	C ₆ H ₅ Cl 400	126°	74	380	40	16
49	C ₆ H ₄ Cl ₂ 400	160°	72	410	16	6

N°	C ₁₀ H ₇ Cl gr.	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ gr.	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ gr. (Résidu)	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ originel	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₆ Cl ₂ sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
10	162			50	55	} Beaucoup	
11	182			56	63		
12	196			60	72		
17	201	17	49	62	80	5	16
21	235	21	33	72	85	6	9
49	238	56	17	70	75	15	4

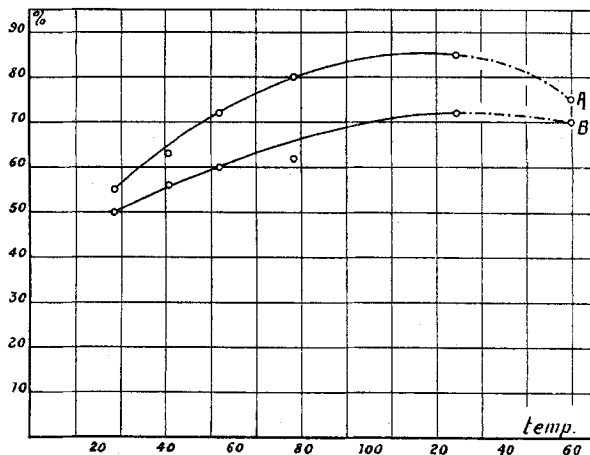
Influence du débit de chlore.

Restait à voir, dans les divers cas étudiés, l'influence du débit du chlore.

Nous avons porté le débit habituel de 35—40 gr. par heure à 70—80 gr./h. de chlore. Dans nos conditions d'appareil, c'est le débit maximum réalisable, au-dessus le chlore s'échappe en partie sans réagir. Le tableau N° 14 montre que, soit dans le benzène, soit dans le chlorobenzène, en dilution optima, ou en milieu plus concentré, en l'absence

ou en présence d'iode, les variations de débit, dans les limites indiquées, sont pratiquement sans influence. Les rendements en α -chloronaphthalène et ceux des dérivés polychlorés ne varient pas. On a donc avantage à opérer au voisinage du débit maximum possible pour l'appareil considéré.

Graphique 8.



N° 14. Débit.

C_6H_6 : Temp. 78°

C_6H_5Cl : Temp. 126°

N°	Dissolvant gr.	Débit	Augm. de poids	Dis- solvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	
					gr.	%
6	C_6H_6 500	35 g/h.	74	480	60	23
46.	C_6H_6 500	70 g/h.	74	475	54	21
26	C_6H_5Cl 500	35 g/h.	66	486	33	13
43	C_6H_5Cl 500	70 g/h.	68	486	29	12
44	C_6H_5Cl 400	35 g/h.	68	386	35	14
45	C_6H_5Cl 400	70 g/h.	68	389	29	12

N°	$C_{10}H_7Cl$ gr.	$C_{10}H_6Cl_2$ gr.	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu) gr.	Rdt.	Rdt.	Rdt.	Rdt.
				$C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ originel	$C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	$C_{10}H_6Cl_2$ sur $C_{10}H_8$ cons.	$C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
6	201	17	59	62	80	5	16)
46	202	15	63	62	78	5	17)
26	258	17	6	80	92	5	1)
43	259	26	5	80	90	7	1) $\frac{1}{2}\%$ J_2
44	258	24	12	80	92	7	1)
45	256	28	5	79	89	8	1) $\frac{1}{2}\%$ J_2

L'iode ne semblerait donc pas intervenir sur la vitesse de réaction, mais uniquement par sa propriété d'orienter la chloruration vers la monohalogénéation.

Résumons les principales *conclusions* qui se dégagent de cette étude de la chloruration du naphthalène en phase dissoute.

En outre des conditions de la chloruration, la nature même du dissolvant, bien plus que ses proportions, est influente et se trouve déterminante. La dilution n'est ici qu'un facteur secondaire.

C'est ainsi qu'en opérant avec un dissolvant inerte vis-à-vis du chlore, tel que le tétrachlorure de carbone, on trouve des résultats inférieurs, même, en α -monochloronaphtalène, à ceux obtenus par la chloruration directe du naphthalène fondu¹⁾, il subsiste encore beaucoup de naphthalène alors que la formation des dérivés polychlorés est déjà importante. En présence de benzène, par contre, et de chlorobenzène surtout (vu la température plus élevée réalisable), les rendements sont nettement améliorés; ces dissolvants sont protégés de la chloruration par le naphthalène, même en présence d'iode. Mais si l'on opère en présence de dissolvants peu stables vis-à-vis du chlore, c'est le phénomène inverse qui se produit: le dissolvant se chlore et protège le naphthalène, le procédé devient inemployable.

Ainsi, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, un dissolvant inerte vis-à-vis du chlore (perchloré) se révèle défavorable à la monohalogénéation, et, dans le cas particulier, les dissolvants à caractère purement aromatique (par opposition à des dissolvants à caractère aliphatico-aromatique, tels que le toluène, ou hydroaromatique, tels que la décaline) se sont montrés les plus appropriés. La nature chimique du dissolvant doit donc influencer directement et les résultats dépendent des affinités relatives vis-à-vis du chlore du dissolvant et du naphthalène.

Ces recherches sont actuellement poursuivies à l'Université de Genève, avec la collaboration de M. Corbaz, pour voir jusqu'à quel point ce procédé de chloruration peut être généralisé à d'autres dérivés en présence de dissolvants semblables ou différents (à caractère aliphatique non perchloré notamment), et s'il est possible de trouver une relation définie, fonction de ces affinités vis-à-vis du chlore.

La présence d'iode, comme catalyseur, ne modifie pas les précédentes conclusions. Cependant, les résultats sont améliorés dans tous les cas envisagés, la proportion du monochloronaphtalène augmente, celle des dérivés polychlorés diminue, ce qui souligne, comme en phase gazeuse, l'orientation vers la monohalogénéation. La proportion optima

¹⁾ Deux brevets tout récemment parus (E. P. 291,849 et 292,056) de la *British Dyestuffs Corporation Ltd.* confirment cette observation, en revendiquant, comme le D. R. P. 234,912 de la *B. A. S. F.*, déjà cité, une chloruration, à froid, du naphthalène, en solution dans du tétrachlorure de carbone, et en présence de chlorure ferrique, en vue de l'obtention de dérivés polychlorés de consistance cirreuse (C. 1928, II, 2286).

du catalyseur est de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}\%$, en poids, par rapport au naphthalène; le catalyseur peut être, sans difficultés, totalement récupéré, et se retrouve notamment dans la première fraction de distillation, fraction qui est remise en œuvre dans une opération subséquente.

Le chlorure ferrique oriente, lui, vers la polyhalogénéation, aussi, lorsque l'on veut obtenir, comme ici, un produit monohalogéné, est-il préférable d'opérer sans catalyseur, plutôt qu'en présence de chlorure ferrique.

La proportion du dissolvant, la dilution, joue également un rôle, son influence est identique avec le benzène ou le chlorobenzène, que l'on soit en présence ou non de catalyseur. Plus la quantité du dissolvant est faible, plus on se rapproche des conditions en l'absence de dissolvant, la polychloruration augmente. Si, par contre, la proportion du dissolvant est trop élevée, on constate, et ceci de plus en plus, une chloruration du dissolvant. La proportion optima est de 400 à 500 gr. pour deux molécules de naphthalène.

L'élévation de la température de réaction, qui explique les résultats supérieurs obtenus en milieu chlorobenzène, par rapport au benzène, semble cependant comporter une limite, puisqu'en opérant à 160° , dans le p-dichlorobenzène, on constate une oxydation partielle de la masse et une diminution des rendements.

L'influence du degré de la chloruration a été étudié, il faut une augmentation de poids, en chlore, sensiblement égale à la théorie, légèrement moins en présence de catalyseur.

Le débit de chlore est sans influence marquée, il est nécessaire, par contre, que ce dernier soit convenablement divisé dans la masse par une agitation très rapide, et que l'ouverture du tube d'introduction soit effilée.

Les conditions optima réalisées sont les suivantes:

Deux molécules de naphthalène, $\frac{1}{2}\%$ d'iode et 450 gr. de chlorobenzène; température de $126-128^\circ$, augmentation de poids de 66 à 68 gr.

Le rendement chimique en α -chloronaphthalène sur le naphthalène originel est de 81%, et sur le naphthalène consommé de 92%.

Il se forme 6 à 7% de produits polychlorés.

En vue de comparer de façon absolue les principaux résultats obtenus, au point de vue α -chloronaphthalène, envisageons le produit du rendement chimique sur le naphthalène originel par celui sur le naphthalène consommé, produit qui exprime, en somme, l'efficacité du procédé.

Les chiffres qui suivent sont tirés du tableau N° 2.

	Dans CCl ₄ à 78°	Dans C ₆ H ₆ à 78°	C ₁₀ H ₈ à 126°	Dans C ₆ H ₅ Cl à 126°
Sans catalyseur	31,4	49,6	50,0	61,2
Avec $\frac{1}{2}\%$ d'iode	56,7	63,0	61,2	74,5

On constate que les résultats en milieu chlorobenzène sont de 17 à 18% supérieurs à ceux obtenus sans dissolvant, que l'on soit ou non en présence d'iode¹⁾.

En achevant cet exposé, nous tenons à exprimer à la *Société pour l'Industrie Chimique à Bâle* notre vive reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail. Nous voulons également remercier Monsieur le *Professeur Briner* pour les précieux conseils dont il nous a entouré au cours de nos recherches et des divers travaux sur ce domaine de l' α -chloronaphtalène.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention de l'*Aluminium-Fonds Neuhausen*, que le Comité de cette Fondation trouve ici l'expression de notre gratitude.

Laboratoires de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève.

¹⁾ Dans le *Journal für praktische Chemie* [2] **120**, 177—178, de novembre 1928, *Traubenberg* et *Wasserman* font part d'un procédé très voisin du nôtre, étudié dans le laboratoire de la *Chemische Fabrik à Rubeschnoje* (U. R. S. S.). Selon ce travail, daté du 17 août 1928, on opère la chloruration du naphtalène à froid, en présence de fer, en solution dans du benzène. Nous nous devons de souligner que les conditions décrites ne sauraient être optima pour l'obtention de l' α -chloronaphtalène, tous nos essais en effet (de même que les indications de la littérature) confirment qu'une basse température et que la présence de fer, comme catalyseur, favorisent la polyhalogénéation.

En outre, les auteurs, signalant la publication de *Ferrero* et *Wunenburger* sur la chloruration du naphtalène en phase gazeuse (datant du 17 mars 1928), parue dans les *Helv. chim. acta* **11**, p. 416, revendiquent une priorité sur eux, l'étude de leur chloruration dans le benzène ayant été, selon leur dire, entreprise encore antérieurement.

Traubenberg et *Wasserman* qui ne mentionnent que le procédé en phase gazeuse, ignorent donc la similitude de nos travaux. A la fin de notre publication avec M. *Wunenburger* dans les *Helv. chim. acta* nous signalions la nouvelle étude sur le procédé en phase dissoute, mais ceci ne figure pas dans le résumé donné par le C. **1928**, I, 2822, ce qui probablement explique le silence des auteurs en question sur cette étude. (Voir aussi *Helv. chim. acta* **11**, p. 775).

Nous ne pouvons que contester la priorité revendiquée par *Traubenberg* et *Wasserman* sur la chloruration du naphtalène, en phase dissoute particulièrement.

Au point de vue du procédé en phase gazeuse contentons-nous de donner les dates suivantes :

15 juillet 1927, dépôt de la demande de brevet suisse N° 42,645 (*Ferrero* et *Wunenburger*), 3 septembre 1927 communication à l'Assemblée de la Société Helvétique des Sciences Naturelles à Bâle, 1927 publication de la thèse de doctorat de M. *Wunenburger*.

Le procédé en phase dissoute a fait l'objet d'une première communication (*Ferrero*, *Wunenburger* et *Fehlmann*) le 1er décembre 1927 à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève, puis du dépôt d'un pli cacheté à la Société Suisse de Chimie le 17 février 1928 (No. 1961).

Le 30 avril 1928 la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle a déposé pour ce procédé une demande de brevet suisse (N° 56,402) au nom de MM. *Ferrero* et *Fehlmann*.

La thèse de doctorat de M. *Fehlmann*, acceptée en mars par la Faculté des Sciences de l'Université de Genève, a été publiée en mai 1928. A part la publication in extenso de cette thèse, nous avons différé jusqu'à ce jour toute publication détaillée dans un périodique scientifique, vu le dépôt signalé d'un brevet suisse, et les essais de fabrication industrielle en cours.

Synthèse de la hexahydro- β -collidine

par M. de Montmollin et M. Martenet.

(9. IV. 29.)

En 1919 dans cette revue, *Ruzicka*¹⁾ a montré l'intérêt théorique que présentait une synthèse d'un dérivé pyridique disubstitué du genre de la β -collidine, puisque telle synthèse, venant combler une lacune, fournirait le chaînon manquant à la belle suite de réactions dues aux *Rabe*, *Königs*, *Kaufmann* et autres²⁾, tendant à l'édification purement synthétique des alcaloïdes du quinquina.

A peu près à la même époque, *Königs*³⁾ relevait cette même lacune dans les termes suivants: « Jusqu'à ce jour on n'est pas arrivé à préparer la β -collidine par synthèse ».

Cet auteur ignorait encore que *Ruzicka* dans la première des publications précitées, en collaboration avec *V. Fornazir*, comblait cette lacune en réalisant, à partir de l'ester acétylacétique monoéthylé, de l'ester cyanacétique et de l'ammoniaque, une synthèse de la β -collidine, par une heureuse application de la cyclisation de *Guareschi*⁴⁾: Une solution du problème était donc ainsi donnée et comme le dit l'auteur lui-même: « la collidine ainsi obtenue s'identifiait par ses propriétés avec le produit qui jusqu'alors n'avait été obtenu qu'à partir des alcaloïdes du quinquina »⁵⁾.

Cette solution était-elle la seule conduisant à des dérivés β, γ , disubstitués de la pyridine connue à ce jour?

Certes non, et pour être juste, il faudrait rappeler les méthodes suivantes qui, elles aussi conduisent, par des voies souvent malaisées il est vrai, aux dérivés en question:

- 1^o Oxydation de l'isoquinoléine en acide cinchoméronique⁶⁾;
- 2^o Préparation de l'acide homonicotinique⁷⁾ à partir de l'acide lépidinique synthétique de *Besthorn* et *Byvaneck*⁸⁾;
- 3^o Préparation de l'acide cincholéponique à partir de l'acroléine et de l'ammoniaque⁹⁾;
- 4^o Préparation de la β -collidine à partir de la lépidine¹⁰⁾;
- 5^o *Tschitschibabin* dans la série de travaux publiés dès 1924 concernant les condensations d'aldéhydes et de l'ammoniaque, obtient, entre autres produits, de la β -collidine¹¹⁾;

1) *Helv.* **2**, 338 (1919).

2) *Helv.* **4**, 483 (1921).

3) *B.* **54**, 1344 (1921).

4) *B.* **29**, 654 (1896).

5) *Loc. cit.*, p. 342.

6) *Skræup*, *M.* **7**, 211 (1886).

7) *Königs*, *B.* **34**, 4336 (1901).

8) *B.* **31**, 796 (1898) et **40**, 4685 (1907).

9) *Wohl*, *B.* **38**, 4154 (1905).

10) *Rabe*, *B.* **54**, 925 (1921).

11) *J. pr.* [2] **107**, 109 à 158 (1924).

Citons enfin parmi les travaux récents ceux de :

6° *Hope, Sheldon*¹⁾;

7° *McElwan*²⁾;

8° *Matrich et Ball*³⁾.

Mais en conclusion on peut dire qu'aucune de ces voies ne conduit par une méthode pratique à l'un des deux corps que *Königs* a montré être les meilleurs matériaux propres à la synthèse des alcaloïdes du quinquina: L'homocincholénone ou le benzoyl-apocincholéponal (ou leurs homologues contenant en β le groupe vinylo).

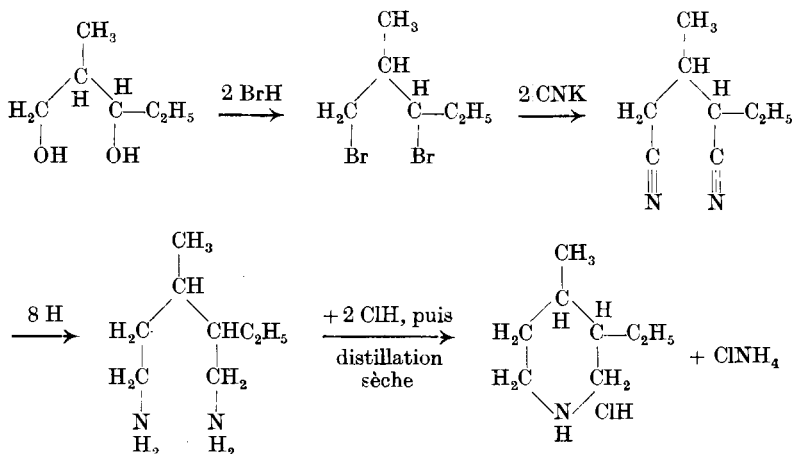
Dans la suite de cette note, on trouvera une nouvelle solution de ce même problème qui, si elle ne conduit pas à la β -collidine elle-même, tant recherchée parce que pouvant être transformée à son tour en l'un ou l'autre de ces corps⁴⁾, nous procure par contre le dérivé β éthylo et γ méthylé de la pipéridine, c'est-à-dire la β -collidine hexahydrogénée: solution, qui, au reste, nous rapproche davantage du complexe quinuclidique vers lequel tendent tous les efforts.

Comme on le verra, cette solution, si elle n'offre rien de nouveau au point de vue théorique (il ne s'agit que d'une cyclisation de diamine par perte d'ammoniac suivant la méthode de *Ladenburg*), réalise par contre, au point de vue pratique, un notable progrès.

Elle consiste dans la préparation du 2-méthyl-pentanediole 1,3 par la méthode connue:

Propanol \rightarrow propanal \rightarrow aldol propionique \rightarrow 2-méthyl-pentanediole-3.

Puis dans la série de réactions suivantes:



1) Soc. **121**, 2223 (1922).

2) Am. Soc. **46**, 1721 (1924) et **48**, 2179, 2239 (1926).

3) Arch. Pharm. **264**, I, 65 (1926).

4) *Königs*, B. **35**, 1349 (1902) et **38**, 3049 (1905) et Habilit.-Schrift, Breslau 1910.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du 2-méthylpentanediol 1,3.

Etant donnée l'importance, à nos yeux, d'une préparation avantageuse de cette substance originelle, nous avons été conduits à une mise au point soignée des trois opérations: déshydrogénation catalytique de l'alcool propylique n., condensation aldolique de l'aldéhyde propionique obtenu et réduction de l'aldol au moyen de l'amalgame d'aluminium.

Nous ne pouvons naturellement nous allonger ici sur ces réactions connues, aussi nous limiterons-nous aux quelques remarques ci-après:

Déshydrogénation de l'alcool propylique normal: Une cinquantaine de kgs. d'un alcool provenant de la « Distillerie des Deux Sèvres » à Melle (France) furent traités suivant *Sabatier* et *Senderens*¹⁾, c'est-à-dire sur catalyseur de cuivre au moyen de l'appareil continu imaginé par *Bouveault*²⁾.

On obtenait en moyenne 800 gr. d'aldéhyde par 24 heures, en très bon rendement, avec un appareil marchant jour et nuit et ayant fonctionné parfois 15 jours sans arrêt et sans diminution apparente de l'activité du catalyseur.

Condensation aldolique et réduction de l'aldol: Ces deux opérations furent effectivement réalisées dans un même appareil et sans purification préalable de l'aldol; elles constituaient donc pratiquement une seule opération.

L'aldol propionique fut préparé pour la première fois par *Thalberg*³⁾ par action d'une solution saturée de carbonate de potassium. Des modifications ont été proposées par *Kling*⁴⁾, par *Münk*⁵⁾ et par *Grignard*⁶⁾.

Nous avons pourtant préféré rester fidèles à la méthode classique en l'améliorant surtout par une agitation énergique et un réglage minutieux de la température.

En résumé nous avons opéré comme suit:

Dans un poudrier de 10 litres muni d'un bon agitateur, on introduit 500 gr. d'aldéhyde propionique additionné de $\frac{1}{3}$ de son volume de solution saturée de carbonate de potassium, puis on agite énergiquement pendant 36 heures en ayant soin au début de refroidir avec un mélange de glace et de sel, puis avec de la glace et enfin simplement par un courant d'eau. La température intérieure ne dépasse pas ainsi 10° et on évite la formation de méthyléthyl-acroléine. On sépare les deux couches (la couche aqueuse contenant une certaine quantité

¹⁾ C. r. **136**, 738 (1903).

²⁾ Bl. [4] **3**, 50 et 118 (1908).

³⁾ M. **19**, 154 (1898).

⁴⁾ Bl. [4] **1**, 698 (1905) et C. r. **144**, 112 (1907).

⁵⁾ M. **26**, 663 (1905).

⁶⁾ C. r. **177**, 299 (1923) et Bl. [4] **32**, 425 (1925).

d'aldol est conservée pour une prochaine opération), puis, dans le même appareil, on ajoute à la partie huileuse (aldol brut) 3 litres d'eau et 3 litres d'alcool et, toujours avec agitation énergique et refroidissement extérieur, on procède à la réduction par la méthode de *Wislicenus* et *Kauffmann*¹⁾ comme suit: on ajoute la tournure d'aluminium, amalgamée au dernier moment, par portions: 100 gr. au début, puis après 3 heures de nouveau 100 gr. et enfin 50 gr. encore 3 heures plus tard. Puis continuer l'agitation pendant une vingtaine d'heures encore. La température ne devait jamais dépasser 20°.

Essorer l'alumine obtenue, la comprimer à la presse, puis distiller sous pression réduite les solutions obtenues.

Le fractionnement des trois substances s'opère très nettement dès la première distillation, à savoir: Tout d'abord et successivement les deux dissolvants, l'alcool qu'on pouvait ainsi en partie régénérer, puis l'eau, enfin le glycol qui sous 12 mm. passait très nettement à 112—115°.

Dans les opérations où les «gâteaux» d'alumine pressés furent soumis à des extractions à l'alcool, le rendement en glycol pur, par rapport à l'aldéhyde propionique fut poussé jusqu'à 75% de la théorie. (Rendement indiqué par *Thalberg*: 20%).

2-Méthyl-1,3-dibromopentane.

A 50 gr. de glycol, dans 3 volumes de benzène, sont ajoutés peu à peu en agitant, en refroidissant et à reflux, 250 gr. de tribromure de phosphore. On chauffe ensuite très lentement jusqu'à ébullition du benzène, puis verse sur de la glace pilée; séparer, sécher sur du sulfate de sodium et chasser le benzène par distillation.

90% du produit fractionné dans un ballon à boule de *Ladenburg* passe sous 12 mm. à 80—82°.

Rendement par rapport au glycol 70—75%.

De la fraction supérieure provenant de plusieurs opérations on put obtenir le monobromure. P. d'éb._{12 mm} = 86—94°. Cette bromhydrine fut identifiée par sa transformation en son oxyde.

1. Dibromure. P. d'éb._{12 mm} = 80—82°.

0,1150 gr. subst.	ont donné 0,1776 gr. BrAg
0,1407 gr. subst.	ont donné 0,2162 gr. BrAg
0,1276 gr. subst.	ont donné 0,1963 gr. BrAg
$C_6H_{12}Br_2$	Calculé Br 65,55%
Trouvé „	65,72; 65,39; 65,47%

2. Bromhydrine. P. d'éb._{12 mm} = 86—94°.

0,1969 gr. subst.	ont donné 0,2084 gr. BrAg
0,1690 gr. subst.	ont donné 0,1744 gr. BrAg
$C_6H_{13}OBr$	Calculé Br 44,17%
Trouvé „	45,04; 43,96%

¹⁾ B. 28, 1323 et 1333 (1895).

2-Méthyl-pentanedinitrile-1,3.

C'est la préparation de ce corps qui nous a procuré le plus de difficultés; après de nombreux essais recourant à toutes les méthodes connues, nous avons donné la préférence à celle consistant à faire agir simplement le cyanure de potassium sur le dibromure en solution aquo-alcoolique, c'est-à-dire suivant la méthode employée dans des cas analogues par *Henry*¹⁾.

A 50 gr. de 2-méthyl-1,3-dibromopentane on ajoute 50 gr. de cyanure de potassium finement pulvérisés et 300 cm³ d'alcool à 80% et chauffe à l'ébullition pendant 14 heures tout en agitant; puis on filtre, chasse l'alcool par distillation, extrait au benzène et on distille.

On obtient ainsi avec un rendement de 42% un liquide huileux qui bout à 189—193° sous 12 mm.

0,1443 gr. subst. ont donné 26,70 cm³ N₂ (15,5°, 724,3 mm.)

0,1210 gr. subst. ont donné 22,05 cm³ N₂ (15,0°, 728,6 mm.)

C ₈ H ₁₂ N ₂	Calculé N 20,58%
	Trouvé „ 20,63; 20,70%

Bien qu'il s'agisse d'un corps peu stable (on ne peut malheureusement éviter la formation de suies), une amélioration de rendement ne paraît pas impossible. En effet le fractionnement du produit brut donne des quantités appréciables du produit mononitrilé.

2-Ethyl-3-méthyl-pentaméthylènediamine.

L'hydrogénation du dinitrile a été exécutée par la méthode de *Ladenburg*²⁾.

15 gr. de dinitrile dans 500 cm³ d'alcool absolu bouillant sont traités par 80 gr. de sodium; on distille l'alcool, puis l'amine à la vapeur d'eau, extrait à l'éther, sèche avec la potasse caustique, chasse l'éther et enfin on distille le résidu sous pression réduite.

La diamine ainsi obtenue est un liquide soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition est de 100—103° sous 12 mm.

0,1551 gr. subst. ont donné 27,25 cm³ N₂ (17°, 730,1 mm.)

C ₈ H ₂₀ N ₂	Calculé N 19,44%
	Trouvé „ 19,56%

2-Ethyl-3-méthyl-pipéridine.

Il s'agissait donc de réaliser encore la cyclisation suivant *Ladenburg*³⁾, c'est-à-dire provoquer le départ de chlorure d'ammonium par distillation sèche du chlorhydrate de la diamine. Pour cela nous avons recouru à la technique indiquée par *Helfer*⁴⁾ pour sa cyclisation de la décahydro-isoquinoléine.

¹⁾ C. r. **100**, 742 (1885).

²⁾ B. **18**, 2957 (1883) et **19**, 782 (1886).

³⁾ B. **20**, 442 (1887); **21**, 758 (1880) et **23**, 2727 (1890); voir aussi *Gabriel et Perkin* B. **26**, 2213 (1898).

⁴⁾ *Helv.* **6**, 798 (1923).

4 gr. de diamine soigneusement séchés sont dissous dans 60 cm³ d'éther absolu rigoureusement sec et la solution traitée par un courant de gaz chlorhydrique soigneusement séché, en refroidissant dans un mélange glace-sel. Il se sépare tout de suite une quantité de petits cristaux. On chasse l'éther et l'excès de gaz chlorhydrique et adapte au ballon un bouchon portant un tube recourbé de 1 cm. de diamètre et 50 cm. de longueur. On chauffe fortement à feu nu, le chlorhydrate fond, puis il se produit une ébullition et la distillation se met en train. Le liquide obtenu redistillé sous pression réduite passe à 63—65° sous 12 mm. C'est la hexahydro- β -collidine¹⁾ que l'on obtient ainsi en bon rendement.

0,1822 gr. subst. ont donné	0,5020 gr. CO ₂	et	0,2141 gr. H ₂ O
0,1601 gr. subst. ont donné	16,15 cm ³ N ₂	(15,5°, 721,0 mm.)	
0,1448 gr. subst. ont donné	14,30 cm ³ N ₂	(16,8°, 728,5 mm.)	
C ₈ H ₁₇ N	Calculé C 75,59	H 13,99	N 11,02%
	Trouvé „ 75,12	„ 13,15	„ 11,33; 11,04%

Conclusion.

Le présent mémoire a donc pour but d'exposer une méthode de préparation de la hexahydro- β -collidine²⁾ à partir de l'alcool propylique normal. Nous y résumons tout d'abord une mise au point de la transformation de 50 kg. de l'alcool précité en méthyl-butanediol par la méthode de *Henry*, puis nous exposons la préparation des dérivés dibromés, dicyanés et diméthylènediaminé de ce glycol et enfin la cyclisation de cette diamine en anneau pipéridique disubstitué.

Ajoutons pour finir que dans l'espoir de simplifier les deux derniers stades de cette synthèse, nous avons cherché à soumettre le dinitrile à l'hydrogénation catalytique en nous inspirant des nombreux travaux récents consacrés à cette réaction.

A vrai dire, nous n'avons jusqu'ici soumis à l'hydrogénation catalytique au nickel pyrophorique que la pentane-éthylène-diamine. Dans cette opération nous avons eu l'agréable surprise d'obtenir la pipéridine en rendement ne dépassant pas 30% il est vrai, mais réalisant ainsi simultanément l'hydrogénation et la cyclisation.

Nous espérons être à même de publier bientôt la mise au point de cette réaction et surtout son application au cas de notre 2-méthylpentane-dinitrile-1,3.

Laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel.

¹⁾ L'oxalate de cette base, obtenue par hydrogénation de la β -collidine provenant de la distillation sur la potasse caustique de la cinchonine, a déjà été décrit par *Königs*, B. **33**, 3048 (1905), et quant à la base elle-même, *Oechsner*, Bl. [2] **42**, 122 (1884), l'avait déjà obtenue, de la même façon, mais à l'état plus ou moins pur.

²⁾ Pour plus de détails, voir *M. Martenet*, thèse, Neuchâtel 1927.

Préparation d'amines halogénées aliphatique libres

par M. de Montmollin et E. Zolliker.

(17. IV. 29.)

Des travaux en cours, tendant à étudier des méthodes de préparation de pyridines substituées¹⁾, nous on conduits entre autres à la recherche des possibilités de préparation d'amines halogénées aliphatiques libres. Nous résumons ci-après les résultats obtenus, nous réservant de revenir prochainement sur l'emploi que nous faisons de ces intéressants réactifs²⁾.

Disons d'emblée que nous n'avons trouvé dans la littérature la description d'aucune de ces amines à l'état libre, en tant qu'individu chimique bien défini et caractérisé par des données analytiques.

Ces corps semblent toujours avoir été maniés sous forme de chlorhydrates ou de bromhydrates, sels en général hygroscopiques et souvent même plus ou moins bien caractérisés. En effet, pour la plupart des usages, on peut se contenter de mettre l'amine en liberté au moment même de son emploi.

Les amines halogénées constituent pourtant une classe de combinaisons mixtes fort intéressantes et dont l'importance comme matériaux de construction synthétique serait probablement mieux reconnue, si ces substances étaient plus accessibles soit sous forme de sels, soit à plus forte raison, sous forme de bases libres, pures et stables.

Ce sont donc des considérations générales de ce genre, et les raisons particulières auxquelles il est fait allusion plus haut, qui nous ont engagés à entreprendre cette étude.

Il importait tout d'abord de choisir la méthode la plus avantageuse de préparation des sels, permettant de les obtenir sans trop de peine et en quantité relativement grande, conditions favorables à leur purification soignée. Le succès des tentatives de mise en liberté des bases semblait devoir dépendre surtout de la possibilité de préparation de sels très purs.

Notre étude peut donc se subdiviser en deux chapitres: Préparation des sels et préparation des bases libres.

1. Préparation des sels.

C'était surtout les bêta- et gamma-halogéno-butyl-amines qui nous intéressaient pour notre but particulier, aussi cette étude s'est-elle

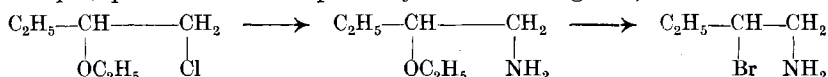
¹⁾ Voir M. de Montmollin et M. Martenet, *Helv.* **12**, 604 (1929).

²⁾ Voir E. Zolliker, «Über Halogenamine»; «Beiträge zur Wurtz'schen Reaktion und der Synthese der beta-gamma substituierten Piperidine» (Thèse, Neuchâtel 1928).

bornée pour le moment à ces corps-là et à quelques homologues les plus voisins.

La littérature nous donne un certain nombre de méthodes dont les principales tendent à l'obtention d'amino-alcools (volontiers alcoylés) qu'on halogène finalement.

Pour la préparation des dérivés bêta nous avons donné la préférence à la méthode de *Bookmann*¹⁾ modifiée par *Houben* et *Fuhrer*²⁾, consistant à partir du dichloroéther qu'on transforme en éthylechloroéther par la méthode de *Grignard*. Ce corps est alors traité par l'ammoniaque, puis finalement par l'hydracide halogéné³⁾.



Comme données expérimentales, nous indiquons ci-après ce que nous estimons constituer une amélioration de la méthode de *Bookmann*. Les quantités préparées étant relativement grandes, nous avons été conduits à réaliser l'introduction du groupe amino en recourant à l'autoclave:

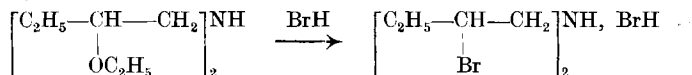
L'amination de l'éthylechloroéther dissous dans la solution d'alcool saturée d'ammoniac est réalisée par un chauffage d'une demi-journée à 160—180°.

La solution était alors neutralisée par l'acide chlorhydrique et évaporée. La base était mise en liberté par la soude caustique, distillée à la vapeur d'eau. Le distillat était à nouveau neutralisé, la solution évaporée et le résidu traité dans l'entonnoir à robinet par la soude caustique pulvérisée. La couche huileuse était séparée, séchée sur de la soude caustique et distillée. On obtient des quantités équivalentes de l'amine I: Ethoxy-butylamine, p. d'éb. 140—145°.

l'amine II: Diéthoxy-dibutylamine, p. d'éb. 225—235°.

Le rendement calculé pour la somme des bases, atteint en moyenne 60% (le rendement indiqué par *Bookmann* est de 45%).

L'halogénéation:



La bêta-diéthoxy-dibutylamine par exemple était chauffée deux heures en tube scellé en présence de solutions aqueuses d'acide chlor-

¹⁾ B. **23**, 3111 (1895).

²⁾ B. **40**, 4494 (1907).

³⁾ Comme autres méthodes étudiées, citons: *Henry* et *Tordoir*, Bl. [3] **15**, 1223 (1896), à partir de l'aldéhyde propionique et le nitrométhane; *Kolshorn*, B. **37**, 2481 (1904), à partir de la méthyl-éthyl-cétone. Enfin, parmi les trois ou quatre méthodes originales étudiées, dont par exemple la réduction de la cyanhydrine propionique si facile à se procurer, disons dès maintenant qu'une d'entr'elles, partant de l'alcool butylique normal, méthode que nous publierons prochainement, nous a donné d'excellents résultats.

hydrique (ou bromhydrique) au maximum de concentration et en excès de 100%. La solution obtenue était à plusieurs reprises évaporée à sec et reprise par l'eau. Contrairement aux indications de la littérature, on obtenait un corps parfaitement cristallisé, non hygroscopique et même assez peu soluble dans l'eau froide.

0,1725 gr. subst. ont donné 0,2668 gr. BrAg
 0,1005 gr. subst. ont donné 0,1555 gr. BrAg
 $C_8H_{17}Br_2N$, BrH Calculé Br 65,19%
 Trouvé „ 65,83; 65,85%

Avec l'amine I, on opérât de même, mais ici, malgré de longs séjours



dans le dessiccateur en présence d'hydroxyde de potassium solide, on ne parvint pas à obtenir autre chose qu'une masse cristalline à peu près incolore, mais hygroscopique, de laquelle on obtient du reste facilement les dérivés suivants:

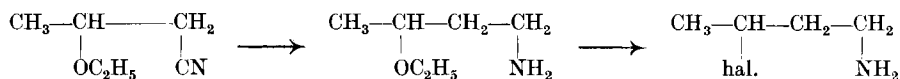
Le picrate de la β -chloro-butylamine: aiguilles jaunes foncées, p. de f. = 124⁰¹).

0,1434 gr. subst. ont donné 0,0611 gr. ClAg
 $C_{10}H_{13}O_7N_4Cl$ Calculé Cl 10,53% Trouvé 10,51%

La benzamide s'obtient également facilement en secouant une solution du chlorhydrate avec du chlorure de benzoyle et de la soude caustique: Aiguilles incolores, p. de f. = 69⁰.

0,1177 gr. subst. ont donné 0,0804 gr. ClAg
 $C_{11}H_{14}ONCl$ Calculé Cl 16,76% Trouvé Cl 16,91%

Pour la préparation des dérivés gamma, la méthode choisie s'inspire des travaux de *Luchmann*²⁾, de *Pinner*³⁾ et surtout de *Bruylants*⁴⁾, consistant à préparer le β -éthoxy-propionitrile à partir de l'alcool allylique. Il ne restait à réaliser, comme précédemment, que l'halogénéation de l'amine obtenue par hydrogénation de ce nitrile⁵⁾.



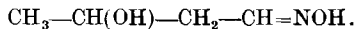
1) Déjà préparé par *Bookmann* (loc. cit.) qui indique p. de f. = 142⁰.

2) B. 29, 1420 (1896).

3) B. 12, 2053 (1879).

4) Bull. Soc. chim. Belg. 31, 175, 225 (1921).

5) Notons que parmi les autres méthodes étudiées, celle, non encore au point, sur laquelle nous fondons le plus d'espoir, consiste en l'hydrogénation de l'aldoxime très accessible:



Les nombreux travaux récents (*Ramberg*, *Raijford*, *Rosenmund*, *Maille*, *Wassiljeff*, *Mazurewitsch*) consacrés à l'hydrogénation des oximes, nous encourageront à reprendre cette voie.

L'étude détaillée de ces réactions, et leur réalisation relativement en grand, nous a appris, entre autres, qu'on peut éviter la séparation des nitriles et entreprendre directement l'hydrogénation par le sodium, dans la solution alcoolique obtenue. Les rendements furent même ainsi améliorés.

La γ -éthoxy-butylamine ainsi formée est chassée à la vapeur d'eau et est traitée comme précédemment. L'huile obtenue distille entièrement à 142—143°. Les rendements en produits purs sont de 40%.

Les tentatives d'améliorer ce rendement en travaillant avec des homologues n'ont pas donné de résultats concluants. Voici la description de quelques nouveaux dérivés obtenus à cette occasion:

γ -Méthoxy-butylamine: liquide inc. fumant à l'air, p. d'éb. 128—130°.

Le picrate: cristaux jaunes, p. de f. 110—112°.

La phénylthiurée: cristaux, p. de f. 84°.

0,1589 gr. subst. ont donné 0,1602 gr. SO_4Ba
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ Calculé S 13,47% Trouvé S 13,85%.

γ -Propoxy-butylamine: liquide inc., p. d'éb. 160°.

0,0919 gr. subst. ont donné 9,01 cm³ N_2 (18°, 723 mm.)
 $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$ Calculé N 10,68% Trouvé N 10,94%

Le picrate: prismes jaunes, p. de f. 101°.

0,0690 gr. subst. ont donné 9,8 cm³ N_2 (18°, 721 mm.)
 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$ Calculé N 15,56% Trouvé N 15,81%

La phénylthiurée: aiguilles soyeuses inc., p. de f. 67°.

0,1502 gr. subst. ont donné 14,22 cm³ N_2 (17°, 724 mm.)
 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{S}$ Calculé N 10,52% Trouvé N 10,62%

L'halogénéation fut réalisée, par exemple dans le cas de la γ -propoxy-butylamine, comme suit: L'amine fut chauffée comme précédemment en tube scellé à 150° pendant trois heures. La solution obtenue est débarrassée de l'excès d'acide bromhydrique par des évaporations et reprises par l'eau répétées. On obtenait finalement une masse cristalline très hygroscopique, presque incolore, dont le picrate cristallise en aiguilles jaunes ou suivant les conditions en cristaux soyeux orangés, p. de f. 152°.

0,0904 gr. subst. ont donné 0,0437 gr. BrAg
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}$ Calculé Br 20,97% Trouvé Br 20,57%

2. Préparation des bases libres.

Les chimistes qui ont recouru aux amines halogénées aliphatiques, semblent s'être toujours contentés de mettre la base en liberté au moment même de l'emploi. Toutes les tentatives d'isolement de ces bases semblent avoir échoué du fait même de la grande instabilité de ces corps, par exemple: *Gabriel*¹⁾ voulant préparer la bromo-éthyl-amine libre

¹⁾ B. 21, 567 et 1049 (1888).

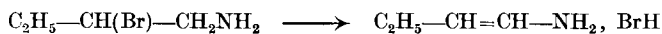
n'obtient que la vinylamine par départ d'acide bromhydrique; *Howard* et *Marchwald*¹⁾ obtiennent par contre l'éthylène-imine. Quant à la β -chloro-éthylamine, elle semble distiller à la vapeur d'eau sans se décomposer²⁾, mais n'a pas été isolée. La littérature nous indique bien d'autres échecs encore³⁾. La γ -iodo-propylamine semble avoir été obtenue à l'état libre, mais se décompose bientôt⁴⁾. Il en est du reste de même pour les amines secondaires mixtes aliphatiques-aromatiques⁵⁾.

Bref, à notre connaissance, aucune de ces bases I et II n'a réellement été obtenue à l'état libre, dans un état de stabilité et de pureté permettant leur identification analytique.

Il n'en est au reste pas tout à fait de même avec les amines III (qui, il est vrai, ne nous intéressent pas ici). L'absence de l'hydrogène ammoniacal mobile, cause de l'instabilité des amines I et II, est certainement l'origine de cette plus grande stabilité. Il n'en reste pas moins que ces bases elles-mêmes tendent à se décomposer en général au bout de quelques jours pour donner naissance à des bases d'ammonium IV cycliques, comme l'a démontré *Knorr*⁶⁾ dans le cas par exemple de la β -chloroéthyl-diméthylamine qui donne naissance au dichlorométhylate de diméthyl-pipérazine.

Les tentatives, partiellement couronnées de succès, faites dans le but de combler cette lacune, s'appliquèrent, il va de soi, aux sels d'amines I et II décrits au précédent chapitre.

Comme on pouvait le prévoir, le problème se montra plus scabreux dans le cas des bromo-amines que dans celui des chloro-amines. En effet, la solution aqueuse, par exemple, du bromhydrate de la β -bromobutylamine, purifiée avec soin, fut traitée par l'équivalent de soude caustique. La base libre fut extraite à l'éther et ce dissolvant prudemment chassé à la trompe, il restait au fond du ballon une huile brune à forte odeur d'amine. Cette substance est d'une telle instabilité que son simple transvasage amorça une décomposition avec forte élévation de température. La masse obtenue est insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'eau. Il s'agit d'une solution saline, qui traitée par la soude caustique, donne une nouvelle substance basique contenant surtout, comme on pouvait le prévoir, l'aminobutène:



¹⁾ B. **32**, 2036 (1899) et **33**, 765 (1900).

²⁾ *Gabriel*, B. **21**, 574 (1888).

³⁾ Voir notamment: B. **29**, 2747 (1896); B. **21**, 2675 (1888); B. **30**, 1125 (1897); B. **32**, 2031 (1899); B. **34**, 3547 (1901); B. **38**, 3083 (1905); B. **39**, 4121 (1906); B. **42**, 1254 (1909).

⁴⁾ B. **30**, 2506 (1897).

⁵⁾ Voir notamment: B. **21**, 581 (1888); B. **27**, 3513 (1894); B. **45**, 1284 (1912); B. **56**, 690 (1923); A. **445**, 225 (1925).

⁶⁾ B. **37**, 3507 (1904); **38**, 3138 (1905); **39**, 1420 (1906).

Préparation de la β -chloro-butylamine.

Un résultat plus encourageant fut obtenu à partir du chlorhydrate de la β -chloro-butylamine. Des quantités exactement pesées de ce sel purifié avec soin furent dissoutes dans l'eau et traitées dans l'entonnoir à robinet par la quantité théorique de solution de soude caustique. (La concentration des solutions était telle que, une fois la réaction terminée, l'eau fut saturée par le chlorure de sodium formé.) La base fut extraite au benzène et distillée. On obtient alors un beau liquide incolore, distillant constant à 50° sous 40 mm.

0,1910 gr. subst. ont donné 0,2492 gr. ClAg
 $C_4H_{10}NCl$ Calculé Cl 32,99% Trouvé Cl 32,27%

La préparation de cette base libre¹⁾ fut répétée plusieurs fois et ainsi confirmée.

Le liquide obtenu se conserve en tube scellé environ 8 jours sans modification, ensuite il tend à s'épaissir en se décomposant peu à peu. Par contre, cette décomposition se réalise brusquement et avec fort dégagement de chaleur, lorsque le liquide est chauffé jusqu'à 130°.

Préparation de la di- β -chloro-dibutylamine.

La technique employée fut exactement la même que dans les cas précédents. Les tentatives de distiller la base obtenue sous pression réduite échouèrent tant qu'on se contenta de recourir à la trompe à eau (11 mm.). Par contre, l'opération effectuée avec la trompe à mercure réussit pleinement: la base distilla dans ces conditions à 91° sous forme d'un beau liquide transparent à forte odeur d'amine¹⁾.

0,1178 gr. subst. ont donné 0,1577 gr. ClAg
 $C_8H_{17}NCl_2$ Calculé Cl 35,82% Trouvé Cl 33,09%

La nouvelle base enfermée en tube scellé donna déjà des signes de décomposition après 24 heures: de petits cristaux se formèrent peu à peu, qui finirent par envahir toute la masse, si bien qu'au bout de trois semaines, le contenu des ampoules était totalement transformé en une masse cristalline.

Préparation de la γ -bromo-butylamine.

Comme on pouvait l'espérer, cette base bromée en gamma se montra plus stable que son isomère bromé en bêta.

Le bromhydrate fut soumis à un traitement tout à fait semblable à celui que nous avons décrit dans le cas précédent. L'amine libre distilla à 57° sous 18 mm. sous forme d'un liquide incolore. Pourtant ici une légère décomposition se produisit pendant la distillation, ce qui se manifesta par la présence d'un résidu salin (contenant du brome

¹⁾ Pour la préparation de dérivés de cette base, voir *E. Zolliker*, loc. cit., p. 78—80.

ionisé) au fond du ballon et un léger déficit de brome dans les résultats analytiques de la base distillée¹⁾.

0,2028 gr. subst. ont donné 0,2340 gr. BrAg
C₄H₁₀NBr Calculé Br 52,58% Trouvé Br 49,11%

La moins grande stabilité des bases bromées, comparativement aux bases chlorées, se manifeste en outre par le fait qu'après 48 heures les échantillons enfermés dans des tubes scellés immédiatement après distillation s'étaient déjà partiellement transformés.

Conclusion. Ces trois cas démontrent donc la possibilité d'obtenir à l'état libre des amines halogénées aliphatiques. Mais il faut bien constater que leur préparation est délicate et leur existence éphémère puisqu'au bout de quelques jours la décomposition est déjà sensible.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

Polysaccharide XXXIX.

Über den enzymatischen Abbau von Chitin und Chitosan I.

von P. Karrer und A. Hofmann.

(18. IV. 29.)

Durch Untersuchungen unseres Laboratoriums aus den letzten Jahren²⁾ wurde gezeigt, dass sich native Cellulose unter geeigneten Bedingungen durch die Fermente des Hepato-pankreassaftes der Weinbergschnecke nahezu quantitativ zu Glucose hydrolysieren lässt, während früher kein Enzym bekannt gewesen war, welches dieses widerstandsfähige Kohlenhydrat mehr als spurenweise anzugreifen im Stande war.

Weiterhin haben wir nachgewiesen, dass die Enzymresistenz der Cellulose sehr stark mit ihrer micellaren Struktur zusammenhängt; jede Umfällung bzw. jedes Umlösen der Cellulose, das mit einer Verwerfung der Krystallite und damit mit einer Vergrößerung der inneren Oberfläche verbunden ist, setzt die Enzymfestigkeit sehr stark herunter. „Die Natur erzielt in der natürlichen Gerüstcellulose die hohe Enzymfestigkeit, die einer Gerüstsubstanz natürlich eigen sein muss — nicht durch einen besondern chemischen Bau, sondern durch eine straffe und kompakte Packung der kleinsten Teilchen; wird diese gestört, so verschwindet auch die relative Enzymfestigkeit“³⁾.

¹⁾ Pour la préparation de dérivés de cette base, voir *E. Zolliker*, loc. cit., p. 84—86.

²⁾ Vgl. z. B. *Helv.* **8**, 245, 797 (1925); **9**, 893 (1926); **10**, 430 (1927); **11**, 229, 231 (1928).

³⁾ *Verhandl. d. Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft*, 106. Jahresversammlg. (1925), II. Teil, S. 40.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung liegt in dem kürzlich erbrachten Nachweis, dass Mercerisation, die mit einer Verwerfung der Cellulosemicellen verbunden ist, die Enzymfestigkeit des Materials vermindert, jedoch in viel geringerem Grad, wenn die Mercerisation unter Streckung des Gewebes, wobei die Ausrichtung der Cellulosekrystallite besser erhalten bleibt, vorgenommen wird¹⁾.

Diese Erfahrungen gaben uns die Anregung, auch einen anderen natürlichen Gerüststoff, für den bisher kein wirksames Ferment bekannt war, nämlich das Chitin, auf sein Verhalten gegen Schneckenenzym zu prüfen. In der Tat wird auch feingemahlene Chitin (aus Hummerschalen) durch den Schneckensaft angegriffen, wenn auch ziemlich langsam; wie bei der Cellulose kann man hier die Angreifbarkeit ausserordentlich stark erhöhen, wenn man Chitin umfällt, was am zweckmässigsten aus kalter Salzsäure geschieht. Einer chemischen Veränderung unterliegt das Polysaccharid bei dieser Behandlung, sofern sie rasch erfolgt, in nachweisbarer Weise nicht; gegenüber *Fehling'scher* Lösung verhält es sich auch nach dem Umfällen völlig negativ.

Dem Chitin spaltenden Ferment geben wir den Namen Chitinase; sie wirkt am besten in schwach saurer Lösung. Das Optimum liegt bei ca. $p_H = 5,2$ (Einstellung mit Phosphatpuffer).

Die Hydrolyse folgt zu Anfang des Abbaues annähernd der Regel von *Schütz*, d. h. die gespaltene Substratmenge ist proportional der Quadratwurzel der Spaltungszeit. — Die Variierung der Enzymmenge ergab, dass einer Verdoppelung derselben bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen und in derselben Zeit eine Vergrösserung des Abbaues um das 1,3- bis 1,5fache entspricht. Alle diese Verhältnisse sind den bei der enzymatischen Verzuckerung der Cellulose beobachteten sehr ähnlich.

Als Produkt der fermentativen Chitinhydrolyse erhält man N-Acetylglucosamin, von dem bisher ca. 50% der Theorie in krystallisiertem und reinem Zustand erhalten worden sind; wahrscheinlich lässt sich die Ausbeute erhöhen. Glucosamin selbst scheint, wenn überhaupt, nur in Spuren aufzutreten.

N-Acetylglucosamin haben *S. Fränkel* und *A. Kelly* aus Chitin durch Hydrolyse mit 70-proz. Schwefelsäure zum erstenmal abgetrennt²⁾; die Ausbeute war hierbei aber recht klein. Wir werden versuchen, die Spaltprodukte der fermentativen Chitinhydrolyse möglichst vollständig zu analysieren, da sich daraus ergeben muss, ob alle im Chitin vorhandenen Acetylgruppen am Stickstoff haften, oder ob dies, wie auch schon vermutet wurde, nur teilweise der Fall ist.

Im weiteren haben wir das Verhalten des Chitosans, das man aus Chitin durch Erhitzen mit konz. Alkali darstellt, gegen das Schnecken-

¹⁾ *O. Faust* und *P. Karrer*, *Helv.* **12**, 414 (1929).

²⁾ *M.* **23**, 125 (1902).

ferment untersucht. Es wird ebenfalls rasch angegriffen, wobei das Optimum der Acidität bei $p_H = 4,4-4,5$ liegt.

Auch hier haben wir einige Erfahrungen über die Kinetik der Reaktion gesammelt.

Der zeitliche Verlauf des enzymatischen Chitosan-abbaues folgt, am Reduktionsvermögen gemessen, ebenfalls annähernd, wenn auch keineswegs genau, der Regel von *Schütz* (Daten und Kurven vergl. experimentellen Teil, S. 628 und 629).

Vergleicht man die Wirkung von Enzymmengen 1,2,4,8 auf die gleiche Chitosanquantität, so findet man, dass bei Verdoppelung des Enzyms der Abbau ungefähr um das 1,7fache wächst.

Sowohl diese Messungen, wie die beim Chitinabbau vorgenommenen, beziehen sich auf Versuche, die mit zuckerfreiem, aber sonst nicht weiter gereinigtem Schneckensaft ausgeführt wurden. Natürlich besteht die Möglichkeit, dass weiter gereinigte Chitinase und Chitosanase Hydrolysen bewirken, die sich anderen Gesetzmässigkeiten anpassen.

Es ist ein überraschendes Ergebnis, dass die enzymatische Hydrolyse des Chitosans mit Schneckenenzym weder zu Glucosamin noch zu N-Acetyl-glucosamin führt, sondern stehen bleibt, wenn das Reduktionsvermögen ca. $\frac{1}{3}$ desjenigen erreicht hat, das bei vollständiger Hydrolyse des Chitosans zu Glucosamin auftreten müsste. Das Abbauprodukt ist nicht einheitlicher Art; es lässt sich als Chlorhydrat in Form eines farblosen, amorphen Pulvers isolieren, aus dem man mit heissem Alkohol Fraktionen ausziehen kann, während der Rest in Alkohol sehr wenig löslich ist. Aus diesen Chlorhydraten lassen sich durch alkoholische Diäthylaminlösung die freien Polysaccharide abscheiden, die ebenfalls bisher nicht krystallisierten; ebensowenig war es uns möglich, ihre in verdünntem Alkohol mässig löslichen Sulfate in krystallisierte Form zu bringen.

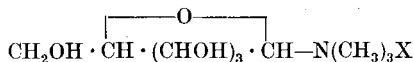
Die mit den freien Zuckern in Wasser durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben für die aus den alkohollöslichen Chloriden erhaltenen Fraktionen als Molekulargewicht 540; die aus dem in Alkohol schwer löslichen Chlorid dargestellte Polysaccharidfraktion hatte die Molekulargewichte 630—657. Die ersteren haben demnach das durchschnittliche Molekulargewicht von Triglucosaminverbindungen (Molekulargewicht 501), die letzteren von Tetraglucosaminkörpern (Molekulargewicht 662).

Diese Zwischenprodukte des Chitosanabbaues enthalten noch N-Acetylgruppen.

Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist die ausserordentliche Beständigkeit gegen Mineralsäuren. Trotz ihrer leichten Löslichkeit in Wasser und Salzsäure verändert sich ihr Reduktionsvermögen bei einstündigem Kochen mit 4,3-proz. Salzsäure noch nicht; 8,1-proz. Salzsäure vermehrt es bei einstündigem Sieden nur um 25%, und erst

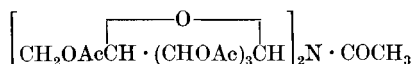
bei einstündigem Erhitzen mit 38-proz. Salzsäure ist nahezu völliger Zerfall zu Glucosamin, das wir krystallisiert isolierten, eingetreten. Diese Polyglucosamine sind also gegen heisse Salzsäure beständiger als irgend ein gewöhnliches Polysaccharid, selbst beständiger als Cellulose.

Vor einigen Jahren haben *P. Karrer* und *Alex. Smirnof* aus Chitin durch Zinkstaubdestillation Chitopyrrol, d. h. α -Methyl-N-amyl-pyrrol, erhalten, und sie zogen daraus den Schluss, dass die Glucosaminreste im Chitin wenigstens teilweise durch N-Atome verknüpft sein müssen¹⁾; vielleicht ist die — verglichen mit den gewöhnlichen Polysacchariden — grössere Beständigkeit der oben genannten Polyglucosamine und des Chitins gegen Säuren auf diese Stickstoff-verkettung zurückzuführen. *P. Karrer* und *J. ter Kuile*²⁾ haben gezeigt, dass auch die Glucosido-trimethyl-ammonium-salze



sehr grosse Beständigkeit Säuren gegenüber besitzen.

Gegen unsere Auffassung, dass das Produkt der Chitin-Zinkstaubdestillation, das Chitopyrrol, für N-Verknüpfung der Glucosaminreste im Chitin spricht, hat *K. Hess*³⁾ — ohne experimentelle Basis — den Einwand erhoben, Chitopyrrol könnte einer Umlagerungserscheinung sein Entstehen verdanken. Auch *Kurt H. Meyer* und *H. Mark*⁴⁾ glauben, dass das Auftreten von Acetyl-glucosamin bei der Chitinhydrolyse mit N-Verkettung schlecht vereinbar sei. Dass dies jedoch kein stichhaltiges Argument ist, geht u. a. daraus hervor, dass es *Percy Brigl* und *Helmut Keppler*⁵⁾ kürzlich gelang, ein N-Acetyl-diglucosylamin-octacetat



mit der Acetylgruppe am Stickstoff, herzustellen, in welchem somit ebenfalls zwei Glucosaminreste und eine Acetylgruppe durch das gleiche N-Atom verbunden sind.

Wenn *Brigl* und *Keppler* das Diglucosyl-amin mit Chitosan bezüglich des Verhaltens zu salpetriger Säure vergleichen wollen⁶⁾, so ist dazu immerhin zu sagen, dass in ihrer Verbindung die NH-Gruppe acetalartig, beim Glucosamin aber aminartig gebunden ist.

Da sich aus Glucosamin selbst Chitopyrrol bei der Zinkstaubdestillation nicht gewinnen liess⁷⁾, liegt vorläufig kein Anlass vor, zu bezweifeln, dass die Verbindung ein Primärprodukt des Chitinabbaues sei.

¹⁾ Helv. **5**, 832 (1922).

²⁾ Helv. **5**, 870 (1922).

³⁾ Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 102.

⁴⁾ B. **61**, 1937 (1928).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **81**, 42 (1929).

⁶⁾ Loc. cit., S. 42.

⁷⁾ Helv. **5**, 838 (1922).

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Chitinmaterial wurde nach den üblichen Darstellungsverfahren¹⁾ aus Hummerpanzern gewonnen, das Chitosan haben wir nach der Vorschrift von Löwy²⁾ dargestellt. Zur Reinigung haben wir es in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Alkali ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

Natives Chitin wird wohl von Schnekenenzym deutlich angegriffen, doch erfolgt die Spaltung langsam, wie das bei der hornartigen Beschaffenheit des Materials vorauszusehen ist. Auch durch feines Pulverisieren lässt sich nicht viel erreichen. Wir haben daher, um ein hochdisperses Ausgangsmaterial zu erhalten, das Chitin aus salzsaurer Lösung umgefällt, und es hat sich gezeigt, dass das umgefällte Chitin unvergleichlich rascher hydrolysiert wird als natives.

Dass Chitin, wenn es nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Säure gelöst wird, unverändert wieder ausgefällt werden kann, ist von verschiedenen Forschern gezeigt worden. Wester³⁾ gibt z. B. an, dass von 0,5136 g Chitin, in 37-proz. Salzsäure gelöst, nach 12 Stunden noch 0,4563 g unverändertes Chitin zurückgewonnen werden konnten.

Um ein möglichst rasches Inlösungsgehen zu bewirken, haben wir das Chitinpulver zuerst mit wenig konz. Salzsäure zu einem homogenen Brei angerührt und erst nachher die Hauptmenge der zur Lösung notwendigen konz. Salzsäure zugesetzt. Gibt man ohne vorheriges Anrühren alle Säure auf einmal zu, so bilden sich Knollen, das Lösen erfordert mehr Zeit und das Filtrieren geht schlecht.

Dann filtrierten wir die honiggelbe Lösung durch eine mit Asbest beschickte Nutsche und fällten durch Eingiessen in viel Eiswasser das Chitin aus, das auf diese Weise in weissen, gallertartigen Flocken erhalten wird. Bei der beschriebenen Arbeitsweise blieb es nicht mehr als 5 Minuten in Lösung, während welcher Zeit keine Hydrolyse zu befürchten ist. Das umgefällte Chitin zeigte in der Tat keinerlei Reduktionsvermögen.

Um ein Zusammenpappen beim Trocknen zu vermeiden und den hochdispersen Zustand des Substrates zu erhalten, der für die leichte Angreifbarkeit durch Enzyme wichtig ist, verfahren wir nach einer Methode, die auch bei der Darstellung von feinverteiltem Lichenin angewendet worden ist⁴⁾. Nachdem das Chitin säurefrei gewaschen war, entfernten wir das Wasser durch mehrtägiges Einlegen in absoluten Äther, nutschten ab und entfernten den Rest des Äthers im Vakuum-

¹⁾ Th. R. Offer, Bioch. Z. **7**, 117ff. (1908).

²⁾ E. Löwy, Bioch. Z. **23**, 47ff. (1909).

³⁾ D. H. Wester, Arch. Pharm. **247**, 292 (1909).

⁴⁾ P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. **6**, 801 (1923).

exsikkator. Das so dargestellte hellgraue Chitinpulver quillt beim Anrühren mit Wasser auf und eignet sich gut für den enzymatischen Abbau.

A. Die enzymatische Spaltung von Chitin.

1. Abbauprobieren von nativem Chitin.

Versuch 1): 0,1 g Chitinpulver, das durch mehrtägiges Behandeln mit verdünnter Salzsäure chitosanfrei gemacht war,

- 2 cm³ Enzymlösung (1 Schnecke),
- 1 cm³ Citrat-HCl-Pufferlösung, p_H 4,5,
- 2 cm³ dest. Wasser,
- 2 Tropfen Toluol,

wurden gut durchgeschüttelt und unter gelegentlichem Umschütteln bei 36° gehalten.

Versuch 2): wie 1), aber ohne Enzym.

Nach 8 Tagen wurden die Ansätze durch Asbest filtriert und im Filtrat das Reduktionsvermögen nach *Bertrand* bestimmt.

Versuch 1) verbrauchte 1,8 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Versuch 2) verbrauchte 0,1 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Natives Chitin wird, wenn auch sehr langsam, so doch deutlich feststellbar durch das Enzym des Schneckendarmes angegriffen.

2. Einfluss der Acidität auf den Abbau von umgefälltem Chitin.

Versuche: Je 0,100 g umgefälltes Chitin,

- 1 cm³ Enzymlösung (1/2 Schnecke),
- 2 cm³ Citrat-HCl- bzw. Citrat-NaOH-Pufferlösung nach *Sörensen*,
- 2 cm³ dest. Wasser,
- 3 Tropfen Toluol,

wurden unter gelegentlichem Umschütteln bei 36° gehalten. Nach 3 Tagen filtrierten wir vom ungelösten Chitin ab und bestimmten im Filtrat das Reduktionsvermögen nach *Bertrand*:

Versuch p_H 5,96 verbrauchte 8,1 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Versuch p_H 5,10 verbrauchte 9,8 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Versuch p_H 4,83 verbrauchte 8,2 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Versuch p_H 4,45 verbrauchte 5,6 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Versuch p_H 4,16 verbrauchte 4,9 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Das p_H-Optimum der Chitinase liegt ungefähr beim selben p_H wie das der Cellulase (5,2).

3. Kinetik und Zunahme des Abbaues mit der Enzymmenge.

Versuchsreihe 1). Enzymmenge: 2 cm³ Enzymlösung (1/5 Schnecke) auf 0,1 g Chitin.

Je 0,1 g umgefälltes Chitin,
 2 cm³ Enzymlösung,
 3 cm³ Phosphatpuffer, p_H 5,28
 5 cm³ dest. Wasser,
 3 Tropfen Toluol,

wurden unter gelegentlichem Umschütteln bei 36° gehalten. Nach *t* Tagen filtrierten wir durch Asbest vom ungelösten Chitin ab und bestimmten im Filtrat das Reduktionsvermögen nach *Bertrand*:

<i>t</i>	Verbrauch cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$
0,25	1,5	3,0
1,0	3,1	3,1
2,1	4,7	3,2
5,2	7,4	3,2
14,0	9,5*	2,5

* Dieser Wert entspricht ungefähr einem Abbau von 52%; d. h. wenn das gesamte Reduktionsvermögen durch Acetyl-glucosamin verursacht wird, sind in diesem Versuch 52% des angewandten Chitins zu dieser Monose hydrolysiert. (Reduktionsvermögen des N-Acetyl-glucosamin vgl. weiter unten.)

Versuchsreihe 2). Enzymmenge: 1 cm³ Enzymlösung (¹/₁₀ Schnecke) auf 0,1 g Chitin.

Je 0,1 g umgefälltes Chitin,
 1 cm³ Enzymlösung,
 3 cm³ Phosphatpuffer, p_H 5,28,
 6 cm³ dest. Wasser,
 3 Tropfen Toluol,

wurden unter gelegentlichem Umschütteln bei 36° gehalten. Nach *t* Tagen filtrierten wir wie in Versuchsreihe 1):

<i>t</i>	Verbrauch cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$
1,0	2,4	2,4
5,2	4,7	2,1
14,0	6,7	1,8

Der zeitliche Verlauf der enzymatischen Spaltung von umgefälltem Chitin folgt im Anfang der Reaktion ungefähr der Regel von *Schütz*.

Vergleicht man den in gleichen Zeiten mit der einfachen und doppelten Enzymmenge erreichten Abbau, so ergibt sich folgendes Bild:

<i>t</i>	Enzymmenge 1 Abbau	Enzymmenge 2 Abbau	Verhältnis der Abbauwerte
1,0	2,4	3,1	1,3
5,2	4,7	7,4	1,5
14,0	6,7	9,5	1,4

Einer Verdoppelung der Enzymmenge entspricht, bei sonst gleichen Abbaubedingungen, in gleichen Zeiten eine Zunahme des Abbaues um das 1,3- bis 1,5-fache.

4. Bestimmung des maximalen Abbaues.

Versuch: 0,1 g umgefälltes Chitin,
 3 cm³ Enzymlösung (1½ Schnecke),
 3 cm³ Phosphatpuffer, p_H 5,2,
 10 cm³ dest. Wasser,
 3 Tropfen Toluol,

wurden unter gelegentlichem Umschütteln 10 Tage bei 36° gehalten. Nach dieser Zeit war in der Versuchslösung nur noch eine kleine Menge ungelöstes Chitin in Form eines feinen Schlammes vorhanden.

Bei der Titration nach *Bertrand* wurden 15,4 cm³ 0,1-n. KMnO₄ verbraucht. Das entspricht, unter Berücksichtigung des Reduktionsvermögens des N-Acetyl-glucosamin (vgl. weiter unten), einem Abbau von 85%.

5. Isolierung des Abbauproduktes.

Versuch: 4,0 g umgefälltes Chitin,
 50 cm³ Enzymlösung (25 Schnecken),
 1 cm³ 0,1-n. HCl,
 3 cm³ Toluol,

wurden unter gelegentlichem Durchschütteln bei 36° aufbewahrt. Nach 2 Tagen war die ganze Versuchslösung infolge der Quellung, die das Chitin vor der Auflösung erfährt, zu einer Gallerte erstarrt. Wir verdünnten den Ansatz mit 150 cm³ Wasser.

Nach 8 Tagen war schätzungsweise die Hälfte des Chitins in Lösung gegangen. Es wurde vom ungelösten Chitin abfiltriert und das Filtrat mit weiteren 10 cm³ Enzymlösung (5 Schnecken) versetzt. Dann liessen wir noch zwei Tage bei 36° stehen, damit möglichst alles in der Lösung vorhandene Chitin ganz abgebaut werde.

Aufarbeitung des Ansatzes: Die Eiweissstoffe der Enzymlösung wurden durch Zusatz von 600 cm³ absolutem Alkohol ausgefällt und abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 50° auf 50 cm³ eingengt. Die hellgelbe Lösung digerierten wir zur Entfernung weiterer Verunreinigungen ¼ Stunde mit wenig Tierkohle auf dem Wasserbad. Das klare Filtrat wurde im Vakuum auf 30 cm³ eingengt. Dann setzten

wir 200 cm³ absoluten Alkohol zu, der eine voluminöse, schmutziggelbe Fällung erzeugte. Nach kurzem Stehen wurde diese abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. 0,4 g graues Pulver.

Das farblose alkoholische Filtrat brachte man bei leichtem Vakuum zur Trockene, wobei ein gelblichweisser Rückstand erhalten wurde. Diesen kochten wir mit 200 cm³ absolutem Methylalkohol unter Rückfluss aus, wobei bis auf eine geringe Trübung alles in Lösung ging. Die heisse methylalkoholische Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbade auf 60 cm³ eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte aus der Lösung eine rein weisse Substanz in feinen, zu kleinen Drusen vereinigten Nadeln. Nach halbtägigem Stehen im Eisschrank nutschten wir ab, wuschen mit wenig Methylalkohol und zuletzt mit Äther, und trockneten vollständig im Vakuumexsikkator. Ausbeute: 0,81 g.

Nach dem Konzentrieren, lieferte die Mutterlauge eine weitere Krystallisation von 0,22 g, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol denselben Schmelzpunkt zeigte wie die erste Fraktion.

Nach dem vollständigen Eindampfen der Mutterlauge verblieb ein geringer öligler Rückstand, wahrscheinlich in der Hauptmenge Verunreinigungen aus dem Enzympräparat, die sich, wie der Versuch auf Seite 632 zeigt, auf obige Art nicht quantitativ entfernen lassen.

Da wir aus rund 2 g Chitin 1,03 g reine, krystallisierte Substanz erhielten, stellt diese sehr wahrscheinlich das Hauptabbauprodukt dar.

Der auf Alkoholzusatz entstandene Niederschlag zeigte nur eine Spur von Reduktionsvermögen.

6. Eigenschaften des Abbauproduktes.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leichter in heissem. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Die Substanz schmeckt stark süß.

Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt unscharf bei 190°.

Reduktionsvermögen:

1. Titration: 0,0500 g verbrauchten nach *Bertrand* 9,4 cm³ 0,1-n. KMnO₄

2. Titration: 0,0500 g verbrauchten nach *Bertrand* 9,4 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Diese entsprechen 0,0304 g Glucose. Das Reduktionsvermögen beträgt also rund 60% desjenigen des Traubenzuckers.

Spez. Drehung: 0,2180 g Zucker in 11,335 g Wasser ergaben sofort nach dem Auflösen im 1 dm-Rohr $\alpha = +1,05^\circ$, somit $[\alpha]_D = +55,6^\circ$.

Am folgenden Tag betrug der Ablesungswinkel, der sich dann nicht mehr weiter veränderte: $\alpha = +0,78^\circ$, daher $[\alpha]_D = +41,3^\circ$.

Der Zucker zeigt also die Erscheinung der Mutarotation.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad erwärmt, entstand nur ein geringer amorpher Niederschlag, aber keine krystallisierte Substanz.

Alle hier aufgeführten Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Körpers überein, den *Fränkel* und *Kelly*¹⁾ in geringer Ausbeute aus den Hydrolysenprodukten des Chitins mit konz. Schwefelsäure isoliert und als d-N-Acetyl-glucosamin identifiziert haben.

Von der Erscheinung der Mutarotation erwähnen diese Autoren nichts, doch stimmt der Endwert von $[\alpha]_D$ unseres Produktes mit dem Wert, den sie angeben, überein.

Das einzige definierte und mit grosser Ausbeute von uns isolierte Abbauprodukt der enzymatischen Spaltung von Chitin ist also d-N-Acetyl-glucosamin.

B. Die enzymatische Spaltung von Chitosan.

1. Einfluss der Konzentration.

Versuche: Von einer Lösung von Chitosan in verdünnter Salzsäure, die auf 5 cm³ 0,188 g Chitosan enthielt und deren p_H mit 0,1-n. HCl auf 4,6 eingestellt war, entnahmen wir je 5 cm³ und verdünnten sie in:

Versuch 1) mit 0 cm³ verd. HCl von p_H 4,6

Versuch 2) mit 13,5 cm³ verd. HCl von p_H 4,6

Versuch 3) mit 44,5 cm³ verd. HCl von p_H 4,6

Versuch 4) mit 94,5 cm³ verd. HCl von p_H 4,6

Zu jeder Versuchslösung fügten wir weiter je 0,5 cm³ Enzymlösung (¼ Schnecke) und ein wenig Toluol.

Nach gutem Durchschütteln der Lösungen wurden sie 64 Stunden bei 36° stehen gelassen.

Zur Ermittlung des Abbaues bestimmten wir das Reduktionsvermögen der Ansätze, indem wir die Versuche 1) und 2) auf 20 cm³ verdünnten, von 3) und 4) je 20 cm³ entnahmen und nach *Bertrand* titrierten. Ergebnis:

Volumen der Versuchslösung in cm ³	Verbrauch 0,1-n. KMnO ₄ in cm ³
1) 5,5	13,0
2) 19,0	13,1
3) 50,0	13,0
4) 100,0	7,5

Innerhalb mittlerer Enzymkonzentrationen ist der Abbauwert von der Konzentration unabhängig.

2. Einfluss der Acidität.

Die Anwendung von Citrat- oder Phosphatpuffermischungen zur Einstellung einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration ist nicht möglich, weil die Chitosan-chlorhydratlösungen selbst ziemlich stark

¹⁾ *S. Fränkel* und *A. Kelly*, M. **23**, 123--132 (1902).

sauer sind und daher zur Erreichung eines bestimmten p_H sehr viel Pufferlösung notwendig ist, wodurch dann das Chitosan meistens gefällt wird. Es blieb nichts anderes übrig, als das p_H jeder Versuchslösung einzeln kolorimetrisch zu bestimmen. Dabei verfahren wir wie folgt:

Je 1 cm³ der Versuchslösung wurde, mit je 0,1 cm³ Indikator (Methylrot) versetzt und die entstehende Farbnuance mit einer Farbskala von bekanntem p_H im Komparator verglichen. Die Farbskala stellten wir mit Puffermischungen nach *Sørensen* her (Citrat-HCl und Citrat-NaOH) und setzten zu je 1 cm³ auch 0,1 cm³ Indikator.

Der p_H -Wert darf erst nach Zusatz der Enzymlösung gemessen werden, weil sich durch diese die Wasserstoffionenkonzentration immer wieder etwas verschiebt, wahrscheinlich als Folge der Pufferwirkung der das Enzym begleitenden Eiweissstoffe. Hingegen darf das Toluol erst nach der Messung zugesetzt werden, weil sonst der grösste Teil des Farbstoffes in die Toluolschicht übergeht.

Versuche: Je 5,0 cm³ einer salzsauren Chitosanlösung mit einem Chitosegehalt von 0,100 g und p_H 5,3, ferner

5—x cm³ dest. Wasser,

x cm³ 0,05-n. HCl, bezw. Essigsäure 1:10, bezw. 0,05-n. NaOH und

1 cm³ Enzymlösung ($\frac{1}{2}$ Schnecke)

wurden zusammengegeben und durchgeschüttelt. Von diesen 11 cm³ entnahmen wir je 1 cm³ zur p_H -Messung, setzten zum Rest etwas Toluol und liessen nach nochmaligem Durchschütteln 20 Stunden bei 36° stehen.

Dann wurde der Abbau durch Titration nach *Bertrand* bestimmt. Ergebnis:

p_H	Verbrauch cm ³ 0,1-n. KMnO ₄		
3,9	—*	* Fällung von unverändertem Chitosan bei Zusatz der Fehling-Lösung.	Salzsaure Lösung.
4,2	4,3		
4,4	7,2		
4,5	7,2		
4,6	7,1		
4,7	6,5		
5,0	4,8		
5,3	2,3		
5,5	2,2		
5,7	2,1		
5,9	2,2		
6,2	2,0	** Beginnende Ausflockung von Chitosan.	
(6,6)**	(1,0)		
4,6	7,0		Essigsäure Lösung.
5,4	2,1		
5,7	2,0		

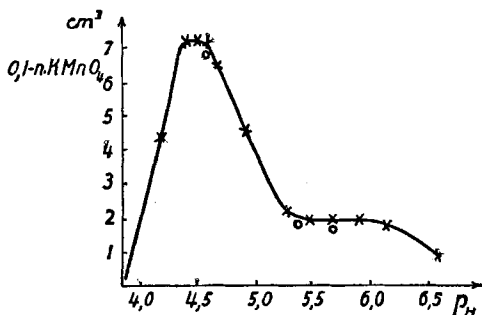


Fig. 1.

Die Kurve zeigt ein stark ausgeprägtes Maximum bei p_H 4,4—4,5. Der Abbauwert in salz- und essigsaurer Lösung ist bei demselben p_H derselbe. Durch Messung der Acidität nach erfolgtem Abbau ergab sich weiter, dass sich dieselbe während des Abbaues nicht ändert.

3. Kinetik und Zunahme des Abbaues mit der Enzymmenge.

Zu allen 4 Versuchsreihen wurde dieselbe salzsaure Chitosanlösung verwendet. Sie enthielt auf 5 cm³ 0,100 g Chitosan und zeigte p_H 5,3. Die Reaktionsbedingungen, die in allen Versuchsreihen konstant gehalten wurden, waren:

1. Substratkonzentration = 1%
2. p_H = 4,4—4,5
3. Temperatur = 36° C.

Die angewandten Enzymmengen verhalten sich wie 1 : 2 : 4 : 8.
 Versuchsreihe 1): 40 cm³ Stammlösung,
 16 cm³ Enzymlösung (8 Schnecken),
 16 cm³ 0,05-n. HCl,
 8 cm³ dest. Wasser und
 1 cm³ Toluol

wurden zusammen durchgeschüttelt. Nach t Stunden entnahmen wir je 10 cm³ des Ansatzes, entsprechend 0,1 g Chitosan, und titrierten nach *Bertrand*. Ergebnis:

t	Verbrauch cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a^{**}}{a-x} \cdot 10^2$
1,0	4,8	4,8	28,3
2,0	6,3	4,4	21,5
3,5	7,4	3,9	16,6
5,0	7,7	3,9	12,7
6,5	8,1*	3,2	11,1

* entspricht 26% des Reduktionsvermögens von Glucosamin.

** für a wurden 10,0 cm³ eingesetzt (maximaler Abbau).

Versuchsreihe 2): 40 cm³ Stammlösung,
 8 cm³ Enzymlösung (4 Schnecken),
 13,6 cm³ 0,05-n. HCl,
 18,4 cm³ dest. Wasser und
 1 cm³ Toluol

wurden zusammen durchgeschüttelt. Nach t Stunden titrierten wir wie in der Versuchsreihe 1).

Ergebnis:

t	Verbrauch cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a^{**}}{a-x} \cdot 10^2$
0,5	1,4	1,97	12,9
1,5	3,2	2,60	11,1
2,5	4,5	2,85	10,4
3,5	5,5	2,95	9,9
4,5	5,9	2,79	8,6
5,5	6,5*	2,78	8,3

* entspricht 20,6% des Reduktionsvermögens von Glucosamin.

** für a wurden 10,0 cm³ eingesetzt.

Graphische Darstellung von Versuchsreihe 1) und 2).

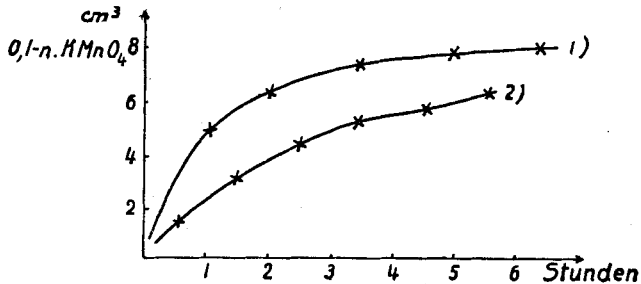


Fig. 2.

Versuchsreihe 3): 40 cm³ Stammlösung,
 4 cm³ Enzymlösung (2 Schnecken),
 12 cm³ 0,05-n. HCl,
 24 cm³ dest. Wasser und
 1 cm³ Toluol

wurden zusammen durchgeschüttelt. Nach t Stunden titrierten wir wie in Versuchsreihe 1). Ergebnis:

t	Verbrauch cm^3 0,1-n. KMnO_4	$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a^*}{a-x} \cdot 10^2$
4,0	3,2	1,6	4,1
6,0	4,3	1,7	4,0
22,0	7,0	1,5	2,4
30,5	7,5	1,4	1,9
48,0	7,9	1,1	1,4

* für a wurden $10,0 \text{ cm}^3$ eingesetzt.

Versuchsreihe 4): 40 cm^3 Stammlösung,
 2 cm^3 Enzymlösung (1 Schnecke),
 11 cm^3 0,05-n. HCl ,
 27 cm^3 dest. Wasser und
 1 cm^3 Toluol

wurden zusammen durchgeschüttelt. Nach t Stunden titrierten wir wie in Versuchsreihe 1). Ergebnis:

t	Verbrauch cm^3 0,1-n. KMnO_4	$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a^*}{a-x} \cdot 10^3$
4,3	0,7	0,3	6,8
23,0	5,0	1,0	13,0
30,0	5,5	1,0	11,4
46,5	6,5	0,9	9,8
94,0	8,2	0,8	7,9

* für a wurden $10,0 \text{ cm}^3$ eingesetzt.

Graphische Darstellung von Versuchsreihe 3) und 4).

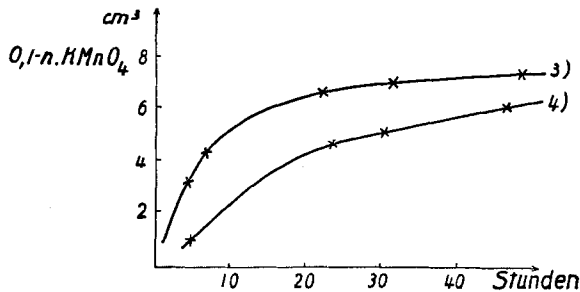


Fig. 3.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse: Der zeitliche Verlauf des enzymatischen Chitosanabbaues folgt, am Reduktionsvermögen gemessen, ungefähr der Regel von *Schütz*; das heisst, die gespaltene Substratmenge ist proportional der Quadratwurzel aus der Spaltungszeit.

Vergleicht man nun die erhaltenen Werte $\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$ solcher Versuche, in welchen bei konstant gehaltener Substratmenge die verwendeten Enzymquantitäten sich wie 1 : 2 : 4 : 8 verhielten, so ergibt sich, dass bei Verdoppelung der Enzymmenge der Abbau in gleichen Zeiten um ca. das 1,7-fache zunimmt.

Enzymmengen	0,25 cm ³ 1	0,50 cm ³ 2	1,0 cm ³ 4	2,0 cm ³ 8
$\frac{\text{cm}^3}{\sqrt{t}}$ (Mittelwert) . .	1,0	1,7	2,8	4,8
Verhältnis der gespaltenen Chitosamengen bei einfacher und doppelter Enzymmenge . .		1,70	1,65	1,72

4. Bestimmung des maximalen Abbaues.

Versuch 1): 0,090 g Chitosan in 10 cm³ verd. HCl gelöst,
1 cm³ Enzymlösung ($\frac{1}{2}$ Schnecke) und
wenig Toluol wurden zusammen durchgeschüttelt. p_H 4,8;
Temp. 36°.

Nach 6 Tagen setzten wir weiter

1 cm³ Enzymlösung ($\frac{1}{2}$ Schnecke) zu und hielten die
Lösung nochmals 6 Tage bei 36°.

Bei der Titration nach *Bertrand* wurden 9,4 cm³ 0,1-n. KMnO₄ verbraucht. Diese entsprechen 30,3 mg Glucose und, da das Reduktionsvermögen des Glucosamins gleich dem der äquivalenten Menge Glucose ist¹⁾, 30,2 mg Glucosamin. Die Abbauprodukte, 0,090 g, besitzen also nur 33,6% des Reduktionsvermögens des Glucosamins. Die Rechnung ist selbstverständlich nicht genau, da einerseits der Acetylgehalt, andererseits die Wasseraufnahme bei der Hydrolyse nicht berücksichtigt sind. Sie hat aber auch nur den Zweck, einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Molekulargewichte der Abbauprodukte zu liefern, um entscheiden zu können, ob ein Mono- oder Polysaccharid durch den Abbau entstanden sei.

Versuch 2): 0,090 g Chitosan in 10 cm³ verd. HCl gelöst,
3 cm³ Enzymlösung ($1\frac{1}{2}$ Schnecke) und
wenig Toluol wurden zusammen durchgeschüttelt. p_H 4,6;
Temp. 36°.

Nach 21 Tagen titrierten wir den Ansatz nach *Bertrand*. Dabei wurden 9,0 cm³ 0,1-n. KMnO₄ verbraucht, entsprechend 32,2% des Reduktionsvermögens von 0,090 g Glucosamin.

¹⁾ E. Löwy, Bioch. Z. 23, 47—60 (1909).

Es sind das die höchsten Reduktionswerte, die wir beobachtet haben. Auch der Verlauf der Kurven, die bei der Untersuchung der Kinetik aufgenommen wurden, scheint auf obige Werte als Endwerte hinzuweisen. Daraus ist zu schliessen, dass durch den enzymatischen Abbau von Chitosan nicht ein oder mehrere Monosaccharide entstehen, die sicher ein grösseres Reduktionsvermögen aufweisen müssten, sondern grössere Komplexe.

Um ein event. im Schneckendarm vorhandenes, labiles, diese grösseren Komplexe zu Monosacchariden abbauendes Enzym nachzuweisen, wurde mit frischgewonnenem, undialysiertem Enzym folgender Versuch angesetzt.

Versuch 3): 0,600 g Chitosan in 58,5 cm verd. HCl gelöst,
1,5 cm³ frische Enzymlösung (1,3 Schnecken),
wenig Toluol wurden zusammen durchgeschüttelt. p_H 4,4;
Temp. 36°.

Je 10 cm³ titriert nach

17 Std. verbrauchten 8,7 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 28,0% Glucosamin
42 Std. verbrauchten 9,1 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 29,3% Glucosamin
140 Std. verbrauchten 9,9 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 32,0% Glucosamin

Das Eigenreduktionsvermögen der angewandten undialysierten Enzymlösung betrug 0,3 cm³ 0,1-n. KMnO₄ pro 1 cm³, konnte also in obigem Versuch unberücksichtigt bleiben.

Frisches Enzym bewirkt also, dem Reduktionsvermögen nach zu schliessen, denselben Abbau wie dialysiertes, längere Zeit in wässriger Lösung aufbewahrtes Enzym.

Merkwürdig ist, dass schon nach kurzer Einwirkungszeit des Enzyms, wenn, nach dem Reduktionsvermögen zu schliessen, erst ca. $\frac{1}{5}$ des oben angeführten Endabbaues erreicht ist, mit Lauge keine Fällung von unverändertem Chitosan mehr erzeugt werden kann. Es müssen lösliche Zwischenprodukte des Abbaues entstehen, oder die entstehenden Abbauprodukte halten unverändertes Chitosan kolloid in Lösung.

5. Isolierung der Abbauprodukte.

Für die Isolierung der Abbauprodukte hat sich folgender Weg als geeignet erwiesen: Fällern des Enzyms, respektive der das Enzym begleitenden Eiweissstoffe aus der verdünnten Versuchslösung mit Alkohol-Äther; Konzentrieren des Filtrates, das neben wenig noch vom Enzym herstammenden Verunreinigungen, nur noch die Abbauprodukte, bezw. deren Chlorhydrate enthält, im Vakuum; Klären der konzentrierten Lösung durch Digerieren mit wenig Tierkohle, Fällern der Abbauprodukte aus der konzentrierten wässrigen Lösung mit Alkohol.

Um zu bestimmen, wieweit sich auf diese Weise das Enzymeiweiss ausfällen lässt, wurde folgender Versuch angestellt:

4 cm³ Enzymlösung (2 Schnecken) wurden mit 150 cm³ Wasser verdünnt. Durch Zusatz von 400 cm³ Alkohol und 50 cm³ Äther fiel das Protein in schmutzigen Flocken aus. Das Filtrat dampften wir auf dem Wasserbad auf 15 cm³ ein, digerierten $\frac{1}{4}$ Stunde mit wenig Tierkohle, filtrierten und brachten das Filtrat in einem tarierten Schälchen zur Trockene. Der Rückstand wog 0,020 g.

1. Ansatz zur Isolierung der Abbauprodukte: 4,0 g Chitosan lösten wir in 100 cm³ verdünnter HCl, gaben 15 cm³ Enzymlösung (7 $\frac{1}{2}$ Schnecken) zu, stellten p_H mit 0,1-n. HCl auf 4,5 ein, verdünnten mit Wasser auf 200 cm³ und liessen nach Zusatz von 5 cm³ Toluol und Umschütteln bei 36° stehen. Nach 26 Tagen stieg das Reduktionsvermögen nicht mehr weiter an.

Aufarbeitung: Durch Zusatz der vierfachen Menge Alkohol-Äther wurde das Enzymeiweiss gefällt. Nach dreistündigem Stehen filtrierten wir von dem flockigen Niederschlag ab, der kein Reduktionsvermögen aufwies. Die klare, hellgelbe Lösung wurde im Vakuum bei 45° auf ca. 50 cm³ eingengt und mit einer Messerspitze reiner Tierkohle $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Das klare, hellgelbe Filtrat engte man im Vakuum weiter auf 15 cm³ ein. Wir erhielten so einen hellgelben Sirup, der nicht krystallisierte. Er wurde mit 150 cm³ absolutem Äthylalkohol versetzt, wobei eine voluminöse, schneeweisse, flockige Fällung entstand. Nach kurzem Absitzenlassen nutschten wir ab, wuschen mit Alkohol und dann mit Äther und erhielten so 2,3 g eines weissen Produktes (Bezeichnung Pr. 1).

Das alkoholische Filtrat dampften wir ein, nahmen den Rückstand in wenig Wasser auf und fällten nochmals mit Alkohol. Der Niederschlag wurde abgenutscht und wie oben gewaschen. Ausbeute: 0,8 g, die mit Pr. 1 vereinigt wurden.

Waschalkohol und Äther vereinigt und eingedampft, hinterliessen einen braunen Rückstand, den wir nicht weiter untersuchten.

2. Ansatz zur Isolierung der Abbauprodukte: 6,7 g Chitosan lösten wir in verdünnter HCl, gaben 40 cm³ Enzymlösung (20 Schnecken) zu, stellten p_H mit 0,1-n. HCl auf 4,5 ein, verdünnten mit destilliertem Wasser auf 600 cm³ und liessen nach Zusatz von Toluol und Umschütteln bei 36° stehen.

Je 5 cm³ dieses Ansatzes verbrauchten bei der *Bertrand*-Titration

nach 14 Tagen 4,8 cm³ 0,1-n. KMnO₄

nach 18 Tagen 5,0 cm³ 0,1-n. KMnO₄

nach 21 Tagen 5,0 cm³ 0,1-n. KMnO₄

Letzterer Wert entspricht 29% des Reduktionsvermögens von Glucosamin.

Aufarbeitung: Es wurde wieder zuerst das Enzymeiweiss durch Alkohol-Äther gefällt, die Lösung im Vakuum konzentriert, mit Tierkohle digeriert und das Filtrat weiter konzentriert, aber nicht mehr so weit wie beim ersten Versuch, sondern nur auf 40 cm³. Dann fällten wir mit 400 cm³ absolutem Alkohol. Der voluminöse, weisse Niederschlag hatte sich nach einigen Stunden in eine am Boden des Becher-

glases festanhaftende Masse verwandelt. Das Produkt wurde abgutscht und zur Entfernung von alkohollöslichen Anteilen dreimal mit je 200 cm³ heissem, absolutem Alkohol extrahiert. Es blieben 2,8 g alkoholschwerlösliches Produkt zurück (Bezeichnung: Pr. II u).

Eindampfen des alkoholischen Filtrates ergab 1,6 g Substanz. Aus den 600 cm³ Extraktionsalkohol liessen sich weitere 1,1 g gewinnen. Die beiden letzten alkohollöslichen Fraktionen wurden vereinigt (Bezeichnung: Pr. II l).

Durch weitere Extraktion von Pr. II u gingen immer noch weitere Mengen in den Alkohol über, so dass auf eine exakte Trennung in alkohollösliche und alkoholunlösliche Fraktion verzichtet werden musste. Immerhin verarbeiteten und untersuchten wir die beiden Fraktionen getrennt.

6. Eigenschaften der Abbauprodukte.

Da der Abbau in salzsaurer Lösung vorgenommen wurde, also Chitosan-chlorhydrat als Ausgangsmaterial in Anwendung kam, mussten auch die Abbauprodukte als Chlorhydrate erscheinen. Die oben beschriebenen Produkte erwiesen sich denn auch als solche.

a) Eigenschaften der Chlorhydrate.

Die Produkte sind sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Methylalkohol, schwer bis unlöslich in Äthylalkohol, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung reagiert sauer auf Lakmus. Mit Jod-Kaliumjodidlösung geben die Verbindungen keine Farbenreaktionen.

Das Reaktionsvermögen ergibt sich aus folgender Titration nach *Bertrand*:

0,100 g Pr. I verbrauchten 5,7 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 22% des Reduktionsvermögens von Glucosamin-chlorhydrat.

Analysen von Pr. I:

0,00645 g Subst. gaben 0,375 cm³ N₂ (16,5°, 735 mm)

0,00501 g Subst. gaben 0,295 cm³ N₂ (17,0°, 734 mm)

0,03800 g Subst. gaben 0,02304 g AgCl

0,03695 g Subst. gaben 0,02264 g AgCl

Gefunden: N 6,67; 6,70%; Cl 15,0; 15,2%

Zum Vergleich seien die berechneten Werte für den Stickstoff- und Chlorgehalt des Chlorhydrates eines Trisaccharids angeführt, das man sich aus 3 Glucosaminmolekeln durch Austritt von Wasser entstanden denken kann: N = 6,89%, Cl = 17,2%.

Die Analysenresultate scheinen darauf hinzuweisen, dass nicht alle Stickstoffatome in Form freier, zur Salzbildung fähiger Amino- oder Iminogruppen vorhanden sind, sondern dass, wie im Chitosan, einzelne acetyliert vorliegen.

Ein Versuch, durch Ansetzen mit neuem Enzym die Substanz Pr. I weiter abzubauen, zeigte allerdings noch ein Ansteigen des Reduktions-

vermögens. Aber der in den oben angeführten Versuchen ermittelte Endreduktionswert wurde auch hier nicht überschritten.

Versuch: 0,200 g Pr. I lösten wir in 45 cm³ Wasser, setzten 1 cm³ Enzymlösung (1/2 Schnecke) zu und liessen nach Zugabe von wenig Toluol bei 36° stehen.

Je 10 cm³ dieses Ansatzes verbrauchten bei der Titration nach *Bertrand*

nach 0 Tagen 2,5 cm³ 0,1-n. KMnO₄

nach 4 Tagen 3,2 cm³ 0,1-n. KMnO₄

nach 12 Tagen 3,3 cm³ 0,1-n. KMnO₄

entsprechend 29% des Reduktionsvermögens von Glucosamin-chlorhydrat.

Isolierung der freien Zucker aus dem Chlorhydrat.

Zur Freisetzung der Zucker aus dem Chlorhydrat bedienten wir uns zuerst der Methode, die zur Isolierung von Glucosamin aus Glucosamin-chlorhydrat angewendet wird¹⁾.

1,0 g Pr. I wurde in 12 cm³ absolutem Alkohol aufgeschlemmt, 0,7 g Diäthylamin zugesetzt und 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde abgenutscht, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und nochmals 10 Stunden mit wenig Diäthylamin in Alkohol geschüttelt. Jetzt nutschten wir ab, wuschen mit Alkohol, zuletzt mit Äther und erhielten nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator 0,9 g weisses Pulver, das mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab.

Der freie Zucker ist in wässrigem Alkohol bedeutend schwerer löslich als das Chlorhydrat. Wir haben auf Grund dieser Eigenschaft folgenden einfacheren und in bedeutend kürzerer Zeit zum Ziele führenden Weg zur Freisetzung der Zucker eingeschlagen.

Das Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst. Dann setzten wir absoluten Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu. Wurde zu dieser Lösung nun etwas mehr als die berechnete Menge Diäthylamin gegeben und durchgeschüttelt, so fiel das Produkt, das nur noch Spuren von Halogen enthielt, in weissen Flocken aus. Durch weiteren Zusatz von Alkohol konnte die Fällung vervollständigt werden. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit wenig Alkohol gewaschen, zur Entfernung der letzten Reste von Halogen nochmals in wenig Wasser gelöst, etwas Diäthylamin in wenig Alkohol zugefügt, die Flüssigkeit durchgeschüttelt und die gelöste Substanz in viel Alkohol gefällt. Dann nutschten wir ab, wuschen mit Alkohol und zuletzt mit Äther. Die so erhaltenen Produkte erwiesen sich als halogenfrei.

b) Eigenschaften der freien Zucker.

Die freien Zucker sind sehr leicht in Wasser löslich, fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Ihre wässrige Lösung reagiert auf Lak-

¹⁾ E. *Aberhalden*, Biochem. Handlexikon II, 537.

mus basisch. Mit Jodlösung tritt keine Färbung auf. Die freien Zucker schmecken schwach süsslich.

Über das Reduktionsvermögen der Präparate orientieren folgende Titrationen nach *Bertrand*:

0,0450 g Pr. I, freier Zucker, verbrauchten 3,6 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 25,2% des Reduktionsvermögens von Glucosamin.

0,0500 g Pr. II u, freier Zucker, verbrauchten 4,0 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 25,2% des Reduktionsvermögens von Glucosamin.

0,0500 g Pr. II L, freier Zucker, verbrauchten 4,3 cm³ 0,1-n. KMnO₄, entspr. 27,2% des Reduktionsvermögens von Glucosamin.

Die Produkte drehen in wässriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes schwach nach rechts.

0,2568 g Pr. I, freier Zucker, in 11,68 g Wasser ergaben im 1 dm-Rohr $\alpha = +0,08^\circ$, $[\alpha]_D = +3,7^\circ$.

0,2470 g Pr. II u, freier Zucker, in 11,14 g Wasser ergaben im 1 dm-Rohr $\alpha = +0,08^\circ$, $[\alpha]_D = +3,7$.

0,2746 g Pr. II L, freier Zucker, in 12,18 g Wasser ergaben im 1 dm-Rohr $\alpha = +0,15^\circ$, $[\alpha]_D = +6,8^\circ$.

Die mittleren Molekulargewichte der Präparate wurden nach der kryoskopischen Methode in Wasser bestimmt.

0,7150 g Pr. I, freier Zucker, in 13,42 g Wasser ergaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung $d = 0,150^\circ$, somit Mol.-Gew. = 657.

0,8149 g Pr. II u, freier Zucker, in 14,94 g Wasser ergaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung $d = 0,160^\circ$, somit Mol.-Gew. = 630.

0,4703 g Pr. II L, freier Zucker, in 12,88 g Wasser ergaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung $d = 0,125^\circ$, somit Mol.-Gew. = 540.

Zum Vergleich seien die berechneten Molekulargewichte eines Tri- und Tetrasaccharids ohne Acetylgruppen angeführt, die man sich durch Zusammentritt von 3 bzw. 4 Glucosaminresten unter Wasseraustritt entstanden denken kann: M (Trisaccharid) = 501; M (Tetrasaccharid) = 662.

Die ermittelten Molekulargewichte stimmen mit dem geringen Reduktionsvermögen der Produkte überein und weisen ebenfalls darauf hin, dass in diesen Präparaten wahrscheinlich Gemische höherer Zucker vorliegen, die aus mehreren Glucosaminkomplexen aufgebaut sind, wobei ein Teil der basischen Gruppen wahrscheinlich durch Acetylene besetzt ist, wie aus dem Säurebindungsvermögen hervorgeht. Innerhalb welcher Grenzen die Grösse dieser Komplexe schwankt, dafür liegen keine Anhaltspunkte vor. Dass hingegen das Reduktionsvermögen allein auf eine Monose zurückzuführen ist und der Rest unverändertes Chitosan darstellt, scheint sehr unwahrscheinlich, da Chitosan in Wasser unlöslich ist und mit Jodlösung eine empfindliche Farbenreaktion gibt, zwei Eigenschaften, die für obige Präparate nicht zutreffen. Weiterhin spricht gegen diese Auffassung der Umstand, dass sich aus diesen Abbauprodukten ein in Wasser sehr leicht lösliches Sulfat darstellen lässt, während Chitosansulfat sich durch Schwer-

löslichkeit auszeichnet. Dass aber doch ein Gemisch verschieden grosser Komplexe vorliegen muss, geht aus den verschieden grossen Molekulargewichten der in Alkohol sehr schwer und der in Alkohol leichter löslichen Fraktion hervor. Letztere enthält, übereinstimmend mit dem grösseren Reduktionsvermögen und der grösseren spezifischen Drehung, die weiter abgebauten Produkte.

Durch Kochen mit Salzsäure lassen sich die Chitosanzucker zu Glucosamin hydrolysieren.

Versuch: 0,1 g Pr. I wurde mit 10 cm³ konz. Salzsäure 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, die braune Lösung auf dem Wasserbad mit etwas Tierkohle digeriert und filtriert. Nach weiterem Konzentrieren bildeten sich beim Erkalten reichlich die typischen Krystalle von Glucosamin-chlorhydrat.

Die Stabilität unserer Produkte gegenüber kochender, verschieden konzentrierter Salzsäure ist folgende:

Versuch: Je 0,0500 g freier Zucker wurden in je 5 cm³ Salzsäure von in der Tabelle angegebener Konzentration 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach vorsichtigem Neutralisieren mit Natronlauge bestimmten wir das Reduktionsvermögen nach *Bertrand*.

Konzentration HCl in %	Verbrauchte cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	Das Reduktionsvermögen entspricht, auf Glucosamin berechnet, einem prozentualen Abbau von
0	4,1	26
4,3	4,0	26
8,1	5,0	32
15,5	10,4	68
38,0	12,8	85

Die Säurestabilität dieser Polyglucosamine ist eine sehr beträchtliche, höher selbst als diejenige von Stärke und Cellulose.

c) Eigenschaften der Sulfate.

Aus der Schwerlöslichkeit des Sulfates in wässrigem Alkohol, die diejenige des freien Zuckers und noch mehr diejenige des Chlorhydrates bedeutend übertrifft, ergab sich zur Herstellung dieses Salzes folgende Methode, die zugleich zur Reinigung der Produkte von event. noch beigemischten leichtlöslichen Anteilen des Enzyms dienen kann.

Der freie Zucker, oder was noch vorteilhafter ist, das Chlorhydrat, wurde in wenig Wasser gelöst und absoluter Alkohol bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Dann tropften wir etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure, mit wenig Alkohol und Wasser verdünnt, zu.

Es entstand sofort ein flockiger Niederschlag. Nach kurzem Umschüteln liessen wir diesen absitzen, nutschten ab, wuschen mit Alkohol und zuletzt mit Äther.

Ballt sich beim Zusatz der Schwefelsäure der Niederschlag zusammen und haftet als zähe Masse an der Gefässwandung, dann giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in wenig Wasser und fällt nochmals mit Alkohol. So erhält man das Sulfat in feinen Flocken, die nach kurzem Stehen leicht abgenutscht werden können.

Aus 1,0 g Pr. II u, freiem Zucker, erhielten wir auf diese Weise 1,25 g Sulfat, aus 0,7 g Pr. II L, freiem Zucker, 0,8 g Sulfat.

In Wasser ist das Sulfat sehr leicht löslich, fast unlöslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung reagiert auf Lakmus sauer.

Der Schwefelsäuregehalt dieser Salze ergibt sich aus folgenden gravimetrischen Sulfatbestimmungen:

0,05125 g Sulfat Pr. II u gaben	0,02395 g BaSO ₄
0,11270 g Sulfat Pr. II u gaben	0,05159 g BaSO ₄
Gef. H ₂ SO ₄ 19,6; 19,3%	
0,04957 g Sulfat Pr. II L gaben	0,01957 g BaSO ₄
0,08084 g Sulfat Pr. II L gaben	0,03182 g BaSO ₄
Gef. H ₂ SO ₄ 16,5; 16,4%	

Der Schwefelsäuregehalt eines Glucosamin-tetrasaccharids, bei dem alle Aminogruppen mit Schwefelsäure abgesättigt waren, berechnet sich zu 22,7%.

Also auch im Säurebindungsvermögen (und damit wahrscheinlich im Acetylgehalt) zeigen die beiden Fraktionen einen deutlichen Unterschied.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Beiträge zur katalytischen Hydrierung der Cyanverbindungen.

Die Reduktion des Phenyl-cyan-brenztraubensäure-esters, des Benzoyl-cyan-essigesters und des Benzyliden-cyan-essigesters

von H. Rupe und Bernhard Pieper.

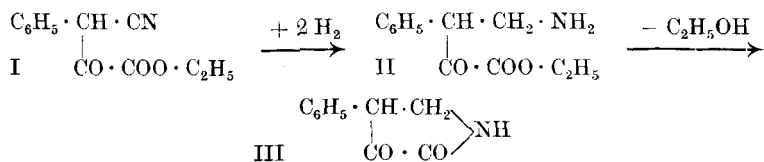
(22. IV. 29.)

Die katalytische Reduktion von Cyanketonen und von Cyansäuren mit Nickel ist für uns von besonderem Interesse, da sich hierbei stets nur dasjenige Reduktionsprodukt bildet, welches für eine Ringbildung das geeignetste ist, für den Fall, dass eine solche überhaupt in Betracht kommt. Die Hydrierung bleibt also z. B. stehen bei der Bildung eines

Aldimes, woraus durch Hydrolyse ein Aldehyd entsteht, wie bei der Bildung des Uracils aus Cyan-acetyl-harnstoff¹⁾, oder aber, und das ist meistens der Fall, die Reduktion geht weiter bis zum primären Amin und man wird dann kein sekundäres Amin auffinden können, weil sich ein solches unter diesen Bedingungen überhaupt nicht bilden kann. Denn da das primäre Amin sogleich unter Ringbildung (durch Wasser- oder Alkoholabspaltung) fixiert wird, so kann es nicht zur Entstehung einer *Schiff*'schen Base kommen und damit ist die Bildung eines sekundären Amines unmöglich gemacht.

1. *Hydrierung des Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylesters.*

Bei der Reduktion dieses Cyan-ketonsäure-esters I entsteht sozusagen quantitativ ein Fünfring, das 4-Phenyl-2,3-diketo-pyrrolidin III, andere Produkte liessen sich nicht auffinden. Diesmal ging die Reduktion bis zum primären Amin II, welches sofort unter Alkohol-Abspaltung Ringbildung erlitt:



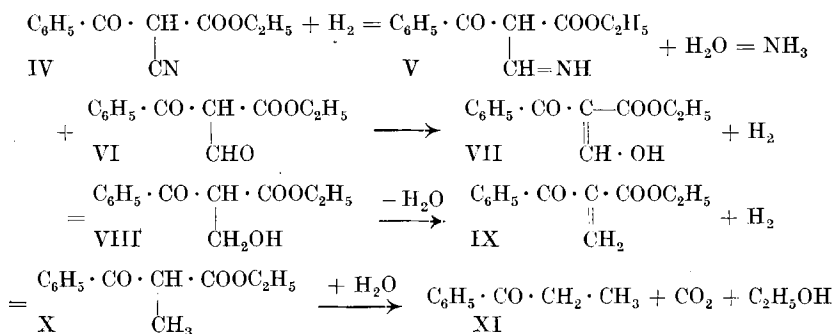
Diese Verbindung hat ausgeprägt sauren Charakter, ist leicht löslich in Alkalilauge und in Ammoniak, die Bildung eines Chinoxalinderivates beweist das Vorhandensein von zwei Ketogruppen in der 2,3-Stellung. Dass nur ein Monophenylhydrazon, ein Monobenzoyl- und ein Monomethylderivat sich darstellen liessen, das spricht für die Annahme, dass eine Ketogruppe leicht enolisierbar ist.

2. *Hydrierung des Benzoyl-cyan-essigesters IV.*

In diesem Falle musste — wie übrigens auch bei der vorhergehend beschriebenen Reduktion — bei etwas höherer als bei Raumtemperatur gearbeitet werden, bei durchschnittlich 70°, die aufgenommene Wasserstoffmenge entsprach 3 Mol H₂. Auch diesmal erhielten wir nur eine einzige Verbindung als Produkt der Hydrierung, nämlich den Äthylester der α-Benzoyl-propionsäure oder den α-Methyl-benzoyl-essigsäure-ester X. Die Erklärung für dieses seltsame Ergebnis ist folgende: Ein Ring war hier nicht zu erwarten, denn, wäre ein primäres Amin entstanden, so hätte ein viergliedriger Ring sich bilden müssen, was natürlich wenig wahrscheinlich gewesen wäre. Die Reduktion blieb deshalb bei der Stufe der Aldimbildung V stehen; es gelang auch einmal, als die Hydrierung vorzeitig unterbrochen wurde, dieses Aldim festzuhalten. Hydrolyse lieferte sodann einen Ketoaldehyd, das Benzoylderivat des Halbaldehydes des Malonsäure-esters VI.

¹⁾ Helv. 8, 848 (1925).

Doch dieser lagerte sich sogleich in die beständige Enolform um, d. h. in ein Oxymethylanderivat VII, und nun setzt eine zweite Wasserstoffanlagerung ein, die zur Bildung eines primären Alkoholes führt, des α -Benzoyl- β -oxypropionsäure-esters VIII. Darauf kommt es zur — für die β -Oxysäure so charakteristischen — Abspaltung von Wasser, und wir haben eine ungesättigte Säure, resp. den Ester der α -Benzoyl-acrylsäure IX. Jetzt wird das dritte Mol Wasserstoff addiert, womit wir zum Endprodukte gelangen, zum Benzoyl-propionsäure-ester X.



Wir haben hier den bemerkenswerten Fall vor uns, dass eine Cyan-Gruppe durch eine einzige Operation (katalytische Hydrierung), allerdings über fünf Zwischenstufen, in eine Methylgruppe verwandelt wurde¹⁾.

Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltete leicht den Ketoester in das wohlbekanntes Propiophenon oder Phenyl-äthyl-keton XI. Ein derartiges Resultat war natürlich nur mittels der katalytischen Hydrierung zu erzielen, das ältere Verfahren der Reduktion mittelst Natrium und Alkohol hätte selbstverständlich zu einer vollkommenen Aufspaltung des Cyanesters geführt.

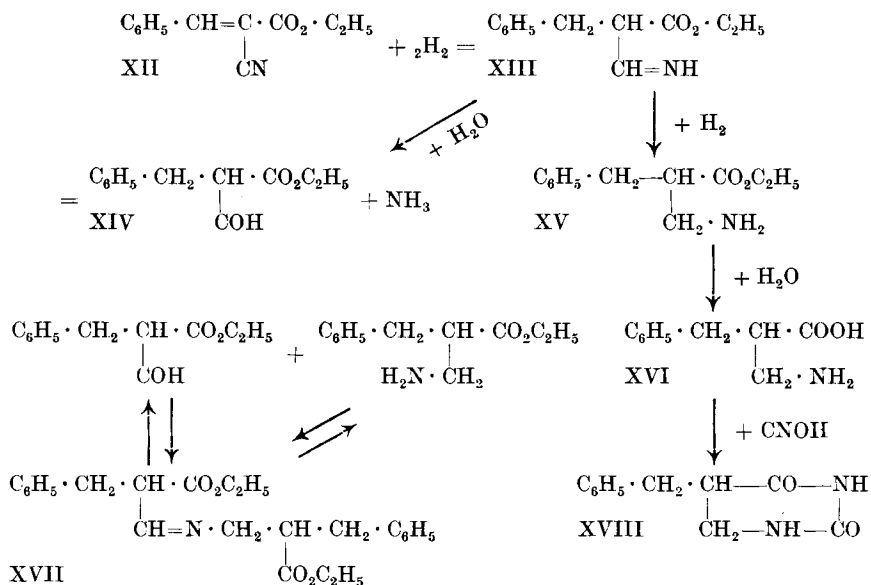
3. Hydrierung des Benzyliden-cyan-essigesters.

Vor kurzem konnten *Rupe* und *Heckendorn*²⁾ zeigen, dass die katalytische Reduktion von Benzyliden-cyan-essigsäure-äthylester XII den Halbaldehyd des Benzyl-malonsäure-esters XIV ergab, doch konnte der Aldehyd damals noch nicht rein, sondern bloss in Form seiner Derivate, des Semicarbazones und Oximes, erhalten werden. Bei einer Wiederholung dieser Arbeit fiel uns jetzt auf, dass

¹⁾ Von *Rupe* und *Gisiger*, *Helv.* **8**, 338 (1925) wurde bei der Hydrierung des Cyan-desoxybenzoin: Oxymethylen-desoxybenzoin erhalten, doch ist dies nicht weiter reduziert worden (weshalb nicht?). *Rupe*, *Metzger* und *Vogler* zeigten, dass bei der katalytischen Reduktion des Aceto-benzyl-cyanides ein Oxymethylenketon entstand, das aber unter Abspaltung von Ameisensäure Benzyl-methyl-keton lieferte, *Helv.* **8**, 848 (1925).

²⁾ *Helv.* **9**, 980 (1926).

neben dem nur in verhältnismässig kleinen Ausbeuten entstehenden Aldehyde eine grosse Menge einer dicken, harzigen, halbfesten Masse als Hauptprodukt der Reaktion sich gebildet hatte. Sie liess sich aber beim Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure leicht hydrolytisch aufspalten zu zwei Körpern, nämlich zum Halbaldehyd des Benzylmalonsäure-esters und zu einer neuen Aminosäure, der α -Benzyl- β -amino-propionsäure XIV und XVI. Demnach verläuft die Hydrierung des Benzyliden-cyan-essigesters folgendermassen: Erst wird die Doppelbindung reduziert gleichzeitig mit der Cyangruppe, das zunächst entstandene Aldim XIII wird teilweise zum Aldehyd, Halbaldehyd des Benzylmalonsäure-esters hydrolysiert, ein anderer Teil aber wird weiter reduziert zum primären Amin XV, d. h. zum Ester der α -Benzyl- β -aminopropionsäure; dieser kondensiert sich mit dem Aldehyde zu einer Schiff'schen Base XVII, und diese bildete eben, in Form des dicken Harzes, das Hauptprodukt der Hydrierung, bei der Behandlung mit Mineralsäure konnte sie glatt in die Komponenten zerlegt werden. Sie ist also — ausnahmsweise! — diesmal nicht weiter zu einem sekundären Amin reduziert worden¹⁾.



Charakteristisch für die schön krystallisierende Aminosäure ist ein verhältnismässig schwer lösliches Sulfat, ihre Konstitution konnte durch die Bildung eines 5-Benzyl-hydro-uraciles XVIII mit

¹⁾ Bei der katalytischen Reduktion des β -Naphthonitriles wurde ebenfalls die Schiff'sche Base erhalten, wegen ihrer Schwerlöslichkeit wurde sie der weiteren Hydrierung entzogen, und das war auch die Ursache in dem hier vorliegenden Fall. Rupe und Becherer, Helv. 6, 889 (1923).

Cyansäure bewiesen werden. Der Benzyl-malonsäure-ester-halbaldehyd liess sich durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure zu Hydrozimtaldehyd zerlegen, alkalische Spaltung lieferte neben diesem Aldehyd auch Hydrozimsäure.

Experimenteller Teil.

Phenylcyan-brenztraubensäure-äthylester (Formel I).

Der Ester wurde nach der von *W. Wislicenus* angegebenen Methode¹⁾ dargestellt durch Kondensation von Oxalester mit Benzylcyanid in einer Lösung von Natrium in Alkohol; die Ausbeute betrug 84% der Theorie.

Katalytische Hydrierung des Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylesters: 4-Phenyl-2,3-diketo-pyrrolidin (Formel III).

Die katalytische Hydrierung des Phenyl-cyan-brenztraubensäureesters verläuft bei Raumtemperatur so langsam, dass wir es in diesem Falle vorzogen, in der Wärme zu arbeiten.

In eine Flasche aus widerstandsfähigem Glas von 2 Liter Inhalt wurde mit Hilfe eines Gummistopfens eine stark vernickelte Kupferspirale eingeführt, durch welche warmes Wasser von bestimmter Temperatur hindurchgeleitet werden konnte. Das Heizwasser befand sich in einem grossen Eimer, dessen Inhalt mit Hilfe eines Thermoregulators auf einer beliebigen konstanten Temperatur erhalten werden konnte. Eine kleine Zentrifugalpumpe, welche von demselben Motor angetrieben wurde, der auch die Schüttelmaschine in Bewegung setzte, pumpte vermittels Gummischläuchen das warme Wasser durch das Schlangenrohr hindurch, so dass auf diese Weise bequem bei einer bestimmten Temperatur zwischen 30 und 80° hydriert werden konnte²⁾.

50 g des Esters löst man in 700 cm³ Alkohol und 175 cm³ Wasser und schüttelt nach Zugabe von 100 g Nickelkatalysator bei einer Temperatur von 50—55°. Die berechnete Menge von 2 Mol H₂ = 10,3 Liter ist in 24 Stunden aufgenommen. Nun wird vom Katalysator abgenutscht und mit Alkohol nachgewaschen, das anfangs gelbe Filtrat wird nach einigen Minuten dunkelrot. Der Alkohol wird darauf mit Wasserdampf abdestilliert, während der Destillation scheidet sich im Kolben ein braunes, harziges Produkt ab. Dieses wird mit verdünnter Salzsäure behandelt zur Entfernung von Nickel, Oxalsäure und Ammoniak, dann wird der unlösliche Teil in verdünnter Natronlauge aufgenommen, wobei fast alles in Lösung geht. Aus der alkalischen Lösung fällt dann das Diketon mit Salzsäure als amorpher, fast weisser Körper aus. Die Hauptmenge des Diketons steckt aber im Nickelkatalysator, und zwar wahrscheinlich in Form eines Nickelsalzes. Der abgenutzte Katalysator wird mehrfach mit je 500 cm³ Eisessig ausgekocht, worauf heiss filtriert wird, beim Erkalten scheidet sich die

¹⁾ A. 271, 172 (1892); B. 43, 184 (1910).

²⁾ Eine Zeichnung dieses Apparates findet sich in der Dissertation des Herrn *B. Pieper* (Originalexemplar in der Abtlg. Organische Chemie, Chem. Anstalt der Universität Basel).

neue Verbindung in kleinen, bläulich-grau schimmernden Krystallblättchen ab. Den Rest fällt man aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser, die Gesamtausbeute an rohem Diketon beträgt 95% der Theorie. Man kann den Körper aus Eisessig umkrystallisieren, besser aber noch aus Pyridin. Er bildet dann weisse, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen. Beim Erhitzen im Kapillarrohr fängt er bei 200° an sich gelb und braun zu färben und schmilzt dann bei 295°. Die Verbindung ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel wenig oder gar nicht löslich; in Alkalicarbonaten ist sie wenig löslich, leicht aber in konz. Natronlauge und Ammoniak. Von organischen Lösungsmitteln kommen nur Ameisensäure, Eisessig und Pyridin in Betracht.

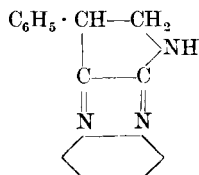
0,1951 g Subst. gaben 0,4896 g CO₂ und 0,0902 g H₂O
 0,3020 g Subst. gaben 20,6 cm³ N₂ (10°, 735 mm)
 C₁₀H₉O₂N Ber. C 68,57 H 5,14 N 8,00%
 Gef. „ 68,48 „ 5,17 „ 7,89%

Benzoylderivat: Die Benzoylierung des Diketons kann gut nach der Methode von *Schotten-Baumann* sowohl in Gegenwart von wässrigem als von alkoholischem Natriumhydroxyd ausgeführt werden. Am zweckmässigsten arbeitet man aber so, dass man das Diketon in wenig Pyridin auflöst, auf 50° erwärmt und unter Schütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzutropfen lässt. Durch Verdünnen mit Wasser wird sodann das Benzoylderivat ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein schwach gelbes, fein krystallines Produkt vom Smp. 218°, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

Monomethylderivat: Durch mehrstündiges Erwärmen des Diketons mit der berechneten Menge Natrium in Äthylalkohol auf Wasserbadtemperatur stellt man das Natriumsalz dar und erhitzt dann nach Zugabe der doppelten berechneten Menge Methyljodid noch 4—5 Stunden unter Rückfluss weiter. Nach dieser Zeit soll alles in Lösung gegangen sein. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, filtriert das ausgefällte Produkt ab und krystallisiert nach dem Auswaschen mehrfach aus Alkohol um. Der Körper bildet farblose, feine, dünne Nadeln vom Smp. 197—198°. Er ist unlöslich in Benzol und Toluol, ebenso in Mineralsäuren und Alkalilaugen.

0,2544 g Subst. gaben 16,6 cm³ N₂ (14°, 739 mm)
 C₁₁H₁₁O₂N Ber. N 7,40 Gef. N 7,42%

Chinoxalinderivat: Das Diketon wurde mit dem 1½-fachen



der berechneten Menge von o-Phenylendiamin vermischt, in einem weiten Reaktionsglas im Ölbad erhitzt, und zwar auf 180—190°, die eintretende Reaktion macht sich durch heftiges Spritzen und ein knisterndes Geräusch bemerkbar. Nach 5 Minuten ist die Kondensation beendet, man lässt erkalten, die anfangs tief dunkle Schmelze erstarrt rasch zu schönen gelben, feinen Nadeln, die mit etwas Harz durchsetzt sind. Das letztere wird durch Auskochen mit Eisessig entfernt, worauf das Chinoxalinderivat aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert wird.

0,1808 g Subst. gaben 27,60 cm³ N₂ (13°, 738 mm)
 C₁₆H₁₃N₃ Ber. N 17,36 Gef. N 17,25%

Sehr schwer löslich in Eisessig, Benzol, leichter löslich in Methyl- und in Äthylalkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in Benzin, Tetra- chlorkohlenstoff.

Phenylhydrazon: Das Diketon wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Phenylhydrazin im Ölbad während einer halben Stunde auf 200—220° erwärmt. Man lässt über Nacht stehen und zersetzt das dunkle, ölige Produkt zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand wird dann aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert, nachher noch mehrmals aus Methylalkohol; mikroskopisch kleine, gelbliche Blättchen vom Smp. 224—225°, leicht löslich in Eisessig, Aceton, Pyridin, Essigester und heissem Äthylalkohol, mittelschwer löslich in Benzol, Nitrobenzol und Methylalkohol.

0,2008 g Subst. gaben 27,9 cm³ N₂ (15°, 734 mm)
 C₁₆H₁₅ON₃ Ber. N 15,85 Gef. N 15,69%

Katalytische Reduktion von Benzoyl-cyan-essigester.

Darstellung des Benzoyl-cyan-essigesters (Formel IV).

In einen Dreihalskolben von 1 Liter Inhalt, der mit einem Rührwerk mit Quecksilberverschluss, mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler versehen ist, gibt man 100 g Benzoyl-essigester und dazu eine frisch dargestellte Lösung von 12 g Natrium in 150 cm³ absolutem Alkohol und leitet sofort unter gutem Rühren trockenes, gasförmiges Chlorcyan ein¹⁾. Die anfangs rote alkoholische Lösung kommt ins Sieden, färbt sich immer heller, um schliesslich schwach hellgelb zu werden. Mit Hilfe von Tüpfelproben auf Phenolphthaleinpapier stellt man fest, wann die Reaktion neutral geworden ist. Sobald dies der Fall ist, hört man mit dem Einleiten von Chlorcyan auf und lässt erkalten. Man giesst dann in sodahaltiges Wasser und schüttelt mit Äther durch, um auf solche Weise den unveränderten Benzoyl-essigester zu entfernen; dann wird mit Salzsäure angesäuert und der Benzoyl-cyan-essigester ebenfalls ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers hinterbleibt ein rotes Öl, das

¹⁾ Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel stellte uns in sehr verdankenswerter Weise eine Bombe Chlorcyan zur Verfügung.

Wasserstoff nötige Menge aufgenommen worden war, konnte nach dem Stehen über Nacht die Reduktion nicht mehr in Gang gebracht werden. Aus diesem Grunde wurde das Reaktionsprodukt sofort aufgearbeitet. Vom Katalysator wurde abgesogen, dieser mit heissem Alkohol mehrfach nachgewaschen, die vereinigten Filtrate wurden durch Destillation mit einer längeren Kolonne vom Alkohol befreit. Der Rückstand wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert (Lösung I), dann wurde angesäuert und wiederum ausgeäthert (Lösung II). Nach dem Abdestillieren des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers II blieb ein dunkelrotes Öl zurück, das bald zu schönen, prismatischen Krystallen vom Smp. 40° erstarrte, es war unveränderter Benzoyl-cyan-essigester. Nach dem Vertreiben des Äthers der Lösung I blieb ein weinrotes, im Eisschrank zu gelblichen Krystallen erstarrendes Öl zurück; durch Aufstreichen auf Ton wurden die Krystalle weiss. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Aldim glänzende, verfilzte Nadeln vom Smp. 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Methylalkohol. Der Körper löst sich farblos in konz. kalter Salzsäure, doch trat beim Zusatz von Wasser Hydrolyse ein, wodurch die Substanz alsbald als erstarrendes Öl abgeschieden wird.

0,3064 g Subst. gaben 17,2 cm³ N₂ (10°, 740 mm)

C₁₂H₁₃O₃N Ber. N 6,44 Gef. N 6,51%

Als eine Lösung des Aldims in Salzsäure einige Stunden zum Sieden erhitzt worden war, schieden sich Öltropfen ab. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, der Äther verjagt und der ölige Rückstand, der stark aromatisch roch, mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Soda auf dem Wasserbade erwärmt. Man liess 2 Tage stehen, goss auf Eis und krystallisierte das abgeschiedene Produkt aus Alkohol um. Feine, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 58—59°.

0,2126 g Subst. gaben 19,3 cm³ N₂ (11°, 738 mm)

C₈H₉ON Ber. N 10,36 Gef. N 10,45%

Die Eigenschaften stimmen mit denen des Acetophenon-oxims überein, somit war bei der Spaltung des Aldims Acetophenon entstanden¹⁾.

Die katalytische Hydrierung des Benzyliden-cyan-essigesters.

Die katalytische Hydrierung des Benzyliden-cyan-essigesters (Formel XII) wurde im allgemeinen nach den Angaben von *Rupe* und *Heckendorn*²⁾ durchgeführt, dagegen wurde die Aufarbeitung etwas umgestaltet, statt Alkohol und Essigester mit Wasserdampf zu vertreiben, wurde das Filtrat vom Nickelkatalysator samt dem Wasser unter vermindertem Druck destilliert, bis schliesslich ein dickflüssiges, melasse-

¹⁾ Nämlich zuerst Umlagerung in das Oxymethylenderivat VII; unter Verlust von Ameisensäure entstand daraus durch Hydrolyse Benzoyl-essigester, und dieser zerfiel zu Kohlendioxyd, Alkohol und Acetophenon.

²⁾ Helv. 11, 980 (1926).

ähnliches Öl zurückblieb. Um über die Zusammensetzung dieses Körpers etwas erfahren zu können, wurde er nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° analysiert.

0,1612 g Subst. gaben 5,4 cm³ N₂ (14°, 731 mm)
 C₂₄H₂₉O₄N Ber. N 3,61 Gef. N 3,70%

Die Analyse stimmt recht gut auf die Zusammensetzung einer *Schiff'schen* Base, nämlich des Kondensationsproduktes aus dem Halbaldehyd des Benzyl-malonsäure-esters mit dem α -Benzyl- β -amino-propionsäure-ester. Dass in der Tat dieser Körper vorliegt, zeigen die Produkte der Säurespaltung.

Einwirkung von kochender alkoholischer Salzsäure
 auf das Hydrierungsprodukt:

Bildung des Halbaldehyds des Benzyl-malonsäure-esters
 und der α -Benzyl- β -amino-propionsäure.

Das bei der Hydrierung gewonnene rohe, sirupöse Produkt wird durch dreistündiges Kochen mit alkoholischer, 3-proz. Salzsäure vollständig durch Hydratation gespalten. Es wird ausgeäthert, der Äther abdestilliert und das rotbraune, zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Unter 10 mm geht es ohne Vorlauf zwischen 145 und 148° über als farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl, welches intensiv alle Aldehydreaktionen zeigt. Das Semicarbazon schmilzt bei 121°.

0,2034 g Subst. gaben 24,8 cm³ N₂ (13°, 734 mm)
 C₁₃H₁₇O₃N₃ Ber. N 15,96 Gef. N 15,87%

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 143°. Das sind genau die Eigenschaften der schon früher von *Rupe* und *Heckendorn* erhaltenen Abkömmlinge des Benzyl-malonester-halbaldehydes (Formel XIV). Die Mischungen unserer jetzt dargestellten Präparate mit den noch von früher vorhandenen ergaben keine Depression. Bemerkenswert ist nur, dass es uns auf diese Weise gelungen ist, den Aldehyd selbst in reiner Form zu gewinnen, während das bei Gelegenheit der früheren Arbeit nicht der Fall war.

Wurde der Aldehyd mit 20-proz. Natronlauge einige Stunden lang gekocht, so wurde er gespalten zu Hydrozimtsäure und Hydrozimtaldehyd. Letzterer konnte aus der alkalischen Lösung durch Ausäthern erhalten werden. Zur Gewinnung der Hydrozimtsäure wurde angesäuert und dann extrahiert. Beide Verbindungen konnten in ganz reiner Form dargestellt werden.

Wurde der Halbaldehyd mit 20-proz. alkoholischer Salzsäure 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, so konnte in fast theoretischer Ausbeute Hydrozimtaldehyd erhalten werden. Er destillierte unter 10 mm

Druck bei 95—97°. Das Semicarbazon bildet weisse Nadeln vom Smp. 113°. Leicht löslich in Alkohol.

0,1804 g Subst. gaben 34,2 cm³ N₂ (13°, 736 mm)

C₁₀H₁₃ON₃ Ber. N 21,99 Gef. N 21,85%

Das Oxim erstarrte nach dem Destillieren unter vermindertem Druck zu weissen, prismatischen Krystallen vom Smp. 93—94°. Die Eigenschaften der eben erwähnten Derivate stimmen vollkommen mit denen der Hydrozimtaldehydverbindung überein. Die Mischschmelzpunkte mit Präparaten, die aus Hydrozimtaldehyd dargestellt worden waren, der auf andere Weise gewonnen wurde, zeigten keine Depression.

α-Benzyl-β-amino-propionsäure (Formel XVI).

Nach der Extraktion des bei der Hydrolyse entstandenen Benzylmalonsäure-ester-halbaldehydes wurde die Lösung mit verdünnter Natronlauge unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein genau neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zum Auskrystallisieren des Kochsalzes eingeeengt, dann liess man erkalten, filtrierte ab und wusch den Rückstand zur Entfernung des Natriumchlorids mit wenig kaltem Wasser aus. Die zurückbleibende Säure wurde noch mehrfach aus Wasser umkrystallisiert. Es ist eine sehr schön krystallisierende Substanz, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Smp. 225°.

0,1738 g Subst. gaben 0,4274 g CO₂ und 0,1116 g H₂O

0,2699 g Subst. gaben 18,4 cm³ N₂ (11°, 736 mm)

C₁₀H₁₃O₂N Ber. C 67,05 H 7,26 N 7,83%
Gef. „ 67,09 „ 7,18 „ 7,83%

Gegenüber Mineralsäuren ist die Aminosäure auch beim Kochen beständig. Beim Erwärmen mit Alkalilauge aber erleidet sie Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung eines braunen Harzes.

Charakteristisch für die Säure ist ihr Sulfat, welches man leicht erhält, indem man die Aminosäure in verdünnter heisser Schwefelsäure auflöst, filtrierte und auskrystallisieren lässt. Wie die Analyse zeigt, ist das neutrale Sulfat entstanden, welches, aus heissem Wasser umkrystallisiert, schöne, weisse, verwachsene Lamellen bildet, aus verdünntem Alkohol feine glänzende Blättchen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,8306 g Subst. gaben 0,4354 g BaSO₄

(C₁₀H₁₃O₂N)₂ · H₂SO₄ Ber. SO₄'' 21,08 Gef. SO₄'' 21,49%

5-Benzyl-hydro-uracil (Formel XVIII).

Eine Lösung des Sulfates der Aminosäure in Wasser wurde zuerst mit der berechneten Menge Alkalilauge und dann mit einem ziemlich grossen Überschuss (das Dreifache der berechneten Menge) Kaliumcyanat versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nun wurde zur Trockne eingedampft, mit 20-proz. Salzsäure aufgenommen und nochmals zur Trockne eingeeengt. Das Reaktionsprodukt wurde mit wenig Wasser gewaschen, wobei ein weisser, in Wasser unlöslicher Körper zurück-

bleibt. Er wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann ein sehr leichtes, feines Krystallpulver vom Smp. 248°. Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,1662 g Subst. gaben 0,3946 g CO₂ und 0,0884 g H₂O

0,1230 g Subst. gaben 14,45 cm³ N₂ (11°, 735 mm)

C₁₁H₁₂O₂N₂ Ber. C 64,70 H 5,88 N 13,62%

Gef. „ 64,77 „ 5,81 „ 13,70%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Sur la nitration de la 4-méthyl-diphénylcétone et de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone

par Louis Chardonens.

(24. IV. 29.)

Diverses recherches ayant nécessité la préparation de dérivés nitrés de la benzophénone et de quelques-uns de ses homologues, de constitution bien déterminée, j'ai dû, il y a de nombreux mois déjà, étudier d'une manière systématique la nitration de la 4-méthyl-diphénylcétone et de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone.

Entre temps a paru un travail de *William Blakey et Harold Archibald Scarborough*¹⁾ intitulé «The Nitration and Bromination of 4-Methylbenzophenone». Les résultats que j'ai obtenus concordent en général avec ceux de ces deux auteurs; d'autre part, les méthodes que j'ai employées différant un peu d'avec les leurs, je rapporterai brièvement sur les essais que j'ai effectués, en complétant au besoin les observations des auteurs précités.

Nitration de la 4-méthyl-diphénylcétone.

La 4-méthyl-diphénylcétone a été préparée d'après *K. Elbs*²⁾, par condensation du chlorure de benzoyle au toluène, au moyen de chlorure d'aluminium. On sépare l'isomère liquide par essoration et cristallise le résidu solide dans la ligroïne. P. de f. 57—58°.

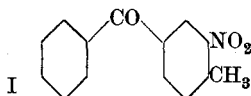
1. Si l'on chauffe au bain-marie, pendant plusieurs heures, la 4-méthyl-diphénylcétone avec de l'acide nitrique de D = 1,4, il cristallise après refroidissement du mélange un dérivé mononitré qui, après cristallisations dans l'alcool, fond à 129—130°. Ce composé est la 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone I. On l'obtient aussi en effet en condensant le chlorure de l'acide 1-méthyl-2-nitro-benzène-4-carbonique avec le benzène³⁾. Des eaux-mères nitriques diluées par l'eau on extrait

¹⁾ Soc. 1928, 2489.

²⁾ J. pr. [2] 33, 181 (1886); 35, 466 (1887).

³⁾ Cette condensation a aussi été effectuée récemment par *Richard Weiss*, M. 50, 111 (1928).

un produit pâteux qui contient, outre des produits d'oxydation solubles dans les alcalis, de petites quantités d'une cétone dinitrée. P. de f. 133,5—134°.



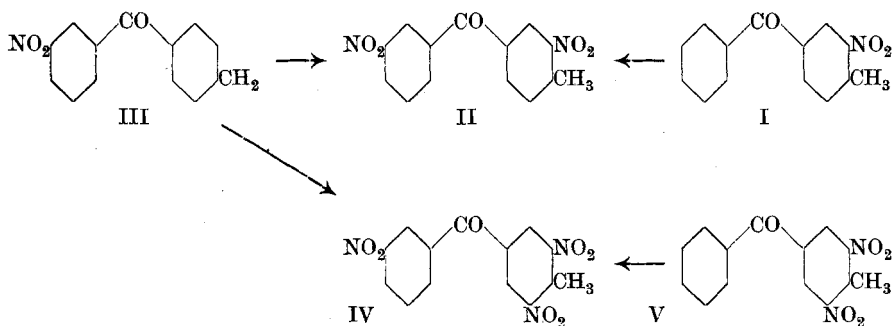
La 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone, réduite par le fer et l'acide acétique, se transforme en une aminocétone¹⁾ (P. de f. 107,5°) donnant avec les acides minéraux des sels bien cristallisés.

2. En dissolvant la 4-méthyl-diphénylcétone dans de l'acide nitrique de D = 1,5 et en laissant reposer la solution durant une heure, *W. Blakey* et *H. A. Scarborough*²⁾ ont obtenu le dérivé mononitré ci-dessus mentionné. J'ai constaté, par contre, que si l'on introduit, par petites portions, la 4-méthyl-diphénylcétone dans de l'acide nitrique de D = 1,5, refroidi à -10°, on obtient, après avoir coulé sur la glace, un produit qui, après cristallisations répétées dans l'alcool, fond à 126—127°. Ce produit n'est cependant pas homogène. En effet, par cristallisation fractionnée d'abord dans l'alcool méthylique, puis dans l'alcool éthylique, on isole des fractions moins solubles un dérivé dinitré p. de f. 133,5—134°, et, des fractions plus solubles, un composé paraissant homogène, de p. de f. constant 105—106°, qui s'est révélé cependant à l'analyse être un mélange de dérivés mononitré et dinitré.

On obtient le même dérivé dinitré p. de f. 133,5—134° plus facilement et dans un état de plus grande pureté, en nitrant la 4-méthyl-diphénylcétone dans l'acide sulfurique concentré à 0°, au moyen de la quantité calculée d'acide nitrique fumant.

3. Si l'on nitre la 4-méthyl-diphénylcétone dans l'acide sulfurique concentré à 0° au moyen d'un excès d'acide nitrique fumant, on obtient deux produits, un dérivé dinitré p. de f. 133,5—134°, facilement soluble dans l'alcool, et un dérivé trinitré p. de f. 171°, très peu soluble dans l'alcool.

La dinitrocétone est la 4-méthyl-3,3'-dinitro-diphénylcétone II.



¹⁾ Cf. *R. Weiss*, loc. cit.

²⁾ Loc. cit.

On l'obtient en effet en nitrant en milieu sulfurique à 0°, au moyen des quantités calculées d'acide nitrique fumant, soit la 4-méthyl-3'-nitro-diphénylcétone III, décrite par *Limpricht* et *Lenz*¹⁾, soit la 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone I, dont la constitution a été prouvée par synthèse.

La trinitrocétone fondant à 171° est la 4-méthyl-3,5,3'-diphénylcétone IV, déjà décrite par *Plascuda* et *Zincke*²⁾, puis par *Limpricht* et *Lenz*¹⁾, avec le p. de f. à 165°. On l'obtient en effet en nitrant en milieu sulfurique, soit la 4-méthyl-3'-nitro-diphénylcétone III de *Limpricht* et *Lenz*, soit la 4-méthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone V, obtenue par condensation du chlorure de l'acide 1-méthyl-2,6-dinitro-benzène-4-carbonique avec le benzène.

4. Si l'on chauffe la 4-méthyl-diphénylcétone en solution dans l'acide sulfurique concentré avec un grand excès d'acide nitrique de D = 1,5 pendant plusieurs heures à 40—50°, on obtient toujours et exclusivement le dérivé trinitré p. de f. 171°. Par contre, en nitrant la 4-méthyl-3', 5'-dinitro-diphénylcétone VI, obtenue par condensation du chlorure de l'acide 3,5-dinitro-benzoïque avec le toluène, on obtient très facilement une cétone tétranitrée fondant à 196—198°, qui doit être, si l'on tient compte des précédents résultats, la 4-méthyl-3, 5, 3', 5'-tétranitro-diphénylcétone VII.



Nitration de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone.

De dérivés nitrés de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone, il n'existe, à ma connaissance, que la 2,4-diméthyl-3'-nitro-diphénylcétone p. de f. 64°, obtenue par *Limpricht* et *Falkenberg*³⁾ par condensation du chlorure de l'acide m-nitro-benzoïque avec le m-xylène, et une trinitrocétone p. de f. 138—139°, obtenue par les mêmes auteurs par nitration du dérivé précédent.

La 2,4-diméthyl-diphénylcétone a été préparée d'après *K. Elbs*⁴⁾, par condensation du chlorure de benzoyle au m-xylène au moyen de chlorure d'aluminium.

1. On pouvait dans une certaine mesure prévoir, en se basant sur les résultats obtenus avec la 4-méthyl-diphénylcétone, que l'action de l'acide nitrique de D = 1,4 sur la 2,4-diméthyl-diphénylcétone, à la température du bain-marie, aboutirait à l'introduction d'un groupe NO₂ dans le noyau du m-xylène. D'autre part, on pouvait supposer que cette introduction donnerait naissance à deux dérivés mononitrés

¹⁾ A. 286, 307 (1895).

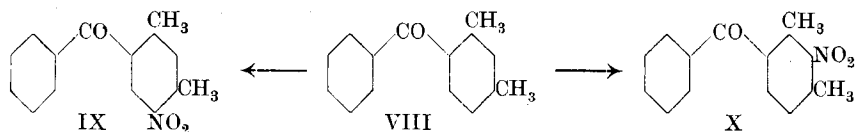
³⁾ A. 286, 333 (1895).

²⁾ B. 7, 983 (1874).

⁴⁾ J. pr. [2] 33, 181 (1886); 35, 469 (1887).

isomères. En effet, *A. Claus*¹⁾, en nitrant la 2,4-diméthylphényl-méthylcétone, soit au moyen d'acide nitrique de $D = 1,52$ à -10° , soit au moyen d'acide nitrique de $D = 1,4$ à 65° , obtint deux dérivés, l'un nitré en position 5, p. de f. 67° , moins soluble dans l'alcool, l'autre nitré en position 3, p. de f. 72° , plus soluble. *G. T. Morgan* et *W. J. Hickinbottom*²⁾ aboutirent à des résultats analogues en nitrant la 2,4-diméthylphényl-n-propylcétone en milieu sulfurique, au moyen d'acide nitrique de $D = 1,42$ (1 mol.). Ils obtinrent un dérivé nitré en position 5, p. de f. $59-60^{\circ}$, moins soluble dans l'alcool, et un dérivé plus soluble, nitré en position 3, liquide.

En chauffant sur le bain-marie, pendant plusieurs heures, la 2,4-diméthyl-diphénylcétone VIII avec de l'acide nitrique de $D = 1,4$, on obtient, après avoir coulé sur l'eau, un produit pâteux contenant, outre une notable quantité de produits d'oxydation solubles dans les alcalis, deux cétones mononitrées que l'on sépare par cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique. L'une, moins soluble, fondant à $62-63^{\circ}$, est la 2,4-diméthyl-5-nitro-diphénylcétone IX. Sa constitution est démontrée par le fait que l'on obtient le même composé, en condensant



le chlorure de l'acide 1,3-diméthyl-6-nitro-benzène-4-carbonique avec le benzène. L'autre, plus soluble, fondant à $79,5-80^{\circ}$, est la 2,4-diméthyl-3-nitro-diphénylcétone X, que l'on obtient aussi en condensant le chlorure de l'acide 1,3-diméthyl-2-nitro-benzène-4-carbonique avec le benzène.

2. En introduisant la 2,4-diméthyl-diphénylcétone par petites portions dans de l'acide nitrique de $D = 1,5$, refroidi à -20° , j'ai obtenu, à côté de produits inhomogènes que je n'ai pas réussi à identifier, une cétone dinitrée, fondant à $144,5^{\circ}$ et de très petites quantités d'une cétone trinitrée. Le dérivé dinitré est la 2,4-diméthyl-5,3'-dinitro-diphénylcétone XI. On l'obtient aussi en effet en nitrant dans les mêmes conditions, soit la 2,4-diméthyl-3'-nitro-diphénylcétone XII, décrite par *Limpricht* et *Falkenberg*³⁾, soit la 2,4-diméthyl-5-nitro-diphénylcétone IX.

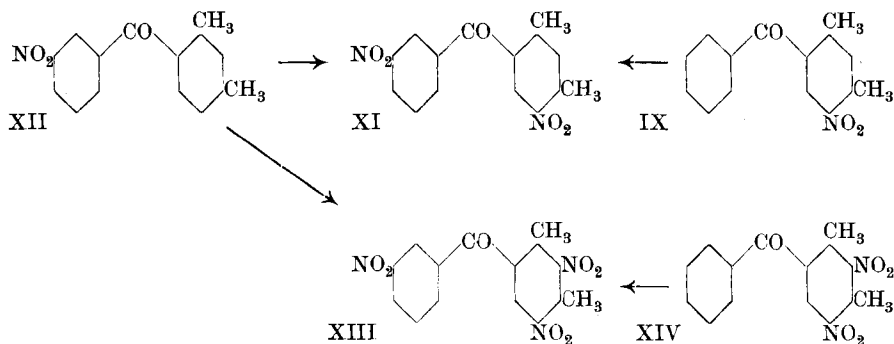
3. En nitrant la 2,4-diméthyl-diphénylcétone dans l'acide sulfurique concentré à 0° , au moyen d'acide nitrique fumant en excès, on obtient un dérivé trinitré fondant à $139-140^{\circ}$. Ce composé, déjà décrit par *Limpricht* et *Falkenberg*³⁾ avec le p. de f. à $138-139^{\circ}$, est la 2,4-diméthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylcétone XIII. On l'obtient en effet,

¹⁾ J. pr. [2] 41, 493 (1890).

²⁾ Soc. 119, 1889 (1921).

³⁾ Loc. cit.

en nitrant, soit la 2,4-diméthyl-3'-nitro-diphénylcétone XII, soit la 2,4-diméthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone XIV obtenue par condensation du chlorure de l'acide 1,3-diméthyl-2,6-dinitro-benzène-4-carbonique avec le benzène.



4. En chauffant la 2,4-diméthyl-diphénylcétone, en solution dans l'acide sulfurique concentré, avec un grand excès d'acide nitrique fumant, pendant plusieurs heures à 40—50°, je n'ai obtenu que le dérivé trinitré p. de f. 139—140°. Par contre, en nitrant la 2,4-diméthyl-3',5'-dinitro-diphénylcétone XV en solution sulfurique et à la température ordinaire au moyen d'un excès d'acide nitrique fumant, on aboutit à une cétone tétranitrée fondant à 187—188°, qui doit donc être la 2,4-diméthyl-3,5,3',5'-tétranitro-diphénylcétone XVI.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4-Méthyl-3-nitro-diphénylcétone (I).

1. Dans un ballon de 250 cm³ de capacité, surmonté d'un réfrigérant à reflux à l'émeri, on chauffe doucement sur le bain-marie, durant 8 heures, un mélange de 5 gr. de 4-méthyl-diphénylcétone et de 100 cm³ d'acide nitrique de D = 1,4. La température du mélange réactionnel est environ 75—80°. La cétone fondue surnageante entre peu à peu en solution. Par refroidissement, le produit de la réaction cristallise en paillettes jaunes. On l'essore sur un creuset à plaque de silicate, le lave avec un peu d'acide nitrique (D = 1,4) froid, puis à l'eau. On le triture ensuite avec une solution chaude et étendue de carbonate de sodium, l'essore à nouveau, lave à l'eau froide et sèche sur le bain-marie. On obtient ainsi 4,4 gr. d'un produit cristallin presque

incolore, p. de f. 127—128°. Après deux cristallisations dans l'alcool le p. de f. est constant à 129—130°¹⁾.

0,3276 gr. subst. ont donné 17,6 cm³ N₂ (13,5°, 698,4 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$	Calculé N 5,8%
	Trouvé „ 5,8%

Des eaux-mères nitriques diluées avec beaucoup d'eau se précipite un produit pâteux. On l'extrait à l'éther, lave la solution étherée avec une solution étendue de carbonate de sodium, puis à l'eau, et sèche sur du sulfate de sodium anhydre. Par distillation de l'éther, on obtient 1,4 gr. d'un produit jaune pâteux d'où l'on isole, par cristallisations répétées dans l'alcool, 0,4 gr. de cétone dinitrée p. de f. 133—134°.

2. La constitution de la mononitrocétone a été prouvée par synthèse. L'acide 1-méthyl-2-nitro-benzène-4-carbonique nécessaire à cet effet a été préparé par nitration du p-tolunitrile d'après *P. Pfeiffer*²⁾ et saponification du nitro-nitrile au moyen d'acide sulfurique à 70%.

On transforme l'acide en son chlorure de la manière suivante³⁾. On dissout 5,1 gr. d'acide dans 40 cm³ de benzène sec, ajoute la quantité théorique de pentachlorure de phosphore et chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète. On distille le benzène et l'oxychlorure de phosphore dans le vide sur le bain-marie, ajoute de nouveau 40 cm³ de benzène, distille derechef dans le vide et renouvelle cette opération deux fois encore. On dissout le chlorure d'acide ainsi préparé dans 70 cm³ de benzène, filtre, et traite le filtrat par 6 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé, en trois portions. On laisse séjourner à la température ordinaire pendant 2 jours, en agitant de temps en temps. On décompose ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, distille l'excès de benzène dans la vapeur d'eau, essore le résidu après refroidissement, le lave avec une solution chaude de carbonate de sodium, puis à l'eau, et sèche sur le bain-marie. Rendement en cétone brute: 6 gr. Après trois cristallisations dans l'alcool, le p. de f. est constant à 129—130°⁴⁾.

Le produit a été analysé et est identique avec la nitrocétone obtenue par nitration.

La 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone est en prismes plats incolores et brillants. Elle est très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'éther, la ligroïne et l'alcool, très facilement dans l'acide acétique, le benzène, l'acétone, le chloroforme et le sulfure de carbone.

¹⁾ Les p. de f. sont donnés non corrigés. *W. Blukey et H. A. Scarborough* donnent p. de f. 129°.

²⁾ *B.* **51**, 563 (1918).

³⁾ Tous les chlorures d'acide nécessaires aux synthèses effectuées dans la présente étude ont été préparés de cette manière. De même, les condensations des chlorures d'acide aux carbures d'hydrogène en présence de chlorure d'aluminium ont été faites, sauf indication contraire, à la température ordinaire, d'après la méthode indiquée ci-dessus pour la 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone.

⁴⁾ *R. Weiss* (loc. cit.) donne p. de f. 130—132°.

4-Méthyl-3-amino-diphénylcétone.

On dissout 2 gr. du produit précédent dans un mélange bouillant de 60 cm³ d'acide acétique glacial et de 20 cm³ d'eau. On ajoute par petites portions 6 gr. de poudre de fer et chauffe à l'ébullition pendant 2 heures au réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on verse dans de l'eau froide, essore le précipité formé, le lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne passe plus colorée et cristallise le résidu dans l'alcool dilué. On obtient 1,1 gr. d'amino-cétone fondant à 105°. Après deux cristallisations dans l'alcool dilué, le p. de f. est constant à 107,5°¹⁾.

L'amino-cétone est en cristaux jaune clair affectant la forme de losanges. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, facilement dans la ligroïne bouillante, très soluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, l'acétone et le chloroforme.

0,2099 gr. subst. ont donné 13,3 cm³ N₂ (18,° 707 mm.)

C ₁₄ H ₁₃ ON	Calculé N 6,64%
	Trouvé „ 6,79%

4-Méthyl-3,3'-dinitro-diphénylcétone (II).

On dissout 5 gr de 4-méthyl-diphénylcétone dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. On refroidit à -10° et ajoute goutte à goutte un mélange, également refroidi à -10°, de 3,5 gr. (2 mol.) d'acide nitrique de densité 1,5 et de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré; la température du mélange réactionnel reste inférieure à 0°. On laisse séjourner 2 heures à 0° et coule sur la glace. Le produit de la réaction se précipite en flocons blancs. Après cristallisations répétées dans l'alcool, le p. de f. est constant à 133,5—134°²⁾. Rendement en produit pur: 4,5 gr.

0,1857 gr. subst. ont donné 17,1 cm³ N₂ (17,5°, 705 mm.)

C ₁₄ H ₁₀ O ₅ N ₂	Calculé N 9,79%
	Trouvé „ 9,86%

La 4-méthyl-3,3'-dinitro-diphénylcétone est en prismes plats incolores très peu solubles dans l'eau, assez peu dans l'éther, la ligroïne et le sulfure de carbone, facilement dans l'alcool, et très solubles dans l'acide acétique, le benzène, l'acétone et le chloroforme.

On obtient le même produit en nitrant dans les mêmes conditions avec 1 mol. d'acide nitrique, soit la 4-méthyl-3'-nitro-diphénylcétone (p. de f. 114,5°) de *Limpricht et Lenz*³⁾, soit la 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone (p. de f. 129—130°).

4-Méthyl-3,3'-diamino-diphénylcétone.

On met en suspension dans 100 cm³ d'eau 2,8 gr. de la dinitrocétone précédente pulvérisée, ajoute 5 gr. de poudre de fer, chauffe à l'ébullition, et introduit par petites portions de l'acide chlorhydrique concentré, en attendant après chaque adjonction la cessation du dégagement gazeux. Quand tout est dissous, on refroidit et traite la solution par un excès d'une solution étendue de soude caustique. On extrait la base à l'éther et obtient, par évaporation du dissolvant, 1,2 gr. d'un produit jaune pâteux que l'on cristallise dans l'eau avec adjonction de noir animal.

¹⁾ *W. Blakey et H. A. Scarborough* (loc. cit.) donnent p. de f. 109°; *R. Weiss* (loc. cit.) p. de f. 108—110°.

²⁾ *W. Blakey et H. A. Scarborough* donnent le p. de f. 135°.

³⁾ *A. 286*, 307 (1895). *L. et L.* donnent le p. de f. 111°.

La 4-méthyl-3,3'-diamino-diphénylcétone est en longues aiguilles jaune pâle fondant à 130°; elle est assez soluble dans l'eau et la ligroïne, très facilement dans les autres dissolvants usuels, facilement à froid dans les solutions étendues d'acides minéraux.

0,1788 gr. subst. ont donné 21 cm³ N₂ (18°, 709 mm.)

C ₁₄ H ₁₄ ON ₂	Calculé N 12,38%
	Trouvé „ 12,63%

4-Méthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone (V).

L'acide 1-méthyl-2,6-dinitro-benzène-4-carbonique a été préparé par nitration de l'acide p-toluylique d'après *A. Brückner*¹). P. de f. 160°.

On transforme 8 gr. de cet acide en son chlorure de la manière indiquée plus haut²), et effectue la condensation dans 80 cm³ de benzène, à la température ordinaire, au moyen de 9,8 gr. de chlorure d'aluminium. Rendement en produit brut 9,2 gr. Après deux cristallisations dans l'alcool, la 4-méthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone se présente sous la forme de minces bâtonnets incolores, fondant à 108,5—109°³). Elle est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, et facilement dans les autres solvants usuels.

0,2045 gr. subst. ont donné 19,2 cm³ N₂ (15,5°, 705,6 mm.)

C ₁₄ H ₁₀ O ₅ N ₂	Calculé N 9,79%
	Trouvé „ 10,17%

4-Méthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylcétone (IV).

On dissout 5 gr. de 4-méthyl-diphénylcétone dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidit à 0°, et ajoute, par petites portions, un mélange également refroidi de 5,5 gr. (3 mol. + excès) d'acide nitrique de D = 1,5 et de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse séjourner une nuit à la température ordinaire, coule sur la glace, essore le précipité formé, lave et sèche.

On extrait le produit avec 100 cm³ d'alcool bouillant et cristallise le résidu dans l'acide acétique glacial. Des extraits alcooliques on tire 2 gr. de cétone dinitrée que l'on purifie par cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'acide acétique légèrement dilué. P. de f. 133,5 à 134°. De la solution acétique cristallisent par refroidissement 3 gr. de trinitrocétone fondant à 165°. Après de nombreuses cristallisations dans l'acide acétique glacial avec adjonction de noir animal, la 4-méthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylcétone est en prismes jaune-pâle fondant à 171°⁴).

Elle est pratiquement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, la ligroïne, le sulfure de carbone et l'alcool, soluble à chaud dans l'acide acétique, le benzène et l'acétone.

0,1490 gr. subst. ont donné 17,9 cm³ N₂ (18,5°, 707,4 mm.)

C ₁₄ H ₉ O ₇ N ₃	Calculé N 12,69%
	Trouvé „ 12,84%

¹) *B.* **8**, 1678 (1875).

²) Voir p. 654 (note 3).

³) *W. Blakey et H. A. Scarborough* (loc. cit.) donnent p. de f. 109°.

⁴) *W. Blakey et H. A. Scarborough* (loc. cit.) P. de f. 173°.

On obtient le même composé en nitrant dans les mêmes conditions, soit (avec 2 mol. d'acide nitrique) la 4-méthyl-3'-nitro-diphénylcétone de *Limpricht* et *Lenz*, soit (avec 1 mol. d'acide nitrique) la 4-méthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone, décrite plus haut.

3,5-Dinitro-diphénylcétone.

On transforme 3 gr. d'acide 3,5-dinitrobenzoïque en chlorure de la manière habituelle et effectue la condensation dans 60 cm³ de benzène à la température ordinaire au moyen de 3,8 gr. de chlorure d'aluminium. Rendement en cétone brute: 86% de la théorie. Après cristallisations dans l'acide acétique dilué, puis dans l'alcool, la 3,5-dinitro-diphénylcétone est en petits prismes jaunâtres, fondant à 131°. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la ligroïne et le sulfure de carbone chauds, très soluble dans l'acide acétique, le benzène, l'acétone et le chloroforme.

0,2585 gr. subst. ont donné 24,3 cm³ N₂ (10°, 715 mm.)

C ₁₃ H ₈ O ₅ N ₂	Calculé N 10,29%
	Trouvé „ 10,56%

4-Méthyl-3',5'-dinitro-diphénylcétone (VI).

On transforme 7,3 gr. d'acide 3,5-dinitro-benzoïque en chlorure de la manière habituelle, dissout le chlorure dans 80 cm³ de toluène, filtre et ajoute au filtrat, par petites portions, 8 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On laisse séjourner pendant 2 jours à la température ordinaire, en agitant de temps en temps, et achève la réaction en chauffant quelques minutes à 40°. Rendement en cétone brute: 6 gr.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, avec adjonction de noir animal, la 4-méthyl-3',5'-dinitro-diphénylcétone se présente sous la forme de petits prismes jaunâtres fondant à 135,5—136°¹⁾. Elle est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, soluble dans la ligroïne et l'alcool bouillants, très soluble dans l'acide acétique, le benzène, le chloroforme et l'acétone.

0,2202 gr. subst. ont donné 19,7 cm³ N₂ (10°, 702 mm.)

C ₁₄ H ₁₀ O ₅ N ₂	Calculé N 9,79%
	Trouvé „ 9,87%

4-Méthyl-3,5,3',5'-tétranitro-diphénylcétone (VII).

On dissout 1 gr. de la dinitrocétone précédente dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidit à 0°, et ajoute par petites portions un mélange refroidi de 0,7 gr. d'acide nitrique de D = 1,5 et de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. Puis on laisse reposer 3 jours à la température ordinaire. L'adjonction de quelques gouttes d'eau à la solution sulfurique précipite le produit de la réaction en cristaux jaunâtres que l'on essore sur un creuset à plaque de silicate. Rendement: 1,2 gr.

Après une cristallisation dans l'acide acétique glacial, la 4-méthyl-3,5,3',5'-tétranitro-diphénylcétone est en prismes réguliers jaunâtres

¹⁾ *W. Blakey* et *H. A. Scarborough* (loc. cit.) donnent p. de f. 134°.

fondant à 196—198°. Elle est insoluble dans l'eau, très peu dans l'éther et l'alcool, soluble dans l'acide acétique, l'acétone et le benzène bouillants.

0,1413 gr. subst. ont donné 19,8 cm³ N₂ (17°, 706,5 mm.)

C ₁₁ H ₈ O ₂ N ₁	Calculé N 14,9%
	Trouvé „ 15,08%

2,4-Diméthyl-5-nitro-diphénylcétone (IX).

1. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à l'émeri, on chauffe doucement sur le bain-marie, durant 8 heures, un mélange de 10 gr. de 2,4-diméthyl-diphénylcétone et de 150 cm³ d'acide nitrique de D = 1,4. Température du mélange réactionnel: environ 80°. Après refroidissement, on verse sur l'eau; le produit de la réaction se sépare sous forme d'une huile jaune. On l'extrait à l'éther, lave la solution éthérée avec une solution étendue de carbonate de sodium, puis à l'eau, sèche sur du chlorure de calcium, et évapore le dissolvant. On obtient ainsi 8 à 10 gr. d'une masse huileuse, de laquelle se séparent, après un séjour plus ou moins long, des prismes irréguliers jaunâtres que l'on sèche entre deux feuilles de papier filtre, lave avec quelques gouttes d'alcool méthylique froid, et cristallise finalement dans le moins possible d'alcool méthylique bouillant. Par refroidissement lent de la solution méthylique se déposent 3 gr. de produit fondant à 58—61°. Après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, avec adjonction de noir animal, le p. de f. est constant à 62—63°.

La masse huileuse ayant donné naissance à ces cristaux est reprise par le moins possible d'alcool méthylique bouillant, on fait bouillir la solution avec du noir animal, et filtre. Par refroidissement se dépose une masse cristalline, de p. de f. 44—48°, d'où l'on tire, par cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique, 2 gr. d'un produit moins soluble fondant à 62—63°, et environ 0,5 gr. d'un produit plus soluble de p. de f. 79,5—80°.

Le produit fondant à 79,5—80° est la 2,4-diméthyl-3-nitro-diphénylcétone, ainsi que le prouve sa synthèse à partir du chlorure de l'acide 1,3-diméthyl-2-nitro-benzène-4-carbonique (voir plus loin).

La constitution du produit de p. de f. 62—63° a été prouvée par la synthèse suivante.

2. L'acide 1,3-diméthyl-6-nitro-benzène-4-carbonique nécessaire à cet effet a été préparé par nitration de la m-xylidine d'après *E. Grevingk*¹⁾, transformation en nitrile d'après *Sandmeyer*²⁾ et saponification au moyen d'acide sulfurique à 70%. P. de f. 197°.

On transforme 12 gr. de cet acide en son chlorure de la manière habituelle et effectue la condensation à la température ordinaire dans 100 cm³ de benzène au moyen de 17 gr. de chlorure d'aluminium. Rendement en cétone brute: 13,2 gr. Après deux cristallisations dans

¹⁾ B. 17, 2428 (1884).

²⁾ Cf. C. Abrens, A. 271, 18 (1892).

l'alcool méthylique, avec adjonction de noir animal, le p. de f. est constant à 62—63°.

Le p. de f. ne subit aucune dépression si l'on mélange le produit synthétique avec le produit obtenu par nitration de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone.

La 2,4-diméthyl-5-nitro-diphénylcétone est en gros prismes irréguliers jaunâtres. Elle est très peu soluble dans l'eau, mais très facilement dans les autres solvants usuels.

0,1757 gr. subst. ont donné 0,4514 gr. CO₂ et 0,0838 gr. H₂O

0,2563 gr. subst. ont donné 13,6 cm³ N₂ (14°, 695,7 mm.)

C₁₅H₁₃O₃N Calculé C 70,57 H 5,13 N 5,49%

 Trouvé „ 70,09 „ 5,33 „ 5,70%

2,4-Diméthyl-5-amino-diphénylcétone.

On dissout 2 gr. de la nitrocétone précédente dans un mélange bouillant de 30 cm³ d'acide acétique glacial et de 10 cm³ d'eau. On ajoute petit à petit 6 gr. de poudre de fer, et fait bouillir ensuite pendant 2 heures au réfrigérant ascendant. Après refroidissement on verse dans ½ litre d'eau, essore le précipité formé et le lave à l'eau froide. On extrait le résidu à l'alcool bouillant et précipite par l'eau. L'aminocétone tombe en flocons cristallins jaunes. Rendement après dessiccation dans le vide sur du chlorure de calcium: 1,3 gr.

Après deux cristallisations dans l'alcool dilué, la 2,4-diméthyl-5-amino-diphénylcétone se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques jaunes fondant à 103,5—104°. Elle est peu soluble dans l'eau, par contre très soluble dans les autres dissolvants usuels, et facilement dans les acides minéraux froids.

0,2203 gr. subst ont donné 13,1 cm³ N₂ (17°, 706 mm.)

C₁₅H₁₅ON Calculé N 6,22%

 Trouvé „ 6,39%

2,4-Diméthyl-3-nitro-diphénylcétone (X).

1. On l'obtient en petite quantité dans la nitration de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone (voir plus haut). Petits prismes irréguliers incolores, p. de f. 79,5—80°. Sa constitution a été prouvée par la synthèse suivante.

2. L'acide 1,3-diméthyl-2-nitro-benzène-4-carbonique nécessaire à cet effet a été préparé d'après *Wheeler* et *Hoffman*¹⁾ par nitration de l'acide m-xylylique en acide dinitro-xylylique, réduction partielle et remplacement du groupe NH₂ par l'hydrogène. P. de f. 178°.

On transforme 3 gr. de cet acide en son chlorure de la manière habituelle et effectue la condensation à la température ordinaire dans 80 cm³ de benzène au moyen de 4,5 gr. de chlorure d'aluminium. Rendement en cétone brute: 3,3 gr.

Après cristallisations répétées dans l'alcool méthylique, la nitrocétone est en petits prismes bruns fondant à 79,5—80°. Malgré la différence de couleur, les deux nitrocétone obtenues par ces deux voies différentes sont identiques, ainsi que le prouvent soit le p. de f.

¹⁾ Am. 45, 441 (1911).

de leur mélange, qui ne subit aucune dépression, soit l'identité de leurs produits de réduction.

La 2,4-diméthyl-3-nitro-diphénylcétone est très peu soluble dans l'eau, mais facilement dans les autres dissolvants usuels.

0,2826 gr. subst. ont donné 15,2 cm³ N₂ (19,5°, 710 mm.)

C ₁₅ H ₁₃ O ₃ N	Calculé N 5,49%
Trouvé „	5,74%

2,4-Diméthyl-3-amino-diphénylcétone.

On l'obtient en réduisant par la poudre de fer et l'acide acétique, dans les mêmes conditions que pour son isomère, la nitrocétone ci-dessus. Rendement: 90% de la théorie. On purifie par cristallisation dans l'alcool dilué.

La 2,4-diméthyl-3-amino-diphénylcétone est en très petits prismes jaune pâle, fondant à 84°. Elle est peu soluble dans l'eau, facilement dans les autres dissolvants usuels et dans les acides minéraux dilués.

0,2143 gr. subst. ont donné 13 cm³ N₂ (18°, 704,8 mm.)

C ₁₅ H ₁₅ ON	Calculé N 6,22%
Trouvé „	6,48%

2,4-Diméthyl-5,3'-dinitro-diphénylcétone (XI).

Dans 50 cm³ d'acide nitrique de D = 1,5, soigneusement refroidis à -20° par un mélange réfrigérant, on introduit par très petites portions 5 gr. de 2,4-diméthyl-diphénylcétone, en attendant après chaque adjonction que la température, qui ne doit pas monter au-dessus de -10 à -5°, redescende à -20°. On verse aussitôt sur la glace; le produit de la réaction précipite en flocons blancs que l'on essore. Par cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique, on isole, des fractions moins solubles, 2,5 gr. d'un produit incolore, cristallisant en masse cotonneuse, et fondant à 140°, et des fractions plus solubles, 3 gr. de produit inhomogène fondant entre 110° et 125° ainsi qu'une très petite quantité d'une cétone trinitrée impure de p. de f. 129—131°.

Après cristallisations répétées dans l'alcool éthylique, le composé moins soluble est en très longues aiguilles incolores fondant à 144,5°.

On obtient le même composé en nitrant dans les mêmes conditions soit la 2,4-diméthyl-3'-nitro-diphénylcétone (p. de f. 65—66°) de *Limpricht* et *Falkenberg*¹⁾, soit la 2,4-diméthyl-5-nitro-diphénylcétone (p. de f. 62—63°) dont la constitution a été prouvée par synthèse. Ces résultats, joints à ceux de l'analyse, permettent d'affirmer que le composé en question est la 2,4-diméthyl-5,3'-dinitro-diphénylcétone.

Elle est très peu soluble dans l'eau, peu dans l'éther, assez soluble dans la ligroïne, l'alcool et le sulfure de carbone, facilement dans l'acide acétique, le benzène, l'acétone et le chloroforme.

0,1777 gr. subst. ont donné 15,8 cm³ N₂ (18°, 707 mm.)

C ₁₅ H ₁₂ O ₅ N ₂	Calculé N 9,33%
Trouvé „	9,53%

¹⁾ A. 286, 333 (1895). *L.* et *F.* donnent le p. de f. 64°.

2,4-Diméthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone (XIV).

On transforme 4,8 gr. d'acide 1,3-diméthyl-2,6-dinitro-benzène-4-carbonique (acide dinitro-m-xylylique¹⁾, p. de f. 200°) en chlorure d'acide de la manière habituelle, et effectue la condensation, à la température ordinaire, dans 70 cm³ de benzène, au moyen de 7 gr. de chlorure d'aluminium. Rendement en cétone brute: 95% de la théorie.

Après deux cristallisations dans l'alcool, la 2,4-diméthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone est en minces tablettes irrégulières incolores, fondant à 111—112°. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la ligroïne et le sulfure de carbone chauds, très facilement dans les autres dissolvants usuels.

0,1926 gr. subst. ont donné 16,6 cm³ N₂ (15,5°, 708,4 mm.)
 $C_{15}H_{12}O_5N_2$ Calculé N 9,33%
 Trouvé „ 9,36%

2,4-Diméthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylcétone (XIII).

On dissout 3 gr. de 2,4-diméthyl-diphénylcétone dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidit à 0°, et ajoute goutte à goutte, à cette température, un mélange de 3,8 gr. d'acide nitrique de D = 1,5 et de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer une nuit à la température ordinaire, coule sur la glace, essore le précipité formé, lave à l'eau froide, sèche sur le bain-marie, et cristallise dans l'acide acétique glacial. Rendement: 3,4 gr. de produit fondant à 136—138°. Après une cristallisation, soit dans le benzène, soit dans l'acide acétique glacial, soit dans l'alcool, le p. de f. est constant à 139—140°.

On obtient le même composé en nitrant, dans les mêmes conditions, avec un excès d'acide nitrique, soit la 2,4-diméthyl-3'-nitro-diphénylcétone (p. de f. 65—66°) de *Limpricht* et *Falkenberg*, soit la 2,4-diméthyl-3,5-dinitro-diphénylcétone (p. de f. 111—112°) décrite ci-dessus.

La 2,4-diméthyl-3,5,3'-trinitro-diphénylcétone est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, la ligroïne et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool bouillant, facilement dans l'acide acétique, le benzène et l'acétone. Elle cristallise dans l'alcool, l'acide acétique ou le benzène en tablettes incolores.

0,1456 gr. subst. ont donné 16,6 cm³ N₂ (11°, 712,7 mm.)
 $C_{15}H_{11}O_7N_3$ Calculé N 12,17%
 Trouvé „ 12,69%

2,4-Diméthyl-3',5'-dinitro-diphénylcétone (XV).

On transforme 7 gr. d'acide 3,5-dinitro-benzoïque en chlorure de la manière habituelle. On dissout le chlorure d'acide formé dans 250 cm³ de sulfure de carbone, ajoute 6,5 gr. de m-xylène, puis, par petites

¹⁾ *Wheeler et Hoffman*, Am. **45**, 440 (1911).

portions, 8 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On chauffe ensuite 10 heures sur le bain-marie au réfrigérant ascendant. Après avoir décomposé par l'eau et l'acide chlorhydrique, on distille dans la vapeur d'eau le sulfure de carbone et le m-xylène non condensé, on extrait le produit de condensation à l'éther, lave la solution étherée avec une solution étendue de carbonate de sodium et distille l'éther. On obtient ainsi 5 gr. de cétone brute, tandis que de la solution alcaline de lavage on récupère en acidulant par l'acide chlorhydrique 1 gr. d'acide dinitrobenzoïque non condensé.

Après deux cristallisations dans l'alcool, la 2,4-diméthyl-3',5'-dinitro-diphénylcétone se présente sous la forme d'aiguilles jaune pâle fondant à 110°. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la ligroïne et le sulfure de carbone chauds, très soluble dans les autres dissolvants usuels.

0,1835 gr. subst. ont donné 15,4 cm³ N₂ (12°, 699,3 mm.)

C₁₅H₁₂O₅N₂ Calculé N 9,33%

Trouvé „ 9,15%

2,4-Diméthyl-3,5,3',5'-tétranitro-diphénylcétone (XVI).

On dissout 2 gr. de la dinitrocétone précédente dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidit à 0°, et ajoute par petites portions un mélange, refroidi à 0°, de 1,5 gr. d'acide nitrique de D = 1,5 et de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer 3 jours à la température ordinaire. Alors commencent à se déposer quelques cristaux, dont on achève la précipitation en ajoutant quelques gouttes d'eau. On essore sur une plaque de silicate, lave à l'eau et cristallise dans l'acide acétique glacial. Rendement: 2,2 gr. P. de f. 187—188°.

La tétranitrocétone est en prismes jaunâtres, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme; elle cristallise dans l'acide acétique, le benzène ou l'acétone en prismes ou en aiguilles.

0,1161 gr. subst. ont donné 15,9 cm³ N₂ (17°, 704,6 mm.)

C₁₅H₁₀O N₄ Calculé N 14,36%

Trouvé „ 14,70%

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Zur Kenntnis der o-Aminobenzolsulfosäure (Orthanilsäure)

von Hans Eduard Fierz mit Emil Schlittler und Hans Waldmann.

(24. IV. 29.)

*J. Obermiller*¹⁾ hat in dem D. R. P. 281176 gezeigt, dass bei der Nitrierung der Benzolmonosulfosäure bei ungefähr 100° und folgender Reduktion ein Gemisch der drei von der Theorie geforderten isomeren Anilinsulfosäuren entsteht und es ist dort auseinandergesetzt, wie man mittels der Magnesiumsalze eine befriedigende Trennung dieser Säuren bewirkt. Es wurde nun gefunden, dass man an Stelle der von *Obermiller* verwendeten Magnesiumsalze vorteilhaft die Ferrosalze verwendet, weil sich besonders die m-Nitrobenzolsulfosäure durch ein recht schwerlösliches Ferrosalz auszeichnet. Die o-Nitrobenzolsulfosäure ist auch in diesem Falle die am leichtesten lösliche, so dass sie aus der Mutterlauge leicht rein erhalten werden kann, wie im Versuchs- teil gezeigt wird.

Diese Methode ist insofern nicht ganz befriedigend, als man neben der gewünschten o-Säure in überwiegender Masse die m- und die p-Säure erhält, die im Laboratorium nur schwer vollkommen zu trennen sind. Es wurden daher die anderen bekannten Methoden zur Gewinnung der o-Aminobenzolsulfosäure einer genaueren Prüfung unterzogen und gefunden, dass sich für Laboratoriumszwecke die Darstellung über das o-Nitrochlorbenzol am besten eignet.

Die hier beschriebene Reaktionsfolge ist schon von vielen Seiten untersucht worden, aber die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen sehr befriedigende Ausbeuten erhalten werden, so dass auch die Methode über das o-Nitrochlorbenzol als durchaus praktisch bezeichnet werden darf.

Die Umwandlung des o-Nitrochlorbenzols in das o,o'-Dinitrodiphenyl-disulfid verläuft recht glatt. Sie ist von *Hermann Hauser*²⁾ auch zur Gewinnung der neuen 2-(Aminophenyl)-benzthiazole verwendet worden.

Bei der Behandlung dieses Dinitro-disulfides mit Chlor, in Abwesenheit eines Lösungsmittels, insbesondere von Wasser, entsteht das schon von *Zincke* und *Farr*³⁾ beschriebene Chlorschwefelderivat der Formel I. Wenn man nun dieses Produkt in Gegenwart von Wasser weiter mit Chlor behandelt, so entsteht in ausgezeichneter Ausbeute das bekannte o-Nitrobenzolsulfochlorid⁴⁾, Formel II. Zum gleichen

¹⁾ Frdl. **12**, 125; *Obermiller*, J. pr. [2] **89**, 70 (1914).

²⁾ *Hauser*, Helv. **11**, 198 (1928).

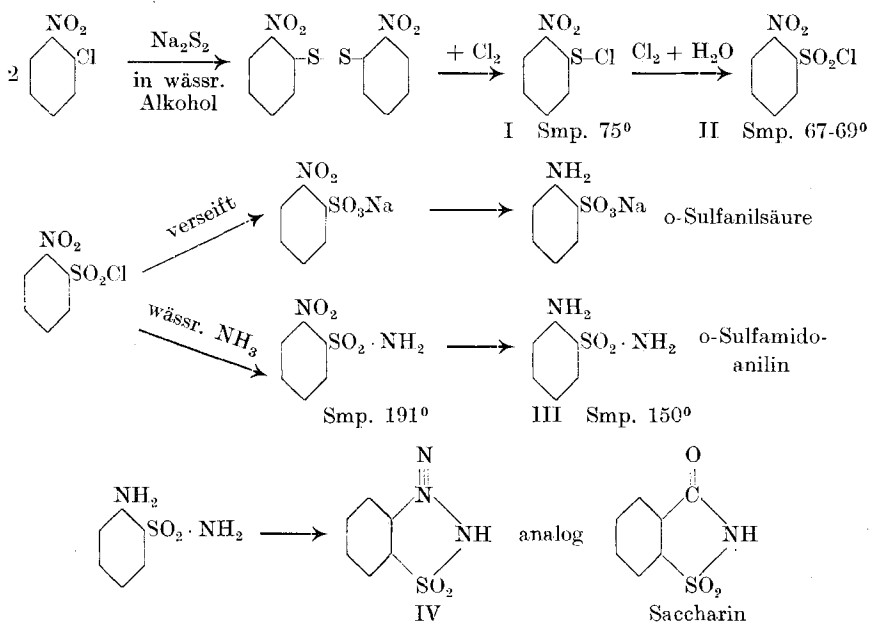
³⁾ *Zincke* und *Farr*, A. **391**, 64 (1912) (o-Nitrophenylschwefelchlorid).

⁴⁾ *Limprecht*, A. **177**, 77 (o-Nitrosulfochlorid); 78 (o-Nitrosulfamid) (1875).

Körper gelangt man auch, wenn man das Dinitro-disulfid in konzentrierte Salpeter-Salzsäure einträgt und Chlor einleitet. Das Sulfochlorid kann mit Soda verseift werden. Aus der so erhältlichen Nitrobenzolsulfosäure kann man nach bekannten Methoden die o-Sulfanilsäure gewinnen. Die Gesamtausbeute, ausgehend von reinem o-Nitrochlorbenzol bis zur reinen o-Sulfanilsäure, beträgt ca. 60%, kann aber sicher gesteigert werden, da einige Versuche Ausbeuten bis zu 72% der Theorie ergaben.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das o-Sulfamido-anilin hergestellt. Dieses wurde erstmals von *Schrader*¹⁾ erhalten, jedoch krystallographisch sehr ungenau beschrieben, obgleich es sich durch außerordentlich schöne Krystallform auszeichnet. Daraus wurde der explosive Diazoniumkörper (IV) dargestellt, der mit Kupplungskomponenten schöne und lichtechte Farbstoffe gibt.

Dieser Diazoniumkörper zeichnet sich durch grosse Süssigkeit aus, die an Saccharin erinnert. Die Konstitution erlaubt den Schluss zu ziehen, dass der Ersatz der >C=O-Gruppe in der Saccharin-Molekel durch die analog gebaute, ebenfalls reaktionsfähige >N≡N-Gruppe keinerlei Änderung in der physiologischen Wirkung hervorruft.



Die andern Methoden, die zur o-Sulfanilsäure führen, wurden nachgeprüft, aber keine scheint gegenüber der *Obermiller'schen* für technische Zwecke in Betracht zu kommen.

¹⁾ *Schrader*, J. pr. [2] **95**, 395 (1917).

Es seien genannt die Methode von *Limpricht* und *Berndsen*¹⁾, nach welcher man durch Sulfuration von Nitrobenzol und nachfolgende Trennung der gebildeten Isomeren o-Sulfanilsäure in sehr schlechter Ausbeute erhält. Auch die Methode von *Thomas*²⁾ und jene des *D. R. P. 84141*³⁾, bei der man p-Bromanilin sulfuriert und aus dem 1-Amino-2-sulfo-4-brombenzol mit Zink und Natronlauge das Brom eliminiert, ist für technische Zwecke viel zu teuer.

Bekanntlich gelingt es, ein leicht bewegliches Chloratom, wie es z. B. im 1,2,4-Dinitrochlorbenzol vorliegt, nach *D. R. P. 65240*⁴⁾ mit neutralem Natriumsulfit durch die Sulfogruppe zu ersetzen. Es liegt nahe, dieselbe Operation auch mit dem o-Nitrochlorbenzol zu versuchen, wir erhielten jedoch negative Resultate.

Es wurde auch versucht, ob nicht durch Abspaltung einer Sulfogruppe aus der Amino-2,5-benzol-sulfosäure die o-Sulfanilsäure darzustellen sei. Durch Erhitzen mit 5-proz. Salzsäure auf 180° wurde ausschliesslich m-Sulfanilsäure erhalten.

Besonders verlockend schien die durch das *D. R. P. 392460*⁵⁾ bekannt gegebene Darstellungsart, nach welcher ganz allgemein Amine durch Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan oder einem ähnlichen Lösungsmittel, einheitlich in o-Sulfosäuren übergeführt werden sollen. Eine wiederholte Nachprüfung unter den verschiedensten Bedingungen konnte die Angaben der *British Dyestuffs Corporation* nicht bestätigen. Niemals wurde die o-Sulfanilsäure rein erhalten, sie bildete im Gegenteil immer nur einen geringen Bruchteil des Reaktionsgemisches. Es dürfte dagegen bekannt sein, dass z. B. β -Naphthol sich in Nitrobenzol durch Chlorsulfonsäure quantitativ in die Säure von *Tobias* überführen lässt, eine Methode, die zuerst von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* ausgeübt und bei der Fabrikation des Litholrot R verwendet wurde.

m-Aminobenzolsulfosäure unterscheidet sich bekanntlich von ihren Isomeren dadurch, dass sie mit Bromwasser kein Tribromanilin gibt, lässt man 3 oder mehr Mol Brom auf sie einwirken, so entsteht Bromanil⁶⁾. Auch von Auge lässt sich Metanilsäure leicht erkennen, währenddem o- und p-Aminosulfosäure einigermaßen ähnlich krystallisieren. Unter dem Mikroskop sind aber o- und p-Säure nicht zu verwechseln. Wir haben deshalb einige typische Formen der drei Aminobenzolsulfosäuren im Bild festgehalten. Dabei wurde beobachtet, dass nadelförmige Krystallaggregate der o-Säure, die wir zuerst als m-Säure ansprachen, eine instabile Modifikation der o-Aminobenzolsulfosäure darstellen; durch Impfen mit einem o-Säurekrystall oder durch Berühren mit einer

1) *Limpricht* und *Berndsen*, A. **177**, 98 (1875).

2) *Thomas*, A. **186**, 128 (1877).

3) *Frđl.* **4**, 90, Chem. Fabr. Basel (*Bindschedler* und *Busch*).

4) *Erdmann*, D. R. P. 65240.

5) *British Dyestuffs Corporation Ltd.*, *Frđl.* **14**, 405.

6) *Thomas*, A. **186**, 128 (1877).

Nadel rekristallisieren die typischen isometrischen Krystalle der o-Säure. Diese beständige Form der o-Sulfanilsäure ist, wie wir festgestellt haben, wasserfrei. Die unbeständige Form konnte nicht analysenrein gefasst werden. Bei der m-Säure wurden derartige Beobachtungen nicht gemacht.

Versuchsteil.

1. Darstellung der o-Sulfanilsäure nach der modifizierten Methode von Obermiller.

a) Sulfuration und Nitrierung des Benzoles.

In einem Becher mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 540 g Oleum von 10% SO_3 -Gehalt eingefüllt und dazu im Laufe einer Stunde unter starkem Rühren 240 g Benzol tropfenweise zugegeben.

Dann wird noch 2 Stunden auf 110° erwärmt. Die Angabe von *Ullmann* (Bd. II, S. 381), dass die Sulfuration beendet sei, sowie völlige Mischung eingetreten sei, ist nicht richtig.

Nun lässt man die Lösung der Benzolmonosulfosäure in Schwefelsäure auf 95° abkühlen und gibt im Laufe von 2 Stunden 285 g Salpetersäure von 65% hinzu. Einen Anhaltspunkt, ob die Reaktion beendet sei, hat man nicht.

b) Trennung der Eisensalze.

Man löst 450 g kristallisiertes Ferrosulfat in 1,5 Liter Wasser und gibt das Nitriergemisch unter gutem Rühren langsam hinzu. Hat die Lösung nach dem Abkühlen ungefähr ein spezifisches Gewicht von 1,300, so scheidet sich ein dicker Brei von Eisensalz aus, welcher fast ausschliesslich aus dem meta-Derivat besteht. Nach 10-stündigem Stehen filtriert man ab und dampft auf ein spezifisches Gewicht von 1,34 (bei 20°) ein. Es scheidet sich ein Gemisch von meta- und paranitrobenzolsulfosaurem Eisen aus, welches nach 10 Stunden abfiltriert wird.

Darauf éngt man die Lösung soweit ein, dass sie ungefähr ein spezifisches Gewicht von 1,35 hat. Nun scheidet sich reines Eisensalz der o-Nitrobenzolsulfosäure ab, welche bei der Reduktion meist vollkommen reine Orthanilsäure liefert. Die angegebenen Dichten können in ziemlichen Grenzen verändert werden, aber immer scheidet sich die ortho-Säure aus den stark konzentrierten Lösungen zuletzt aus. Die hohen Ausbeuten, die *Obermiller* angibt, konnten weder nach seinem Verfahren, noch nach dem vorliegenden erreicht werden. Im besten Falle wurden 23% vollkommen reine Orthanilsäure erhalten. Dass in den ersten Fraktionen sich noch beträchtliche Mengen finden (vielleicht gegen 20%), ist wohl möglich, aber eine Gewinnung in ganz reinem Zustand ist nie gelungen. Dass dies technisch möglich ist, sei ohne weiteres zugegeben, aber für Laboratoriumszwecke mit kleinen Mengen

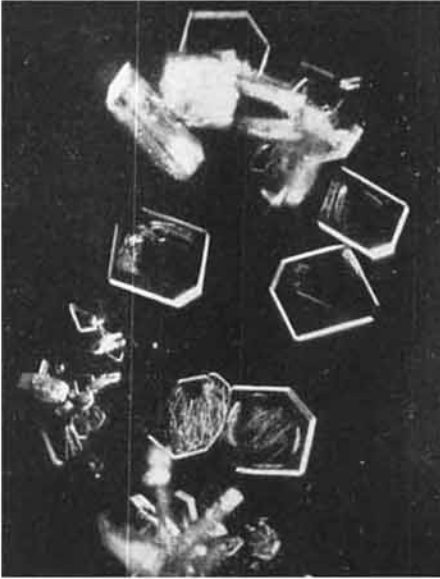


Fig. I. Beendete Umwandlung der Orthanilsäure in die beständige Form. (wasserfrei)

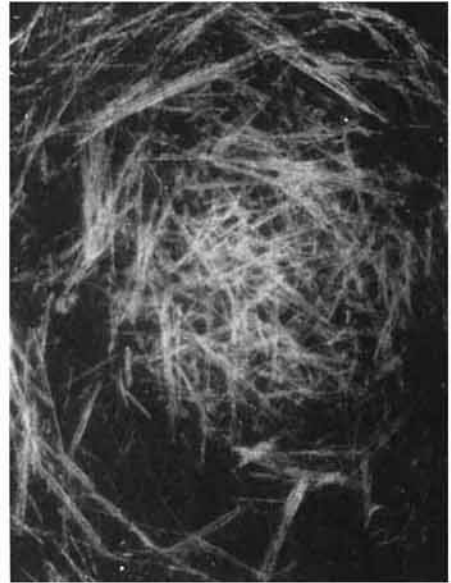


Fig. II. 1-Amidobenzol-3-sulfanilsäure (Metanilsäure) krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ H₂O.



Fig. III. 1-Amidobenzol-4-sulfosäure (Sulfanilsäure) krystallisiert mit 2 H₂O.



Fig. IV. 1-Amidobenzol-2-sulfosäure (Orthanilsäure). Unbeständige Form. Vielleicht die in der Literatur angegebene Form mit $\frac{1}{2}$ H₂O (?).



Fig. V. Beginnende Umwandlung der unbeständigen Form der Orthanilsäure in die beständige Form.

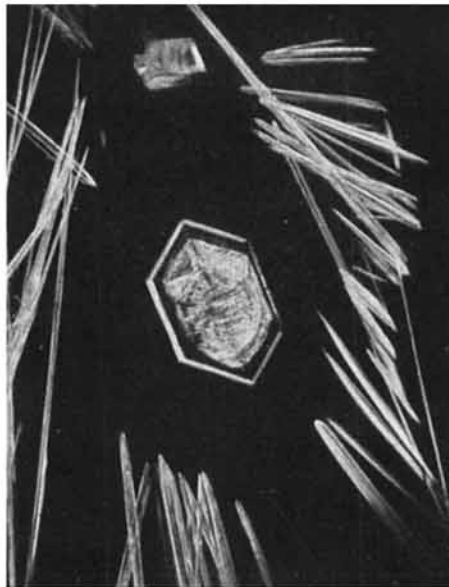


Fig. VI. Die unbeständige und die beständige Form der Orthanilsäure nebeneinander.

eignet sich diese Methode nur zur Gewinnung von kleineren Mengen an vollkommen reiner Orthanilsäure. Die ersten Fraktionen können natürlich zur Herstellung von billigen Säureorange verwendet werden.

2. Darstellung der ortho-Sulfanilsäure aus o-Nitrochlorbenzol

(Modifizierte Methode von Zincke).

a) o,o'-Dinitrobenzol-disulfid aus o-Nitrochlorbenzol.

In einen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben werden 315 g o-Nitrochlorbenzol und 300 cm³ Alkohol von 96% vermischt. Man erwärmt auf 70° und gibt bei dieser Temperatur unter sehr starkem Rühren innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 240 g krystallisiertem Natriumsulfid (mit 9 H₂O) in möglichst wenig Wasser, 100 cm³ Alkohol und 32 g Schwefel hinzu. Am Anfang erhitzt sich die Masse ziemlich stark und die Farbe wird ganz schwarz. Allmählich wird die Lösung heller und nach 2 Stunden bei Kochtemperatur ist sie gelb. Man kocht noch 6 Stunden und filtriert darauf bei gewöhnlicher Temperatur ab. Auf dem Filter wäscht man nacheinander mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, um Kochsalz, o-Nitrochlorbenzol und Schwefel zu entfernen. Nach dem Trocknen bei 110° ist die Substanz fast chemisch rein. Ausbeute 72—75% der Theorie.

b) Darstellung des o-Nitrobenzol-sulfochlorides.

In einen Kolben wurde eine Mischung von 100 g Disulfid, 600 cm³ konz. Salzsäure und 50 cm³ konz. Salpetersäure unter starkem Rühren mit Chlor behandelt. Nach einer Stunde wird auf 70° erwärmt, wobei sich das gelbe Sulfochlorid als öliges Körper auf dem Boden des Kolbens ausscheidet. Die Ausbeute an reinem, aus Eisessig umkrystallisiertem Sulfochlorid beträgt rund 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt wurde entgegen der Literaturangabe bei 67° gefunden.

Das Sulfochlorid kann leicht mit wässriger Sodalösung verseift und darauf zur ortho-Sulfanilsäure reduziert werden. Ausbeute gegen 92% der Theorie. Man reduziert mit Eisen nach *Béchamp-Brimmeyr*.

c) Darstellung des Sulfamides (Nitro- und Aminosulfamides).

32 g reines o-Nitrobenzol-sulfochlorid werden auf dem Wasserbade mit 100 cm³ Wasser und 8 cm³ 25-proz. Ammoniak gekocht. Darauf löst man das Sulfamid in der nötigen Menge verdünnter Natronlauge, filtriert von etwas Unreinigkeiten und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Das Nitrosulfamid wird aus Alkohol in der Form von schönen farblosen Nadeln vom Smp. 191° erhalten, Ausbeute 90% der Theorie.

Die Reduktion des Nitrosulfamides erfolgt neutral nach *Béchamp-Brimmeyr* mit Eisenpulver. Nach beendeter Reduktion zersetzt man das zum Teil ausgefallene Sulfamideisen mit verdünnter Natronlauge bei 100°, filtriert die stark alkalische Lösung und säuert mit Salzsäure

genau kongosauer an. Beim Abkühlen erhält man das o-Sulfamidoanilin in der Form von prachtvollen grossen farblosen Tafeln vom Smp. 150° . Ausbeute 70% der Theorie.

Da über die krystallographischen Eigenschaften des o-Amidosulfanilins keine genauen Angaben vorlagen, hatte Herr Prof. *Niggli* (Dr. *Parker*) die Freundlichkeit, die Substanz krystallographisch zu untersuchen. Er berichtet wie folgt:

„Die Substanz krystallisiert in grösseren Aggregaten von Garben dünntafeliger Individuen. Dieselben weisen eine schuppige Spaltbarkeit parallel der Tafelfläche auf, sowie auf letzterer parallele Spaltrisse, die eine zweite senkrecht zur Tafelfläche verlaufende Spaltrichtung andeuten. Alle untersuchten Tafelchen verhielten sich unter dem Mikroskop ganz gleichartig. Die Doppelbrechung ist stark, so dass bei den dünnsten Spaltblättchen Interferenzfarben 2. und 3. Ordnung erscheinen und auf dickeren die Interferenz weiss erreicht wird. Die Auslöschung ist parallel den Spaltrissen.

Im Kareskop erblickt man den schrägen Austritt einer optischen Achse, die darauf hinweist, dass die II. Bisectrix schief auf der Tafelfläche steht. Diese Bisectrix ist n_{α} . Der optische Charakter der Substanz ist also positiv. Die Achsenebene ist parallel den Spaltrissen.

Diese Verhältnisse deuten auf monokline Krystallisation der Substanz. In einer Mischung von Zimtöl, Nelkenöl sind die Brechungsindices 1,58 (6) und 1,66 (7).“

d) Darstellung des Diazokörpers aus dem o-Aminobenzol-sulfamid.

Der Diazokörper wurde durch Diazotieren des o-Aminobenzol-sulfamides in Alkohol mit Salzsäure und Amylnitrit und Ausfällen der Verbindung mit Äther erhalten. Der Diazokörper bildet seiden-glänzende, weisse Nadeln, die beim Erhitzen mit helleuchtender Flamme ohne Rauchentwicklung wie Schiessbaumwolle verpuffen. Der Körper hat sich als chlorfrei erwiesen und besitzt einen intensiv süssen Geschmack.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit Chromotropsäure, gamma-Säure (sauer gekuppelt), *Nevile-Winther*-Säure, Phenyl-methyl-pyrazolon-sulfosäure und *Schäffer*-Säure wurden Farbstoffe erhalten, die fast genau gleich färben wie jene, die mit p-Aminoacetanilid erhalten werden. Die Produkte egalisieren ausgezeichnet und sind in bezug auf Lichtechtheit jenen aus p-Aminoacetanilid ebenbürtig, aber nicht überlegen. Sie sind nicht nachchromierbar, was nicht ohne weiteres vorauszusehen war.

Organisch-Technisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich, April 1929.

Etude sur les sulfamides aromatiques

par J. et P. Koetschet.

(26. IV. 29.)

INTRODUCTION ET PARTIE THÉORIQUE.

Les sulfamides aromatiques, dérivées des acides sulfoniques par substitution du radical NH_2 au radical OH , sont en général bien connues et minutieusement décrites.

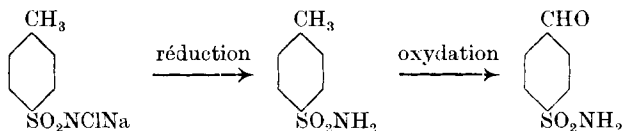
Cependant, si l'on y regarde de près, on s'aperçoit que ce que nous venons de dire n'est vrai que pour les sulfamides du benzène et de l'acide benzoïque, ainsi que pour leurs homologues et produits de substitution. Entre ces deux séries extrêmes, il existe deux autres séries d'acides sulfoniques, dont les sulfamides, à une exception près, ne sont ni décrites, ni connues. Ce sont celles des dérivés sulfonés de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde benzoïque, leurs homologues, et produits de substitution.

En effet, le procédé classique d'obtention des sulfamides, par l'action du pentachlorure de phosphore sur les sulfonates alcalins et amidation du sulfochlorure ainsi obtenu, ne réussit pas pour les acides sulfoniques en question. Nous en avons fait l'expérience, en essayant de transformer l'aldéhyde ortho-sulfobenzoïque en aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque.

Devant l'impossibilité d'obtenir ce corps par les méthodes classiques, nous nous sommes décidés à étudier de plus près une réaction observée incidemment par *Dakin*¹⁾, lors d'un travail sur l'oxydation des corps organiques, au moyen de la chloramine T du commerce.

C'est en étudiant cette action oxydante sur le glucose que *Dakin* obtint en 1917 un corps à propriété aldéhydique, dans lequel il reconnut l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque.

Dakin explique la formation de ce corps par l'action oxydante de la chloramine T sur la para-toluène-sulfamide mise en liberté, au cours de sa réaction sur le glucose.



*Dakin*²⁾ prétend d'autre part avoir obtenu son aldéhyde sans l'inter-

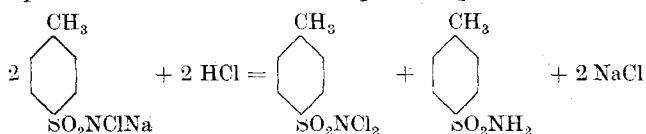
¹⁾ *Dakin*, *Bioch. J.* **11**, 79 (1917). — *C.* **1917**, **II**, 800.

²⁾ *Dakin*, qui indique d'une façon précise son mode opératoire et le rendement obtenu, lorsqu'il opère en présence du glucose, est extrêmement vague lorsqu'il s'agit de la réaction de la chloramine sur la sulfamide sans glucose. — Tout ce que contient son travail sur ce sujet est la phrase suivante: « At any rate its production is noted when the two substances are heated together in aqueous solution ». *Dakin*, *Bioch. J.* **11**, 79 (1917). — *C.* **1917**, **IV**, 800.

médiaire du glucose, par simple chauffage d'une solution aqueuse de chloramine T et de para-toluène-sulfamide.

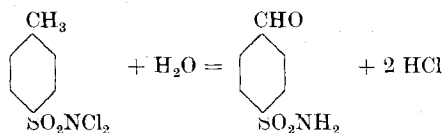
En répétant les essais de *Dakin*, nous avons obtenu sans difficulté l'aldéhyde en question, en employant du glucose, mais la suppression de ce dernier et son remplacement par de la sulfamide libre ne nous a donné que des résultats bien inférieurs. Pour nos essais, nous désirions beaucoup supprimer l'emploi du glucose, dont les produits d'oxydation pouvaient gêner la purification des aldéhydes que nous espérons obtenir.

Cette suppression du glucose a fait l'objet de nos premiers essais, et nous sommes arrivés au résultat désiré, en transformant, en partie ou en totalité, la chloramine T en un mélange de dichlorosulfamide et de sulfamide par l'action d'un acide d'après l'équation :



Dans ces conditions, nous avons eu une abondante formation d'aldéhyde, égale ou supérieure à celle obtenue par l'emploi du glucose.

Il nous semble donc que l'on doit expliquer, d'une autre façon que *Dakin*, la formation d'aldéhyde au cours de sa réaction. Pour nous, l'oxydation du glucose donne lieu à la formation, constatée d'ailleurs par *Dakin*, de petites quantités d'acide (saccharique, gluconique) qui mettent de la dichloramine en liberté, et c'est cette dichloramine qui donne lieu à la formation d'aldéhyde d'après l'équation :



Nous avons vérifié cette hypothèse en faisant bouillir jusqu'à dissolution complète un mélange de dichloro-para-toluène-sulfamide (dichloramine T) et d'eau. Nous avons ainsi obtenu l'aldéhyde cherché, que nous avons caractérisé par sa phénylhydrazone.

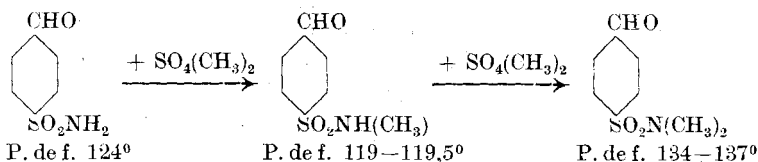
Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de transformer la totalité de la chloramine en produit dichloré, car une fois amorcée, la réaction se continue d'elle-même par la formation d'acide chlorhydrique, qui met en liberté de nouvelles quantités de dichloramine.

Le procédé résultant de nos essais est décrit dans la partie expérimentale de ce travail. Il consiste à faire bouillir une solution aqueuse de chloramine préalablement additionnée d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique ou acétique, jusqu'à disparition de la réaction sur le papier amido-ioduré. L'opération terminée, l'aldéhyde est séparé de la sulfamide formée au cours de la réaction, par épuisement à l'eau bouillante et isolée sous forme de son anilide, peu soluble (Base de *Schiff*).

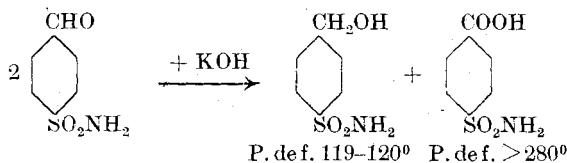
Cette dernière est ensuite décomposée par l'action de l'acide sulfurique dilué. Par cristallisation dans l'eau, on obtient facilement l'aldéhyde à l'état pur, sous forme de cristaux fondant à 124°, et ayant toutes les propriétés indiquées par *Dakin*. Comme produit accessoire, nous avons isolé l'acide para-sulfamido-benzoïque. Le rendement, par rapport à l'amide disparue, est bon. Cependant, le pouvoir oxydant de la chloramine n'a jamais été utilisé quantitativement même dans nos meilleurs essais.

Nous avons préparé quelques hydrazones nouvelles de cet aldéhyde.

Par l'action du sulfate de méthyle, nous avons préparé deux dérivés méthylés nouveaux, d'après le schéma suivant :



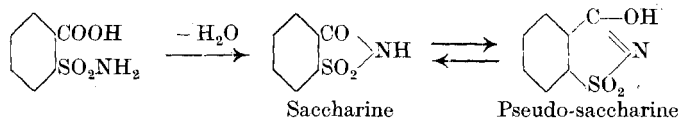
Nous avons ensuite soumis l'aldéhyde à la réaction de *Cannizzaro*, et ainsi obtenu, sans difficulté, l'alcool para-sulfamidobenzyle.



Ce corps est le premier représentant connu de la série des alcools sulfamidobenzyles.

Nous avons ensuite passé à l'étude de l'ortho-sulfamido-benzaldéhyde, qui était l'objet principal de nos recherches, car par analogie avec l'acide correspondant, nous espérons que cet aldéhyde devait donner lieu à des phénomènes de cyclisation intéressants.

Nous connaissons en effet deux anhydrides hétérocycliques tautomères de l'acide ortho-sulfamido-benzoïque. Ce sont la saccharine et la pseudo-saccharine.



On pouvait s'attendre à des phénomènes analogues dans le cas de l'aldéhyde ortho.

La préparation de l'aldéhyde ortho par le même procédé que celui de l'isomère para était plus compliquée pour nous, du fait que la chloramine correspondante n'existe pas dans le commerce. Nous avons donc dû la préparer nous-même par l'action de l'hypochlorite de sodium sur

l'ortho-toluène-sulfamide¹⁾. Comme le procédé décrit par *Inglis*²⁾ en 1918 pour la chloramine para ne nous a donné que de très mauvais rendements avec l'amide ortho, nous donnons la description du nôtre dans la partie expérimentale de notre travail.

Malheureusement, l'hydrolyse de la chloramine ortho ne donna au début que des résultats négatifs ou insignifiants, et nous ne pûmes constater la formation d'aldéhyde que sous forme de phénylhydrazone, sans pouvoir isoler un produit défini. Le procédé d'isolement de l'aldéhyde sous forme de base de *Schiff* insoluble, qui rend possible la séparation de l'aldéhyde formé et de la sulfamide non oxydée, n'est pas applicable pour le dérivé ortho. Cependant, par précipitation fractionnée au moyen de l'acide carbonique du produit de la réaction, rendu soluble par addition d'alcali, nous sommes arrivés à séparer de la sulfamide non oxydée, non seulement un corps aldéhydique bien défini, mais encore un corps ayant les propriétés de l'anhydride interne d'un alcool.

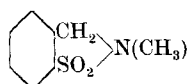
L'aldéhyde obtenu de cette façon est un corps bien cristallisé, fondant à 141°, peu soluble dans l'eau, et donnant facilement une phénylhydrazone insoluble.

Cependant, le corps 141° était loin d'avoir toutes les propriétés de l'aldéhyde cherché. Nous avons déjà dit qu'il ne donnait pas de base de *Schiff*. Avec la phénylhydrazine, il donnait bien une phénylhydrazone, mais avec un rendement égal à 50% de la théorie.

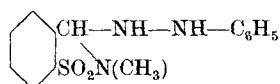
La réaction de *Cannizzaro*, marchant si bien avec le dérivé para, ne donnait avec lui aucun résultat.

Soumis à la méthylation au moyen du sulfate de méthyle, dans les mêmes conditions que le dérivé para, il donne, au lieu d'un seul, trois dérivés complètement méthylés, que l'on peut séparer par cristallisation fractionnée dans l'eau. Le moins soluble fond à 263—264°, et ne donne pas la réaction des aldéhydes avec la phénylhydrazine. Il en est de même du suivant, qui fond à 122—123°. Le plus soluble donne une phénylhydrazone fondant à 153—154°.

Les analyses correspondent pour le second, et pour la phénylhydrazone du troisième, aux formules suivantes :



P. de f. 122—123°



P. de f. 153—154°

Les deux corps les plus solubles sont donc :

1° Le dérivé méthylé de l'anhydride interne de l'alcool ortho-sulfamido-benzylque.

¹⁾ L'ortho-toluène-sulfamide nous a été fournie gracieusement par la *Société Chimiques des Usines du Rhône* à Paris qui a poussé l'amabilité jusqu'à préparer à notre intention une certaine quantité de chloramine T ortho.

²⁾ *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, 288 T (1918).

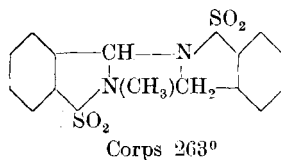
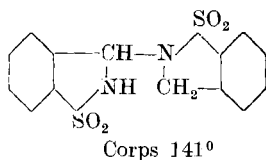
2° Celui de l'aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque sous sa forme pseudo.

Restait à trouver une formule pour le corps 3, fondant à 263°, qui était le produit principal de la réaction. La détermination du poids moléculaire de ce corps nous donna un chiffre à peu près double de celui attendu.

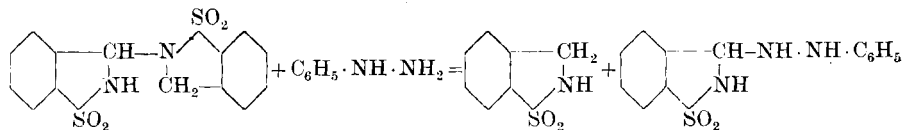
Nous avons donc à faire à un produit de condensation contenant deux noyaux benzéniques. Il devait en être de même du corps 141°, qui ne donnait que 50% de phénylhydrazone. Nous constatâmes alors que dans les eaux-mères de précipitation de cette phénylhydrazone on pouvait isoler, par extraction à l'éther, un corps fondant à 112—113° qui avait toutes les propriétés correspondant à l'anhydride interne de l'alcool ortho-sulfamido-benzylique. Ce même corps fut isolé du produit direct de l'hydrolyse de la chloramine, à côté du corps 141°.

Nous avons maintenant l'explication de toutes les anomalies constatées jusqu'à présent. Le corps 141° n'est pas l'aldéhyde cherché, mais un produit de condensation de cet aldéhyde avec l'anhydro-alcool. Le corps 263° est le dérivé méthylé du corps 141° non décomposé. Les deux autres dérivés méthylés proviennent de la scission du corps 141° en alcool et en aldéhyde.

Nous admettons donc pour les corps 141° et 263° les formules suivantes, qui concordent d'ailleurs complètement avec les analyses que l'on trouvera dans la partie expérimentale de ce travail.



La réaction du corps 141° avec la phénylhydrazine est alors représentée par l'équation suivante :



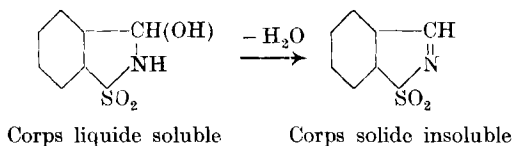
Il s'agissait maintenant de trouver un procédé de scission du corps 141°, donnant non pas la phénylhydrazone, mais l'aldéhyde libre. Le corps 141°, si facile à décomposer au moyen de la phénylhydrazine, est très stable vis-à-vis d'autres réactifs. Il résiste très bien à des solutions bouillantes d'acide chlorhydrique. Il est cependant décomposé par ébullition avec des solutions de bisulfite de sodium, d'acide sulfureux et de sulfite de sodium.

Des solutions ainsi obtenues, on peut, par extraction à l'éther, isoler la quantité théorique de l'anhydro-alcool, l'aldéhyde restant dans les eaux, à l'état de combinaison bisulfitique. Il peut être précipité intégralement de cette solution à l'état de phénylhydrazone. L'aldéhyde existe donc bien en solution, combiné au bisulfite, mais tous les essais pour l'isoler, après avoir décomposé la combinaison bisulfitique, ont été vains.

L'aldéhyde semble très soluble dans l'eau et presque insoluble dans les dissolvants usuels : éther, benzène, chloroforme. Bien plus, l'ébullition nécessaire à la décomposition de la combinaison bisulfitique semble diminuer considérablement la teneur de la solution en aldéhyde. (Dosage phénylhydrazine.) Nous avons alors essayé de l'isoler par évaporation, au vide, de sa combinaison avec l'acide sulfureux libre. On l'obtient alors sous forme d'une huile visqueuse incolore qui, à l'état frais, réagit fortement à la phénylhydrazine. Dans l'exsiccateur, cette huile se prend peu à peu en une masse amorphe solide, perdant en même temps ses propriétés aldéhydiques, et ne fondant plus alors qu'à des températures élevées (250—350°) et insoluble dans l'eau. L'aldéhyde fraîchement préparé est assez facilement soluble dans l'eau, et sa solution aqueuse semble assez stable. Il est très peu soluble dans l'éther et dans le benzène. Tous les essais de cristallisation ont été sans résultat, la réaction aldéhydique disparaissant au cours des essais. La formule est probablement celle d'un pseudo-aldéhyde ; c'est en tout cas cette formule qui correspond le mieux à l'analyse de sa phénylhydrazone fondant à 199°, et surtout à celle de son dérivé méthylé fondant à 153°. En effet la formule normale de l'aldéhyde exigerait deux groupes méthyles pour le corps complètement méthylé, c'est-à-dire ne donnant pas de sels alcalins. Or, la phénylhydrazone de l'aldéhyde complètement méthylé ne contient qu'un groupe méthyle. C'est pour nous la preuve que nous avons à faire à un pseudo-aldéhyde.

Le pseudo-aldéhyde méthylé, à l'état libre, est stable, c'est-à-dire qu'il ne présente pas les phénomènes d'insolubilisation du corps non aleylé.

En ce qui concerne le changement d'état spontané de l'aldéhyde non méthylé, nous le considérons comme le résultat d'une anhydrisation intérieure, correspondant au schéma suivant :



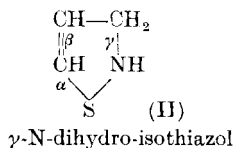
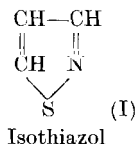
Si nos prévisions sont exactes, le corps solide insoluble, décrit ci-dessus, serait donc un dérivé dioxydé de l' α,β -benzo-isothiazol.

NOMENCLATURE ¹⁾.

Ceci nous amène à donner l'explication de la nomenclature que nous avons cru devoir adopter dans la partie expérimentale de ce travail, pour désigner les trois corps hétérocycliques nouveaux que nous avons obtenus par hydrolyse de la chloramine ortho, ainsi que leurs dérivés. Ces corps complètent la série de ceux connus jusqu'à présent, et qui sont la saccharine et la pseudo-saccharine. La nomenclature que nous proposons a l'avantage d'englober, dans un même système, tous les corps dont nous venons de parler et qui résultent, pour leurs représentants les plus simples, de l'oxydation de l'ortho-toluène-sulfamide. Le besoin d'une telle nomenclature est réel, car il est probable que les dérivés des nouveaux corps en question seront très nombreux, comme ils le sont pour la saccharine sous ses deux formes.

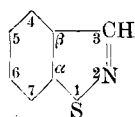
Cette nomenclature a en outre l'avantage de tenir compte de la relation très étroite qui existe entre les dérivés de l'*a,β*-benzo-isothiazol et ceux de la saccharine, relation qui a été mise en lumière tout récemment dans un travail de *Reissert et Manns*²⁾, auquel nous avons d'ailleurs emprunté l'idée de cette nomenclature. Son point de départ est l'*isothiazol* (I), et l'*a,β*-benzo-isothiazol (III). D'après *Reissert et Manns*, le soufre de certains dérivés de ce dernier corps se laisse facilement transformer en SO₂ par oxydation au peroxyde d'hydrogène. Dans ces conditions, le benzo-isothiazol serait transformé en un corps que nous appellerons : *S. dioxo-a,β-benzo-isothiazol* (IV). Ce corps est très probablement représenté par le corps insoluble amorphe, résultant de l'anhydrisation interne de notre pseudo-aldéhyde. L'anhydro-alcool 113° sera : *1-S. dioxo-2,3-dihydro-a,β-benzo-isothiazol* (VI); le pseudo-aldéhyde : *1-S. dioxo-2,3-dihydro-3-oxo-a,β-benzo-isothiazol* (VII); la saccharine serait : *1-S. dioxo-2,3-dihydro-3-oxo-a,β-benzo-isothiazol* (VIII); la pseudo-saccharine : *1-S. dioxo-3-oxo-a,β-benzo-isothiazol* (V). De tous les corps mentionnés, deux seulement sont des dérivés directs de l'*isothiazol* (I). Ce sont : Le corps amorphe (IV) et la pseudo-saccharine (V). Tous les autres seraient des dérivés du *γ-N-dihydro-isothiazol* (II).

Nomenclature.



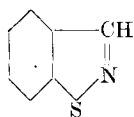
¹⁾ Dans cette nomenclature nous avons donné au terme „Oxo“ sa signification la plus générale, celle de O=. Nous ne nous en dissimulons pas les inconvénients, mais les avantages sont tels dans la nomenclature des corps hétérocycliques que nous n'hésitions pas à proposer cette manière de faire. Nous avons d'ailleurs tâché de supprimer ces inconvénients en faisant précéder le terme oxo, lorsque l'oxygène est lié à un autre élément que le carbone, par le symbole de l'élément en question, par exemple nous dénommons des oxygènes liés au soufre par leurs deux valences „S. monoxo“ ou „S. dioxo“. Pour éviter toute confusion, ce terme est précédé du chiffre indiquant la place du soufre dans l'hétérocycle; dans notre cas 1-S. dioxo.

²⁾ *Reissert et Manns*, B. 61, 1308 (1928).



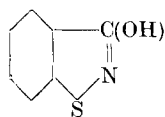
(III)

α,β -Benzo-isothiazol²)



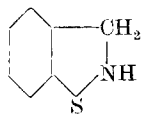
(IV)

S. dioxo- α,β -benzo-isothiazol =
Corps amorphe insoluble



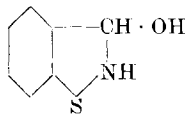
(V)

1-S. dioxo-3-oxo- α,β -benzo-
isothiazol = Pseudo-saccharine



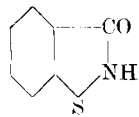
(VI)

1-S. dioxo-2,3-dihydro-
 α,β -benzo-isothiazol =
Anhydro-alcool



(VII)

1-S. dioxo-2,3-dihydro-3-oxo-
 α,β -benzo-isothiazol =
Pseudo-aldéhyde



(VIII)

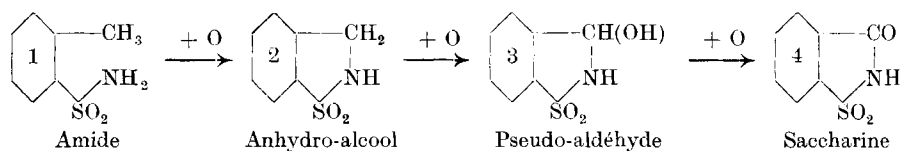
1-S. dioxo-2,3-dihydro-3-oxo-
 α,β -benzo-isothiazol ou
S. dioxo- α,β -benzo-iso-
thiazolone³) = Saccharine

SACCHARINE ET CORPS AMER.

Il nous reste à parler de l'utilisation que l'on peut faire des résultats de notre travail pour essayer de comprendre le mécanisme de l'oxydation de l'ortho-toluène-sulfamide en saccharine et de la formation du corps amer, dont nous avons parlé au commencement de cet exposé.

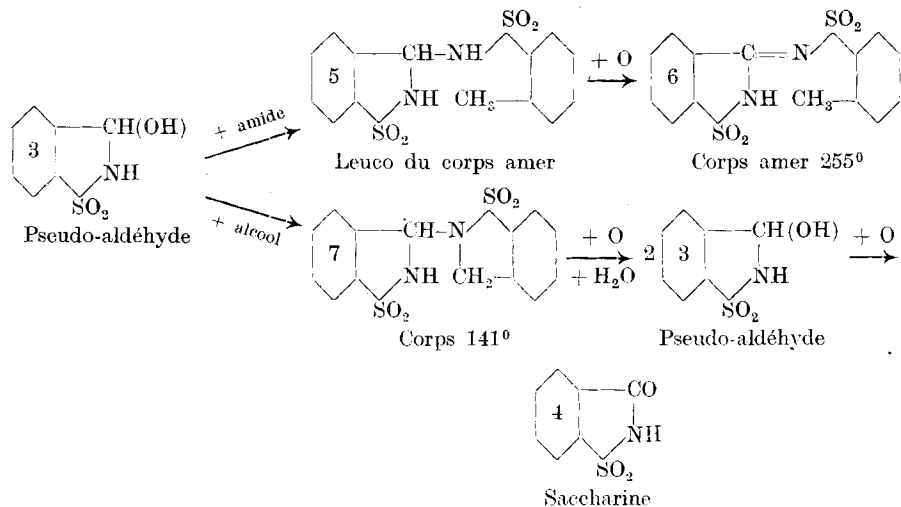
Les observations que nous avons faites au cours de ce travail, expliquent facilement la formation de ce corps, qui est tout à fait analogue à celle de notre corps 141^o. De même que ce dernier se forme très probablement par condensation du pseudo-aldéhyde avec l'anhydro-alcool, le corps amer doit résulter de la condensation de ce même pseudo-aldéhyde avec l'amide ortho, et oxydation ultérieure du produit intermédiaire ainsi formé.

Nous n'avons pas encore réussi à reproduire synthétiquement les condensations sus-mentionnées, soit que nous n'ayons pas encore trouvé les conditions favorables, soit que lesdites condensations n'aient lieu qu'entre les corps à l'état naissant. Cet état naissant pourrait être représenté pour l'alcool par sa forme non cyclisée que nous n'avons pas encore réussi à isoler, et pour le pseudo-aldéhyde par sa forme normale. Quoi qu'il en soit, au point où nous sommes arrivés, nous pouvons résumer le processus de l'oxydation de l'amide ortho-toluène-sulfonique par le schéma suivant :



¹) Victor Meyer-Jacobson, Lehrb. der org. Chem., II, 3, p. 512.

²) Reissert et Manns, B. 61, 1309 (1928).



Jusqu'à présent, on ne connaissait que le point de départ : Amide (1) et le point ultime de l'oxydation : Saccharine (4) avec son produit de condensation : le corps amer (6). Nous avons, au cours de ce travail, isolé deux corps intermédiaires : L'anhydro-alcool (2), le pseudo-aldéhyde (3) et leur produit de condensation : le corps 141° (7). Les deux produits de condensation (6) et (7) ont été obtenus seulement par oxydation de l'amide, et n'ont pas encore été préparés à partir de leurs composants. Le corps (5) : leuco du corps amer, est encore inconnu.

RÉSUMÉ.

Nous croyons pouvoir résumer comme suit les résultats de ce travail. Nous avons :

- 1° préparé les premiers et les plus simples représentants de la série des alcools sulfamido-benzyliques ;
- 2° démontré la tendance à la cyclisation des isomères ortho de cette série ;
- 3° préparé le premier aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque, quelques-uns de ses dérivés, et démontré leur tendance à la cyclisation ;
- 4° démontré la tendance à la formation de noyaux hétérocycliques plus complexes par condensation des corps mentionnés sous 2° et 3° ;
- 5° démontré et expliqué la complexité du processus de l'oxydation de l'ortho-toluène-sulfamide, par comparaison avec la simplicité de celui de l'isomère para.

Il reste cependant un certain nombre de points à élucider. En premier lieu, nous n'avons pas réussi à obtenir l'aldéhyde ortho libre à l'état cristallisé. Peut-être ne sera-t-il jamais possible d'y arriver, à cause du peu de stabilité de cet aldéhyde.

D'autre part, nous n'avons pas non plus réussi à établir, de façon inattaquable, à laquelle des deux formes desmotropes possibles appartiennent les dérivés cristallisés de cet aldéhyde. L'analyse de la phénylhydrazone du dérivé méthylé et la grande tendance à la cyclisation des dérivés ortho, nous ont fait préférer la formule hétérocyclique. Malheureusement, la grande solubilité et la labilité des aldéhydes libres, ne nous ont pas permis de les purifier suffisamment pour en faire des analyses irréprochables.

Cependant, nous avons l'intention d'essayer à nouveau de combler ces lacunes, et il nous serait agréable que l'on nous réservât ce domaine pour quelque temps encore.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Corps obtenus par hydrolyse des chloramines des toluène-sulfamides.

Aldéhyde para-sulfamido-benzoïque.

Ce corps a été préparé pour la première fois en 1917 par *Dakin*¹⁾ de la façon suivante :

3 gr. glucose et 9 gr. chloramine T sont dissous dans 60 cm³ d'eau et chauffés au bain-marie pendant un temps qui n'est pas indiqué. On refroidit à la température ordinaire, sépare par filtration la para-toluène-sulfamide qui a cristallisé, et ajoute à la solution filtrée la quantité nécessaire d'acétate de phénylhydrazine. La phénylhydrazone de l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque se dépose sous forme d'un précipité jaune, volumineux. Rendement : 1,3 gr. phénylhydrazone pure. Nous avons répété cet essai avec la chloramine T *Heyden*, et obtenu seulement 0,74 gr. phénylhydrazone.

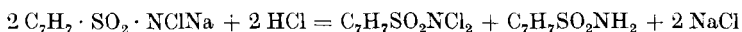
Dakin mentionne dans son mémoire qu'il a obtenu de l'aldéhyde sans employer de glucose, par l'action de la chloramine sur la sulfamide para en solution aqueuse, mais il n'indique aucun mode opératoire. Nous avons répété son essai, ci-dessus mentionné, en remplaçant les 3 gr. de glucose par 2,7 gr. de sulfamide. Le résultat a été complètement négatif avec la chloramine T *Heyden*.

Il était de première importance pour la suite de notre travail d'avoir un procédé supprimant l'emploi du glucose, et applicable à toutes les chloramines du toluène et de ses dérivés. Nous avons fait tout une série d'essais dans ce sens, en faisant varier les facteurs suivants, la quantité de chloramine restant constante : 1^o La quantité de sulfamide ; 2^o la concentration ; 3^o la température ; 4^o en ajoutant la chloramine peu à peu ; 5^o en créant une agitation.

Dans les seuls essais qui donnèrent des quantités pondérables de phénylhydrazone, nous avons ajouté, au début de la réaction, une certaine quantité d'acide (chlorhydrique ou acétique). L'addition de l'acide

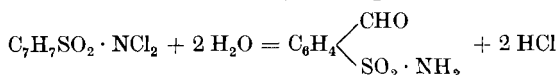
¹⁾ *Dakin*, Bioch. J. 11, 79 (1917). — C. 1917, II, 800.

avait l'inconvénient de décomposer une partie de la chloramine d'après l'équation :

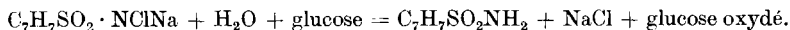


La dichlore-sulfamide étant insoluble dans l'eau même bouillante, se déposait, mélangée à de la sulfamide, au fond du vase de réaction. Malgré cet inconvénient, qui supprimait l'homogénéité du mélange réagissant, la formation d'aldéhyde était nette, et peu à peu, en modifiant quelques facteurs, nous arrivâmes à atteindre et à dépasser les rendements obtenus par l'emploi du glucose. La formation de l'aldéhyde est perceptible aussitôt que l'on rend franchement acide la liqueur initiale, alors que la formation de dichlore-sulfamide est encore très faible. Le rendement croît cependant avec l'augmentation de l'acide, et atteint son maximum lorsque la moitié de la chloramine est transformée en produit dichloré. Si l'on augmente encore la quantité d'acide, jusqu'à décomposition complète, c'est-à-dire si l'on ajoute un équivalent d'acide pour une molécule de chloramine, d'après l'équation ci-dessus, le rendement n'est ni augmenté, ni diminué.

Il semble donc que contrairement à l'opinion de *Dakin* ce n'est pas la chloramine elle-même, mais bien le produit dichloré insoluble, qui, par hydrolyse, se transforme lui-même, ou transforme la sulfamide formée ou ajoutée, en sulfamido-benzaldéhyde. Nous avons d'ailleurs constaté que par simple ébullition avec de l'eau et sans addition de sulfamide, la dichloramine se transforme en aldéhyde d'après l'équation :



Le rendement est cependant inférieur à celui obtenu en présence de sulfamide. D'après *Dakin*, la chloramine oxydant le glucose donnait lieu à la formation de sulfamide, d'après l'équation ci-dessous, et c'est à la mise en liberté de cette sulfamide qu'il attribuait la formation de l'aldéhyde :



Comme nous avons démontré que l'action de la chloramine sur la sulfamide ne donne pas ou très peu d'aldéhyde, il faut expliquer l'action du glucose d'une autre manière. Pour nous, ce n'est pas la sulfamide, mais bien les acides produits par l'oxydation du glucose (acide saccharique, gluconique) ou même les acides contenus dans le glucose, qui amorcent la réaction.

Nous donnons ci-après un exemple de préparation de para-sulfamido-benzaldéhyde, sans l'intermédiaire du glucose : 9 gr. chloramine T *Heyden* sont dissous dans 240 cm³ d'eau. On ajoute 2,7 gr. paratoluène-sulfamide et 16,5 cm³ d'acide chlorhydrique 2-n. On chauffe pendant 6 heures à l'ébullition en cohobant, et fait disparaître ensuite, par addition de bisulfite, l'acide hypochloreux restant. On laisse cristalliser par refroidissement la sulfamide non entrée en réaction. On sépare cette

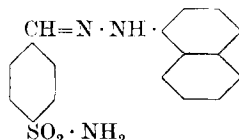
dernière par filtration, et dans la solution filtrée on précipite l'aldéhyde sous forme de phénylhydrazone ou d'anilide, par addition d'acétate de phénylhydrazine ou d'aniline. On obtient ainsi 1,7 gr. de phénylhydrazone, ou la quantité correspondante d'anilide.

De ce dernier on isole l'aldéhyde de la façon indiquée par *Dakin*, ou de la façon suivante que nous avons trouvée préférable : 5 gr. anilide, correspondant à 3,3 gr. aldéhyde, sont dissous dans 50 gr. acide sulfurique 10% et chauffés au bain-marie pendant environ 15 minutes. Par refroidissement, la solution abandonne de grosses lamelles incolores, qui sont de l'aldéhyde à peu près pure. Rendement : 2,1 gr.

Les eaux-mères filtrées sont neutralisées exactement par le carbonate de sodium ce qui régénère l'anilide correspondant à l'aldéhyde resté en solution. Après filtration, lavage et séchage, elle est assez pure pour être jointe à une autre opération. Anilide régénérée : 1,0 gr. correspondant à 0,66 gr. aldéhyde.

L'aldéhyde ainsi purifié, possède toutes les propriétés indiquées par *Dakin*. Nous en avons préparé deux nouveaux dérivés :

α-Naphtylhydrazone de l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque.



1 gr. d'anilide de l'aldéhyde est dissous à l'ébullition dans de l'acide chlorhydrique dilué, et additionné d'une solution de chlorhydrate de *α*-naphtylhydrazine en excès. L'hydrazone précipite immédiatement sous forme de petits cristaux jaunes, légèrement verdâtres. Assez peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. On l'obtient à l'état pur, après deux cristallisations dans l'alcool. Point de fusion vers 254—255°.

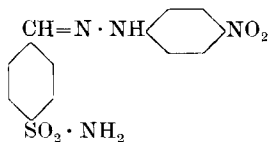
Analyse du produit séché à 110° :

7,250 mgr. ont donné 0,824 cm³ N₂ (19°, 727 mm.)

C₁₇H₁₅O₂N₃S Calculé N 12,92%

P. M. = 325 Trouvé „ 12,71%

Para-nitro-phénylhydrazone de l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque.



Obtenue de la même façon que la précédente, au moyen de chlorhydrate de para-nitro-phénylhydrazine.

Aiguilles jaunes. Assez peu soluble dans l'alcool, même à chaud. Insoluble dans l'eau. Après deux recristallisations dans l'alcool, elle fond vers 256—257°.

Analyse du produit séché à 110°:

6,600 mgr. ont donné 1,068 cm³ N₂ (20°, 727 mm.)

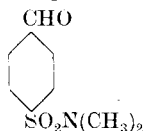
C₁₃H₁₂O₄N₂S Calculé N 17,50%

P. M. = 320 Trouvé „ 18,03%

Méthylation de l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque.

L'action du sulfate de méthyle sur une solution très alcaline de la sulfamido-benzaldéhyde ne donne pas de bons résultats. Il semble que l'aldéhyde est décomposé par l'alcali avant et pendant la méthylation. Le seul produit cristallisé que nous avons pu isoler, avait les propriétés d'un acide. C'était probablement un mélange d'acide para-sulfamido-benzoïque avec ses produits de méthylation. En opérant d'une autre façon, c'est-à-dire en ajoutant avec précaution l'alcali à un mélange aqueux de l'aldéhyde et du sulfate de méthyle, nous avons obtenu le corps cherché.

Aldéhyde diméthyle-para-sulfamido-benzoïque.



1,85 gr. para-sulfamido-benzaldéhyde sont mis en suspension dans 5 cm³ d'eau avec 2,5 gr. sulfate de méthyle. On ajoute ensuite par petites portions, en agitant et refroidissant, de la soude caustique, jusqu'à réaction alcaline persistante à la phénolphtaléine. On emploie de cette façon 17 cm³ d'hydroxyde de sodium 2-n. L'huile du début se prend peu à peu, et se transforme ensuite en une poudre blanche, insoluble dans l'excès d'alcali. On filtre, lave et sèche, et obtient ainsi 1,82 gr. d'un produit brut, fondant à 115—130°. Par trois cristallisations dans l'acétone, dans laquelle elle est très soluble, nous avons obtenu une poudre cristalline, à point de fusion constant, 134—137°. Dans le benzène, le corps cristallise en longues aiguilles incolores. Il se dissout à l'ébullition dans cinq fois son poids d'acétone, 10 fois son poids de benzène. A froid il se dissout dans 40 fois son poids de benzène. Ce dernier solvant n'est cependant pas un bon agent de purification. Il peut également être recristallisé dans l'alcool, qui le dissout encore plus facilement que l'acétone.

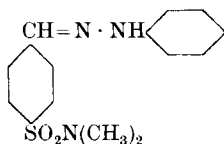
Analyse du produit cristallisé dans l'acétone et séché dans l'extracteur :

A { 8,920 mgr. ont donné 9,68 cm³ CO₂ et 4,140 mgr. H₂O (19,81°, 723 mm.)
 { 7,640 mgr. ont donné 0,461 cm³ N₂ (22°, 723 mm.)

B { 4,447 mgr. ont donné 8,260 mgr. CO₂ et 2,09 mgr. H₂O
 { 4,224 mgr. ont donné 0,231 cm³ N₂ (18°, 755 mm.)

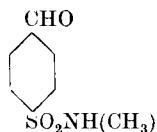
C ₉ H ₁₁ O ₂ NS	Calculé	C 50,7	H 5,1	N 6,6%
P. M. = 213	Trouvé	A „ 50,52	„ 5,24	„ 6,64%
		B „ 50,66	„ 5,22	„ 6,37%

Phénylhydrazone de l'aldéhyde diméthyle-para-sulfamido-benzoïque.



0,35 gr. aldéhyde sont dissous dans 8 cm³ d'alcool. On ajoute 0,35 gr. phénylhydrazine, et chauffe quelques minutes à l'ébullition. Après refroidissement et agitation il précipite une poudre jaune canari qui, recristallisée dans l'alcool pur, et ensuite dans l'alcool à 40%, fond à 170—171°. Ce produit est soluble dans 40 fois son poids d'alcool bouillant, et 66 fois son poids d'alcool froid. (Chiffres très approximatifs.)

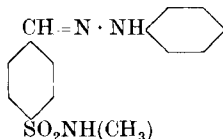
Aldéhyde monométhyle-para-sulfamido-benzoïque.



1,85 gr. aldéhyde para-sulfamido-benzoïque et 1,26 gr. sulfate de méthyle sont mis en suspension dans 2 cm³ d'eau. On ajoute peu à peu, en agitant, 10 cm³ d'hydroxyde de sodium 2-n., c'est-à-dire jusqu'à réaction alcaline persistante. On filtre et extrait la solution alcaline à l'éther, pour séparer le produit diméthylé. Cette solution alcaline est saturée d'acide carbonique, ce qui fait précipiter une partie du produit monométhylé. On extrait le reste à l'éther. Le tout est purifié par cristallisation dans l'eau, et amené au point de fusion constant de 119 à 119,5°.

C'est une poudre cristalline blanche, se dissolvant à chaud dans dix, et à froid dans 40 fois son poids d'eau. Elle se dissout facilement dans les alcalis, et donne un sel, facilement décomposé par les acides faibles et même par l'acide carbonique. Elle a donc bien les propriétés caractéristiques des sulfamides monoalcoylées. D'autre part, elle a toutes celles des aldéhydes aromatiques, et en particulier donne une phénylhydrazone insoluble dans l'eau.

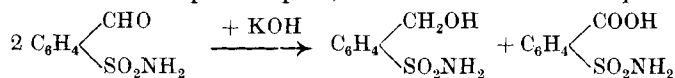
Phénylhydrazone de l'aldéhyde monométhyle-para-sulfamido-benzoïque.



Les dernières eaux-mères de cristallisation de l'aldéhyde monométhylé ont donné, par addition d'acétate de phénylhydrazine, un précipité cristallin de phénylhydrazone. Ce corps, très peu soluble dans l'eau, a été purifié par cristallisation dans l'alcool à 40%. Il fond à 163—164°.

Action de la potasse caustique sur l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque.

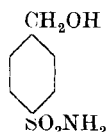
Nous avons soumis l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque à la réaction de *Cannizzaro* et appliqué le mode opératoire indiqué par *Gattermann*¹⁾. Nous avons dû forcer la dose de potasse caustique indiquée par cet auteur pour arriver à un résultat. Ceci semble indiquer que la partie de ce réactif qui entre dans la molécule sous forme du groupement SO₂NHK, ne prend pas part à la réaction. Les résultats des essais dont nous donnons un exemple ci-après, cadrent bien avec l'équation :



Le corps ainsi obtenu est l'alcool para-sulfamido-benzylique.

C'est le premier représentant connu d'une sulfamide d'un alcool aromatique.

Alcool para-sulfamido-benzylique.



A une solution de 5 gr. d'hydroxyde de potassium dans 3,5 cm³ d'eau on ajoute, en brassant pour bien mélanger, 5 gr. de para-sulfamido-benzaldéhyde, finement pulvérisée. On obtient ainsi un brai cristallin, qu'on laisse reposer pendant une nuit. Au bout de ce temps, on dissout la masse dans 40 cm³ d'eau. Cette solution est saturée avec de l'acide carbonique, séparée par filtration de traces d'impuretés et épuisée à l'éther. L'alcool se dissout péniblement dans ce solvant. Par évaporation de la solution éthérée (500 cm³), on obtient un corps cristallin, légèrement jaunâtre, qui peut être purifié par cristallisation dans quatre ou cinq fois son poids d'eau, et décoloré avec un peu de noir animal. Dans ces conditions, l'alcool peut facilement être obtenu à l'état pur par deux cristallisations.

L'alcool para-sulfamido-benzylique cristallise de sa solution aqueuse bouillante, en longues aiguilles incolores. Il est très soluble dans l'alcool, passablement dans l'eau, peu dans l'éther et le chloroforme, et très peu dans le benzène. Il fond à 119—120°.

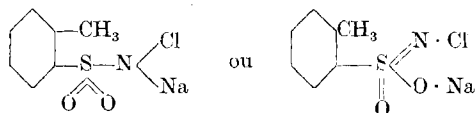
L'analyse du produit cristallisé dans l'eau et séché dans l'exsiccateur a donné les résultats suivants :

A	{	7,510 mgr. ont donné 7,211 cm ³ CO ₂ (21,68°, 725,5 mm.) et 3,210 mgr. H ₂ O				
	{	7,820 mgr. ont donné 0,505 cm ³ N ₂ (20°, 725,5 mm.)				
B	{	5,142 mgr. ont donné 8,450 mgr. CO ₂ et 2,17 mgr. H ₂ O				
	{	3,550 mgr. ont donné 0,227 cm ³ N ₂ (21°, 759 mm.)				
		C ₇ H ₉ O ₃ NS	Calculé	C 44,9	H 4,8	N 7,5%
		P. M. = 187	Trouvé A	,, 44,79	,, 4,75	,, 7,18%
			B	,, 44,82	,, 4,69	,, 7,41%

¹⁾ *Gattermann*, Die Praxis des organ. Chemikers. 18e éd., p. 283.

Les eaux-mères extraites à l'éther et rendues acides par l'acide chlorhydrique précipitent 2,7 gr. d'acide para-sulfamido-benzoïque.

Sel sodique de la monochloro-ortho-toluène-sulfamide.



Ce corps qui cristallise avec deux molécules d'eau a été préparé pour la première fois par *Chattaway*¹⁾ en 1905, en partant de la dichloramine correspondante. Nous avons essayé de le préparer par la méthode industrielle décrite par *Inglis*²⁾ pour la chloramine T du commerce, mais nous n'avons obtenu que des rendements infimes. Nos essais nous ont amené au mode opératoire suivant, qui nous a donné un rendement supérieur à 90% de la théorie, en produit pur.

168 gr. de soude caustique 80% sont dissous dans 250 gr. d'eau et additionnés de 500 gr. de glace. La température descend à -10° . On fait alors absorber dans ce mélange refroidi 106 gr. de chlore en courant rapide. La température est maintenue entre -10° et -3° . Dans la solution d'hypochlorite de soude ainsi préparée, on ajoute en brassant 171 gr. (1 mol. gr.) ortho-toluène-sulfamide, de façon à obtenir une bouillie bien homogène. On chauffe alors à $75-80^{\circ}$ pendant 1 h. $\frac{1}{2}$. Par refroidissement, la chloramine cristallise. On filtre et lave soigneusement avec une solution saturée de sel marin. Aux cristaux humides ainsi obtenus (390 gr. à 67%) on ajoute la chloramine retirée d'une opération précédente (90 gr. à 93%), et dissout le tout dans $1\frac{1}{2}$ l. d'eau. La solution refroidie, les cristaux essorés, on obtient 250 gr. de chloramine humide, contenant 94% de produit hydraté pur.

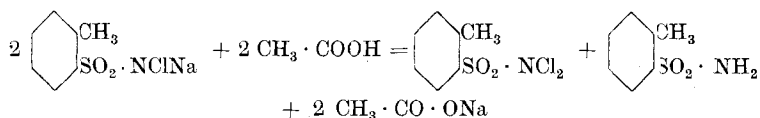
C'est ce produit que nous avons employé, dans nos essais, sans le sécher. Par salage des eaux-mères et recristallisation, on obtient 90 gr. d'un produit à 93% que l'on ajoute à l'opération suivante.

Hydrolyse ou auto-oxydation de la chloramine TO.

Comme celle de son isomère para, la solution aqueuse de la chloramine TO est très stable. Par chauffage de cette solution, nous n'avons observé qu'une faible formation d'aldéhyde, même en présence de sulfamide. Il n'en est pas de même lorsque l'on rend la solution acide, et surtout lorsque l'on transforme par addition d'acide en quantité suffisante la mono-chloramine en un mélange de sulfamide non chlorée et de dichloramine, d'après l'équation :

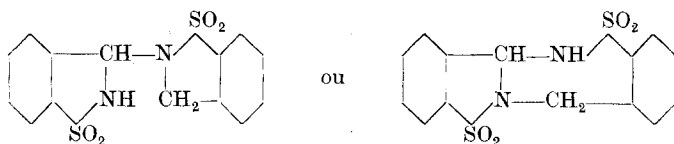
¹⁾ *Chattaway*, Soc. **87**, 152 (1905).

²⁾ *Inglis*, J. Soc. Chem. Ind. **37**, 288 T. (1918).



En faisant passer à travers le mélange aqueux ainsi obtenu un courant de vapeur d'eau, jusqu'à destruction complète de la chloramine, nous avons observé la formation d'un corps à propriétés aldéhydiques, fondant à 141—142°, donnant facilement une phénylhydrazone insoluble, mais, contrairement aux dérivés para, ne donnant pas de base de *Schiff* insoluble avec l'aniline. Il se forme en même temps des quantités plus ou moins grandes de saccharine (sulfinate benzoïque) et, dans certaines conditions, un corps très amer, indentique à celui qui se forme en très petites quantités dans la fabrication de la saccharine.

Corps fondant à 141—142°.



100 gr. chloramine TO, contenant 86% de produit anhydre, ce qui correspond à 64 gr. ortho-toluène-sulfamide, sont dissous dans 1 l. d'eau. On ajoute 25 gr. d'acide acétique glacial, ce qui provoque la précipitation d'une huile incolore. On chauffe à l'ébullition et fait ensuite barboter un fort courant de vapeur d'eau. Au bout d'une heure de barbotage, l'huile a disparu. On continue ce barbotage jusqu'à disparition de la réaction de l'acide hypochloreux dans la solution bouillante. On concentre alors à 700 cm³, et laisse refroidir, ce qui fait cristalliser la majeure partie de la sulfamide non oxydée. Par addition à froid d'environ 60 cm³ de soude caustique 40%, tout se dissout à nouveau. Dans la solution alcaline, on fait alors arriver un courant d'anhydride carbonique jusqu'à cessation presque complète de la réaction à la phénolphthaléine. On obtient ainsi, par précipitation, 49 gr. d'une sulfamide fondant de 141 à 151° (produit pur 156°), c'est-à-dire encore impure. On sature ensuite avec de l'anhydride carbonique la liqueur filtrée, ce qui fait précipiter 9 gr. d'aldéhyde brut, fondant à 134—138°. La liqueur saturée d'acide carbonique donne encore 0,8 gr. de phénylhydrazone, par addition de chlorhydrate de phénylhydrazine. Par addition d'acide chlorhydrique à la liqueur débarrassée de l'aldéhyde et de l'amide, on précipite 6 gr. de saccharine, fondant à 217—223°.

Bilan de l'opération :

Amide contenue dans la chloramine	64 gr.
Amide retirée (impure)	49 gr.
Aldéhyde libre	9 gr.
Saccharine	6 gr.
Total	64 gr.

Par cristallisation dans le benzène et décoloration par un peu de noir animal, on obtient le corps à l'état pur, fondant à 141—142°. Il forme une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau et la benzine, et cristallisant bien dans ces deux dissolvants.

Solubilité dans l'eau à froid: $\frac{1}{350}$; à chaud: $\frac{1}{25}$
 Solubilité dans la benzine. à froid: $\frac{1}{400}$; à chaud: $\frac{1}{40}$

Il se dissout dans les alcalis caustiques dilués, et en est précipité par les acides faibles, même par l'acide carbonique. Avec la phénylhydrazine, il donne une phénylhydrazone fondant à 198°. Cependant, le rendement est toujours inférieur à 50 % de la théorie; mais il reste dans les eaux de précipitation un corps que l'on peut isoler par extraction à l'éther, et qui est l'anhydride interne de l'alcool ortho-sulfamido-benzylique. Une même scission en aldéhyde et en alcool se produit par l'action du bisulfite de sodium, de l'acide sulfureux, et du sulfite de sodium.

Par méthylation au sulfate de méthyle, on obtient dans certaines conditions trois corps insolubles dans les alcalis:

- 1° un dérivé méthylé de l'aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque, dans sa forme pseudo, très soluble dans l'eau;
- 2° un dérivé méthylé de l'alcool ortho-sulfamido-benzylique, moins soluble et fondant à 125°;
- 3° un corps fondant à 263°, presque insoluble dans l'eau, même bouillante, et qui est un dérivé monométhylé du corps initial (141—142°).

Ces constatations et les résultats des analyses que nous donnons ci-après, nous ont amenés à admettre, pour le corps 141—142°, une des deux formules indiquées au commencement de ce paragraphe.

L'analyse du produit cristallisé dans le benzène et séché à 80° à poids constant, a donné les résultats suivants:

- | | |
|---|---|
| 1 | 4,022 mgr. ont donné 7,45 mgr. CO ₂ et 1,57 mgr. H ₂ O |
| | 3,430 mgr. ont donné 0,246 cm ³ N ₂ (20°, 728 mm.) |
| 2 | 4,771 mgr. ont donné 8,750 mgr. CO ₂ et 1,64 mgr. H ₂ O |
| | 4,392 mgr. ont donné 0,307 cm ³ N ₂ (20,5°, 760 mm.) |
| 3 | 6,080 mgr. ont donné 6,462 cm ³ CO ₂ (23,40°, 730 mm.) et 2,365 mgr. H ₂ O |
| | 5,415 mgr. ont donné 0,408 cm ³ N ₂ (22°, 730,5 mm.) |

L'analyse du produit cristallisé dans l'eau, séché à 80° à poids constant, a donné les résultats suivants:

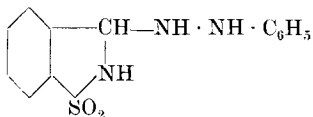
- | | |
|---|---|
| 4 | 3,396 mgr. ont donné 6,25 mgr. CO ₂ et 1,13 mgr. H ₂ O |
| | 3,730 mgr. ont donné 0,292 cm ³ N ₂ (23°, 726 mm.) |
| 5 | 4,735 mgr. ont donné 8,680 mgr. CO ₂ et 1,59 mgr. H ₂ O |
| | 2,865 mgr. ont donné 0,195 cm ³ N ₂ (21,5°, 769 mm.) |
| 6 | 8,510 mgr. ont donné 9,008 cm ³ CO ₂ (22,96°, 730,5 mm.) et 3,280 mgr. H ₂ O |
| | 6,995 mgr. ont donné 0,520 cm ³ N ₂ (23°, 730,5 mm.) |

C₁₄H₁₂O₄N₂S₂
 P. M. = 336

Calculé C	50,0	H	3,6	N	8,3%
Trouvé ..	(1) 50,52; (2) 50,22;	..	(1) 4,37; (2) 3,86;	..	(1) 8,00; (2) 8,13;
	(3) 49,46; (4) 50,19;		(3) 4,35; (4) 3,72;		(3) 8,38; (4) 8,62;
	(5) 50,00; (6) 49,41;		(5) 3,76; (6) 4,32;		(5) 7,89; (6) 8,24;
Moyenne ..	49,97	..	4,06	..	8,21

Action des hydrazines aromatiques sur le corps fondant à 141—142°.

Phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque.



0,9250 gr. du corps 141—142° sont dissous à chaud dans 50 cm³ d'eau. On ajoute ensuite 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine, dissout dans 10 cm³ d'eau. Il se forme un abondant précipité jaune-verdâtre, qui augmente par chauffage. On maintient quelques minutes à l'ébullition et laisse refroidir à la température ordinaire. Le précipité est alors filtré et soigneusement lavé à l'eau distillée. Après séchage à poids constant, il pèse 0,7421 gr.

Ce corps est une poudre jaune clair, un peu verdâtre, fondant à 198°, presque insoluble dans l'eau même bouillante, mais soluble dans les alcalis, d'où il est précipité par les acides faibles, y compris l'acide carbonique. Dans l'alcool pur, il cristallise en fines aiguilles jaunes. Il est soluble à chaud dans 20 volumes et à froid dans 80 volumes de ce dissolvant. Par cristallisation dans l'alcool dilué (40%), nous l'avons obtenu sous forme de jolis cristaux brun-rouge.

L'analyse de ce corps séché à 110° a donné les résultats suivants :

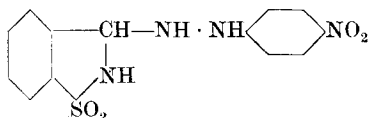
1° 5,564 mgr. ont donné 0,722 cm³ N₂ (12°, 719 mm.)

L'analyse du même produit cristallisé une deuxième fois dans l'alcool dilué et séché à 110° a donné :

2° 6,525 mgr. ont donné 0,892 cm³ N₂ (21°, 725 mm.)

C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₃ S	Calculé	N 15,27%
P.M. = 275	Trouvé 1°	„ 14,7; 2° 15,14%

Para-nitro-phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde-ortho-sulfamido-benzoïque.



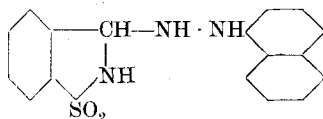
On l'obtient de la même manière que le corps précédent, au moyen de la para-nitro-phénylhydrazine, sous forme de petites aiguilles jaunes, se feutrant à la filtration. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et facilement soluble dans l'alcool bouillant. Cristallisé dans ce dissolvant, il fond vers 250°.

L'analyse du corps séché à 110° a donné les résultats suivants :

6,460 mgr. ont donné 1,029 cm³ N₂ (20°, 727 mm.)

C ₁₃ H ₁₂ O ₄ N ₄ S	Calculé	N 17,5%
P.M. = 320	Trouvé	„ 17,75%

a-Naphtyl-hydrazone du pseudo-aldéhyde-ortho-sulfamido-benzoïque.



Obtenue de la même façon que les corps précédents. Fines aiguilles jaune-verdâtre, fondant à 206—208°. Très peu soluble dans l'eau, même à chaud. Assez soluble dans l'alcool, même à froid.

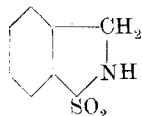
L'analyse du corps séché à 110° a donné les résultats suivants :

5,290 mgr. ont donné 0,606 cm³ N₂ (16,5°, 727,5 mm.)

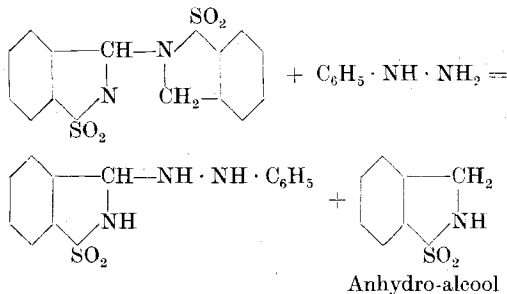
C₁₇H₁₅O₂N₃S Calculé N 12,92%

P.M. = 325 Trouvé „ 12,93%

Anhydride interne de l'alcool ortho-sulfamido-benzylique ou 1-S. dioxo-2,3-dihydro-α,β-benzo-isothiazol.



Comme nous l'avons vu, la formation des hydrazones sus-mentionnées n'est pas quantitative, et l'on retrouve dans les eaux-mères de précipitation un corps nouveau, dont la formation est représentée par l'équation suivante :



Cette équation exige pour les 0,925 gr. du corps 141° :

Phénylhydrazone calculée 0,763 gr.

„ trouvée 0,7421 gr.,

soit 97% de la théorie.

L'essai confirme donc la formule adoptée pour le corps 141°. La formule hétérocyclique que nous donnons pour la phénylhydrazone, sera discutée au chapitre concernant la méthylation du corps 141°.

Dans l'essai que nous venons de mentionner, on obtient, par extraction à l'éther des eaux-mères de précipitation, 0,8 gr. d'un corps que, par une cristallisation dans l'eau, on amène au point de fusion constant de 112,5—113°. Il forme des aiguilles incolores, est soluble à chaud dans six fois, et à froid dans 40 fois son poids d'eau. C'est notre anhydro-alcool.

L'analyse du produit séché à 80° à poids constant a donné les résultats suivants :

1	{	3,966 mgr. ont donné 7,24 mgr. CO ₂ et 1,55 mgr. H ₂ O
	{	4,466 mgr. ont donné 0,339 cm ³ N ₂ (23°, 725 mm.)
2	{	4,812 mgr. ont donné 8,730 mgr. CO ₂ et 1,83 mgr. H ₂ O
	{	2,730 mgr. ont donné 0,195 cm ³ N ₂ (22,5°, 760 mm.)

C ₇ H ₂ O ₂ NS	Calculé C	49,7	H	4,1	N	8,3%
P. M. = 169	Trouvé „	(1) 49,79; (2) 49,49	„	(1) 4,37; (2) 4,26	„	(1) 8,35; (2) 8,25%

Action de l'acide chlorhydrique, du bisulfite de sodium, de l'acide sulfureux et du sulfite de sodium, sur le corps fondant à 141—142°.

1. Action de l'acide chlorhydrique.

On a fait bouillir jusqu'à dissolution complète 1 gr. du corps 141° avec une solution diluée d'acide chlorhydrique (30 cm³ HCl 0,5-n.). Par cristallisation après refroidissement, et ensuite concentration, on a obtenu le produit initial, fondant à 141—142°. Par évaporation à sec des eaux-mères on a obtenu le même corps, un peu moins pur. L'acide chlorhydrique dilué n'a donc aucune action sur le corps 141°.

2. Action du bisulfite de sodium.

On a fait bouillir à reflux, pendant 1 heure, 1,68 gr. du corps 141°, avec une solution de 2 gr. bisulfite de sodium, dans 50 cm³ d'eau. La solution jaune claire est refroidie, filtrée des cristaux formés, et extraite à l'éther. On recueille ainsi 0,86 gr. d'anhydro-alcool presque pur (112°), c'est-à-dire la quantité théorique exigée par notre formule.

La solution bisulfitique, additionnée de chlorhydrate de phénylhydrazine, précipite la phénylhydrazone précédemment décrite. Nous avons donc bien l'aldéhyde libre, en solution bisulfitique. Nous avons essayé d'isoler cet aldéhyde par les méthodes usuelles, c'est-à-dire par ébullition de la combinaison bisulfitique avec les acides chlorhydriques ou sulfuriques, ou par addition de soude caustique. Nous n'avons obtenu aucune précipitation de l'aldéhyde; par extraction à l'éther, ou autre dissolvant, nous n'avons obtenu que de petites quantités d'un corps amorphe, gommeux, soluble dans l'eau, donnant la réaction de l'aldéhyde avec la phénylhydrazine. Aucun des essais de l'amener à l'état cristallin n'a réussi.

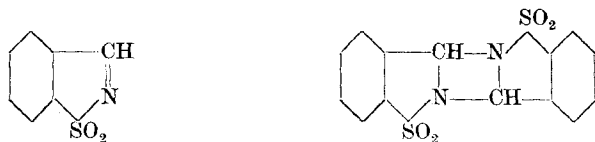
3. Action du bioxyde de soufre sur le corps 141°.

1,68 gr. du corps 141° sont chauffés au bain-marie d'abord, ensuite à l'ébullition et jusqu'à dissolution complète avec 75 cm³ d'eau, tout en faisant passer un courant de bioxyde de soufre qui a été maintenu jusqu'à complet refroidissement. Par extraction à l'éther on obtient la quantité théorique de l'anhydro-alcool 112—113°. Par évaporation à sec de la solution on obtient 0,8 gr. d'une masse amorphe, jaunâtre,

dont la plus grande partie est insoluble dans l'eau bouillante, et reste sous forme d'un résidu solide, blanc, fondant au-dessus de 250°.

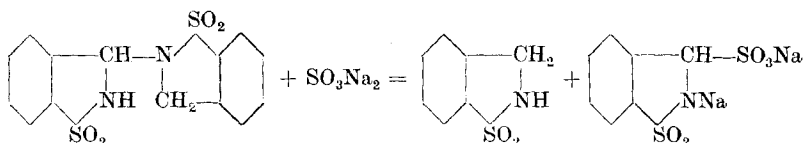
En résumé, le bisulfite de sodium et l'acide sulfureux décomposent facilement le corps 141° en ses deux composants : alcool et aldéhyde. Ce dernier semble bien exister à l'état de combinaison sulfureuse et non polymérisée, dans la solution aqueuse. Il peut être partiellement extrait à l'éther, et isolé sous forme d'une huile, ou d'un corps amorphe plus ou moins gommeux, se transformant à la longue en un produit solide, perdant peu à peu ses propriétés d'aldéhyde. Par évaporation à sec de la solution sulfureuse on obtient directement le produit amorphe et non aldéhydique.

On peut imaginer pour ce dernier produit l'une des deux formules suivantes, obtenues par anhydrisation de l'aldéhyde avec ou sans polymérisation :



4. Action du sulfite de sodium sur le corps 141°.

Nous avons fait réagir le sulfite de sodium sur le corps 141°, espérant réaliser l'équation suivante :



On dissout 1,68 gr. du corps 141° dans une solution de 2,5 gr. sulfite de sodium anhydre dans 50 cm³ d'eau. On fait bouillir une heure, filtre chaud de traces d'impuretés et laisse refroidir. Il cristallise 0,54 gr. de fines aiguilles blanches, fondant à 110—112°. Par extraction à l'éther on obtient encore 0,24 gr. des mêmes aiguilles, fondant à 107—110°. Les deux produits étaient de l'anhydro-alcool presque pur. Rendement : $\frac{0,78}{0,845} = 92\%$ de la théorie.

A la solution extraite à l'éther on a ajouté 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine, ce qui provoque un simple trouble. On ajoute alors 8 cm³ d'acide chlorhydrique 5-n., et chauffe à l'ébullition jusqu'à dégagement du bioxyde de soufre, puis de l'acétate de sodium, jusqu'à cessation de la réaction bleue du papier Congo. Dès le début il s'est formé un abondant précipité de phénylhydrazone. Rendement : 1,12 gr. phénylhydrazone 199°, soit $\frac{1,12}{1,375} = 80\%$ de la théorie.

5. *Action de l'acide sulfureux à froid sur une solution alcaline du corps 141^o*

1,68 gr. du corps 141^o sont dissous dans 5 cm³ d'hydroxyde de sodium 10-n. et 10 cm³ d'eau. Cette solution est laissée à la température du laboratoire (27^o) pendant six heures, puis diluée à 50 cm³, et saturée de bioxyde de soufre. Par filtration du précipité et extraction à l'éther on a isolé la quantité théorique d'anhydro-alcool. La solution extraite à l'éther est neutralisée et précipitée à la phénylhydrazine. On obtient 1,24 gr. de phénylhydrazone, fondant à 192—198^o. Rendement : $\frac{1,24}{1,375} = 90\%$ de la théorie. Cet essai démontre que la scission du corps 141^o par le bisulfite de sodium se fait déjà à la température ordinaire. Il n'est pas exclu que cette scission ait eu lieu partiellement ou en totalité par l'action de la soude caustique à froid.

Action du sulfate de méthyle sur le corps 141—142^o.

Les premiers essais de cette série ont été faits alors que le corps 141^o était encore considéré par nous comme l'aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque, ce qui explique le poids du corps mis en réaction. 1,85 gr. du corps 141^o sont mis en suspension dans 5 cm³ d'eau avec 2,52 gr. sulfate de méthyle. On ajoute, par petites portions, de la soude caustique jusqu'à réaction franchement alcaline à la phénolphtaléine. On emploie ainsi 13,5 cm³ Na OH 2-n. La réaction est assez lente ; il se sépare peu à peu un corps insoluble, sous forme d'une gomme blanche, que l'on sépare et qui devient solide dans l'exsiccateur (1,75 gr.). Par extraction à l'éther on obtient une huile jaune (0,14 gr.). Les eaux-mères alcalines acidifiées par l'acide chlorhydrique et extraites à l'éther donnent encore 0,3 gr. d'un produit gommeux.

Ces trois produits, 1,92 gr., sont réunis et broyés avec de la soude caustique, pour enlever les produits monométhylés ou acides qu'ils pourraient contenir. On obtient ainsi 1,5 gr. d'une poudre blanche, fondant par paliers à 65—110—195^o. Ce produit est repris par 60 cm³ d'eau bouillante. Il reste indissous 0,4 gr., fondant à 237—240^o et ne donnant pas de réaction à la phénylhydrazine (Corps n^o 1). Par concentration et refroidissement il cristallise une quantité égale d'un produit fondant à 105—120^o, et ne donnant également aucune réaction avec la phénylhydrazine (Corps n^o 2). Par une nouvelle concentration on obtient 0,20 gr. d'un troisième produit cristallin, fondant à 50—55^o et dont la solution précipite abondamment par addition de chlorhydrate de phénylhydrazine (Corps n^o 3). Les eaux-mères évaporées à sec donnent un dépôt huileux, réagissant à la phénylhydrazine.

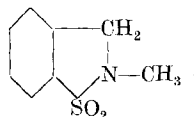
La méthylation du corps 141^o, qui est soluble dans les alcalis, nous a donc donné trois corps insolubles dans ces réactifs, c'est-à-dire *complètement méthylés*.

Le corps n° 1, le moins soluble dans l'eau, a été purifié par cristallisation dans l'alcool et amené au point de fusion constant de 262—263°. C'est le dérivé monométhylé du corps 141°.

Le corps n° 2, cristallisé dans l'eau, fond à 122—123°; c'est l'anhydro-alcool méthylé.

Le corps n° 3, le plus soluble, est le seul ayant conservé les propriétés d'un aldéhyde. C'est le pseudo-aldéhyde monométhylé, qui donne une phénylhydrazone, fondant à 153—154°.

Anhydride interne de l'alcool monométhyle-ortho-sulfamido-benzylrique, ou I-S. dioxo-2-méthyle-2,3-dihydro- α,β -benzo-isothiazol.



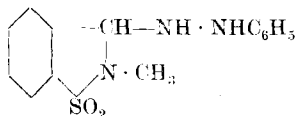
Le corps n° 2 mentionné ci-dessus, fondant à 105—120°, est amené, par deux cristallisations successives dans l'eau, au point de fusion constant de 127°. C'est une poudre blanche cristalline, soluble à froid dans environ 140 fois son poids d'eau, et à chaud dans 24 fois son poids du même dissolvant. Il ne réagit pas avec les alcalis caustiques, et a les propriétés des sulfamides complètement alcoylées.

L'analyse du produit séché à l'exsiccateur à poids constant a donné les résultats suivants :

1	8,390 mgr. ont donné 9,430 cm ³ CO ₂ (22,22°, 723 mm.) et 3,870 mgr. H ₂ O
	7,200 mgr. ont donné 0,470 cm ³ N ₂ (21°, 723 mm.)
2	3,170 mgr. ont donné 6,090 mgr. CO ₂ et 1,210 mgr. H ₂ O
	6,310 mgr. ont donné 0,426 cm ³ N ₂ (21°, 760 mm.)

C ₈ H ₉ O ₂ NS	Calculé C	52,4	H	4,9	N	7,6%
P.M. = 183	Trouvé „	(1) 52,12; (2) 52,4	„	(1) 5,16; (2) 4,28	„	(1) 7,21; (2) 7,84%

Phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde monométhyle-ortho-sulfamido-benzoïque.



La solution du corps n° 3 est additionnée d'une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine et chauffée au bain-marie. La phénylhydrazone précipite sous forme d'aiguilles jaunes qui, par cristallisation dans l'alcool 20%, sont amenées au point de fusion constant de 153—154°. Fines aiguilles jaune-clair, se dissolvant à l'ébullition dans 900 fois leur poids d'alcool 20%. Dans l'alcool pur elle est soluble : à chaud, dans 10—15 volumes ; à froid, dans 33 volumes. Au contraire de la phénylhydrazone non méthylée, elle n'est pas soluble dans les alcalis dilués.

L'analyse du corps séché à l'exsiccateur, à poids constant, a donné les résultats suivants :

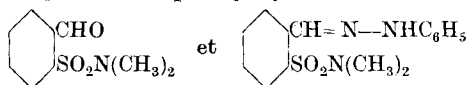
- | | |
|---|---|
| 1 | 3,700 mgr. ont donné 7,935 mgr. CO ₂ et 1,830 mgr. H ₂ O |
| | 5,085 mgr. ont donné 0,629 cm ³ N ₂ (20°, 764 mm.) |
| 2 | 5,003 mgr. ont donné 10,630 mgr. CO ₂ et 2,31 mgr. H ₂ O |
| | 3,933 mgr. ont donné 0,487 cm ³ N ₂ (19°, 755 mm.) |
| 3 | 7,380 mgr. ont donné 9,180 cm ³ CO ₂ (21,13°, 723,5 mm.) et 3,600 mgr. H ₂ O |
| | 5,550 mgr. ont donné 0,706 cm ³ N ₂ (20°, 723,5 mm.) |

C₁₄H₁₅O₂N₃S

P. M. = 289

Calculé	C	58,1	H	5,2	N	14,5%
Trouvé	,,	(1) 58,49; (2) 57,95;	,,	(1) 5,54; (2) 5,13;	,,	(1) 14,49; (2) 14,38;
		(3) 58,02		(3) 5,45		(3) 14,11%
Moyenne	,,	58,15	,,	5,37	,,	14,33%

L'analyse de cette phénylhydrazone indique bien que le produit est monométhylé, ce qui constitue la démonstration de la forme pseudo pour l'aldéhyde, car la méthylation complète de l'aldéhyde normal non cyclisé aurait donné un produit diméthylé, correspondant aux formules suivantes, pour l'aldéhyde et sa phénylhydrazone :



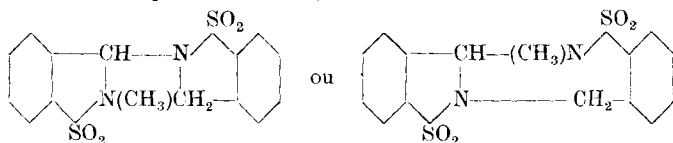
Cette dernière formule aurait exigé les chiffres suivants :

C 59,4% H 5,6% N 13,9%

qui ne correspondent pas avec l'analyse.

La tendance à la cyclisation dans les corps dont nous nous occupons est telle, d'ailleurs, que la formule normale était, a priori, peu probable.

Corps insoluble, fondant à 263—264°.



Le corps n° 1, fondant à 237—240°, mentionné précédemment, qui est le résidu insoluble de l'épuisement à l'eau bouillante du produit de la méthylation du corps 141°, a été cristallisé dans l'alcool et obtenu à l'état pur par une seule cristallisation. Il fond alors à 263—264° (non corr.)

C'est une poudre cristalline blanche, pratiquement insoluble dans l'eau, même bouillante. Il se dissout à l'ébullition dans 300 à 350 fois son poids d'alcool bouillant. Il est insoluble dans les alcalis dilués, et ne réagit pas à la phénylhydrazine. Les propriétés phénoliques et aldéhydiques du corps 141° ont donc été totalement supprimées par la méthylation. Le corps est également beaucoup plus stable que le produit non méthylé, et il ne semble pas être modifié par une ébullition prolongée avec des acides, des alcalis, ou avec le bisulfite de sodium. La première des deux formules mentionnées ci-dessus nous semble la plus probable.

L'analyse de ce corps cristallisé dans l'alcool et séché dans l'exsiccateur a donné les résultats suivants :

- | | |
|---|---|
| 1 | 4,690 mgr. ont donné 8,880 mgr. CO ₂ et 1,670 mgr. H ₂ O |
| | 4,975 mgr. ont donné 0,363 cm ³ N ₂ (24°, 760 mm.) |
| 2 | 4,801 mgr. ont donné 9,115 mgr. CO ₂ et 1,65 mgr. H ₂ O |
| | 3,930 mgr. ont donné 0,261 cm ³ N ₂ (18°, 755 mm.) |
| 3 | 6,925 mgr. ont donné 7,557 cm ³ CO ₂ (19,45°, 723 mm.) et 2,640 mgr. H ₂ O |
| | 5,730 mgr. ont donné 0,431 cm ³ N ₂ (20°, 723 mm.) |

C₁₅H₁₄O₄N₂S₂
P. M. = 350

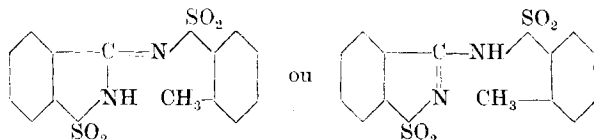
Calculé	C	51,4	H	4,0	N	8,0%
Trouvé	„ (1)	51,64; (2) 51,78;	„ (1)	3,99; (2) 3,82;	„ (1)	8,39; (2) 7,74;
		(3) 51,25		(3) 4,26		(3) 8,9%
Moyenne	„	51,55	„	4,02	„	8,34%

Le poids moléculaire déterminé d'après la méthode de *Rast*¹⁾ a donné les chiffres suivants :

- | | |
|---|---|
| 1 | 0,220 mgr. dans 2,310 mgr. de camphre, dépression 11,5° |
| 2 | 0,138 mgr. dans 1,930 mgr. de camphre, dépression 9,5° |
| | P. M. calculé 350 |
| | trouvé (1) 330 (2) 302 |

Corps amer 255°.

Ce corps se forme dans la fabrication industrielle de la saccharine, par oxydation alcaline de l'ortho-toluène-sulfamide, au moyen du permanganate de potassium, mais en si petite quantité qu'il n'a été signalé qu'en 1912 par *Klages*²⁾ qui lui attribua plus tard l'une des deux formules suivantes³⁾ :



En 1926—1927 ce corps intéressant a été l'objet de trois communications de *Klages* et de *Herzog*⁴⁾. L'amertume de ce corps est telle qu'elle ne disparaît qu'à une dilution de 1 : 50,000, ce qui est à peu près celle où le pouvoir édulcorant de la saccharine n'est plus sensible. Par l'action des alcalis caustiques, ce corps a été scindé en saccharine et en ortho-toluène-sulfamide, mais tous les essais de synthèse, au moyen de ces deux éléments, ont échoués. *Klages* a cependant réussi à le préparer par

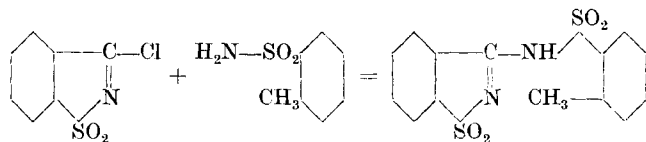
¹⁾ B. 55, 1051 (1922).

²⁾ Dans Chem. Technologie de *Herzog* (1912).

³⁾ Dans *Muspratt*, Ergänzungsband IV, 2, p. 1448.

⁴⁾ *Klages*, Z. angew. Ch. 39, 671 (1926); J. pr. [2] 16, 163 (1927); Bl. [4] 42, 1599 (1927); *Herzog*, Z. angew. Ch. 39, 728 (1926).

l'action du chlorure de pseudo-saccharine sur l'ortho-toluène-sulfamide d'après l'équation :



Le même auteur réussit, en modifiant le procédé d'oxydation au permanganate, à augmenter la production du corps amer jusqu'aux chiffres de 3% de l'amide employée, ou de 7% de l'amide disparue. Or, dans l'essai décrit ci-dessous, nous avons eu un rendement de 5% et 14%, calculé de la même façon. Cet essai représente donc de beaucoup le meilleur procédé actuel de production directe du corps amer, et est certainement susceptible d'amélioration. C'est pour cette raison que nous le mentionnons ici.

Ce produit a été obtenu en chlorant directement le sel de sodium de l'amide ortho et en soumettant le produit de la réaction à notre procédé d'hydrolyse. Nous espérons ainsi économiser la préparation de la solution d'hypochlorite et celle de la chloramine TO, ainsi que la purification de cette dernière. Nous n'avons pas répété cet essai, car le rendement du corps 141^o, qui nous intéressait spécialement, était devenu insignifiant dans ces conditions.

68,4 gr. ortho-toluène-sulfamide sont dissous dans 500 cm³ d'hydroxyde de sodium 2-n., et la solution ainsi obtenue, diluée à 1 litre. Dans cette solution nous avons fait arriver, à la température ordinaire, le chlore provenant de l'action de 25,2 gr. de permanganate de potassium sur de l'acide chlorhydrique en excès. Après une nuit de repos on a chauffé le produit de la réaction jusqu'à dissolution complète des cristaux formés, et ajouté 32 gr. d'acide acétique glacial, ce qui a fait précipiter une masse huileuse incolore. A ce moment la solution réagit acide au tournesol, mais non au congo. Elle est ensuite chauffée à l'ébullition, en maintenant cette température par un barbotage de vapeur d'eau. Au bout de 40 minutes la masse huileuse a presque totalement disparue. Après six heures de chauffage il en était de même de la réaction du chlore. On a alors concentré à 600 cm³, et laissé refroidir. Les cristaux formés sont redissous, par addition à froid de 65 cm³ de soude caustique 35%. La solution alcaline a été alors précipitée par fractions au moyen de l'acide carbonique.

1ère fraction (p_H = 10): 43 gr. amide (145–151^o)

2ème fraction (Saturation): 3,7 gr. masse gommeuse, de saveur amère.

Les eaux-mères, par addition d'acide chlorhydrique, ont donné :

3ème fraction: 9,42 gr. produit solide, fondant à 195–210^o, de saveur à la froi douce et amère.

De la 2ème fraction nous avons pu isoler :

- A. L'alcool ortho-sulfamido-benzylique (113°).
- B. Le corps 141°.
- C. Le sel de soude du corps amer.

De la 3ème fraction, nous avons isolé :

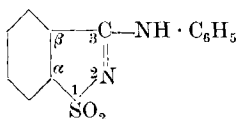
- C. Le corps amer 255°.
- D. La saccharine (224°).

Le bilan de l'opération se présente à peu près comme suit :

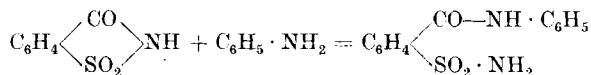
Amide employée	68,4 gr.
Amide retirée	43 gr.
Alcool + corps 141°	1 gr.
Saccharine	7 gr.
Corps amer	4 gr.
Perte	13,4 gr.

Anilide de la pseudo-saccharine,

ou *1-S. dioxo-3-anilino-α,β-benzo-isothiazol.*

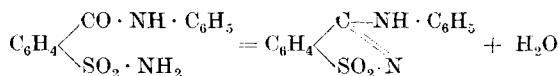


En préparant l'anilide de l'acide ortho-sulfamido-benzoïque, d'après *Remsen et Dohme*¹⁾, par l'action de l'aniline sur la saccharine, d'après l'équation suivante :



nous avons observé que, si l'on récupère l'aniline en excès par distillation, c'est-à-dire si on laisse monter la température du mélange jusqu'à 230°, le produit de la réaction contient, à côté de l'anilide fondant à 189°, un produit blanc, cristallin, absolument insoluble dans l'eau, et qui n'est autre que l'anilide de la pseudo-saccharine de *Jesurun*²⁾, obtenu jusqu'à présent par l'action de l'aniline sur le chlorure de pseudo-saccharine, ou sur le sulfochlorure de l'acide ortho-cyano-benzoïque.

L'équation qui représente sa formation est la suivante :



La préparation de ce corps, qui était relativement compliquée, devient très simple par notre méthode, décrite ci-après, qui part direc-

¹⁾ *Remsen et Dohme*, Am. **11**, 346 (1889).

²⁾ *Jesurun*, B. **26**, 2296 (1893).

tement de la saccharine et de l'aniline : 10 gr. de saccharine et 60 gr. d'aniline sont bouillis à reflux pendant 1 h. $\frac{1}{2}$. On distille ensuite lentement l'aniline en excès, en laissant monter la température du mélange jusqu'à 250°. Le produit de la réaction est épuisé à l'eau bouillante qui dissout l'anilide de l'acide ortho-sulfamido-benzoïque. L'anilide de la pseudosaccharine reste insoluble à l'état presque pur.

Ses propriétés ont été trouvées identiques à celles indiquées par *Jesurun* et en particulier sa solubilité dans l'alcool. Cet auteur indique seulement que le corps ne fond pas encore à 300°. Notre produit fond à 313—315°. Son analyse a donné les résultats suivants :

4,611 mgr. ont donné	10,230 mgr. CO ₂	et 1,71 mgr. H ₂ O
2,898 mgr. ont donné	0,272 cm ³ N ₂	(22°, 766 mm.)
C ₁₃ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	Calculé C 60,5	H 3,9 N 10,8 %
P. M. = 258	Trouvé „ 60,51	„ 4,12 „ 10,95%

Système Beilstein de classification des corps organiques.






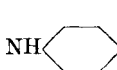

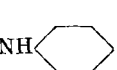

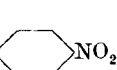


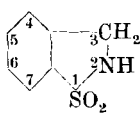
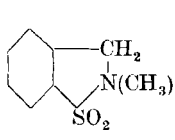
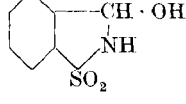
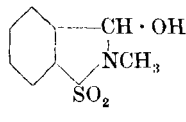
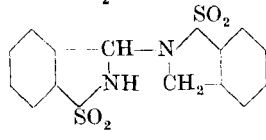
Dans la quatrième édition de *Beilstein* les corps organiques sont classés d'après un « système » nouveau, et répartis en 4877 compartiments, représentés chacun par un numéro. Les règles de cette classification se trouvent décrites en détail au premier volume du nouveau *Beilstein* (4ème édition, p. 1 à 46). Les divisions principales du « système » sont indiquées aux pages XXXI à XXXV du même volume.

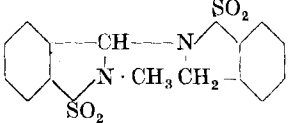
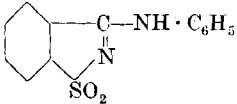
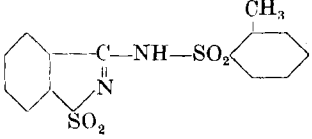
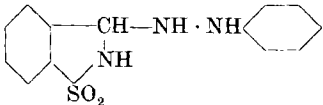
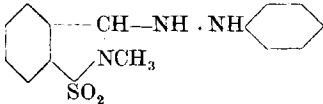
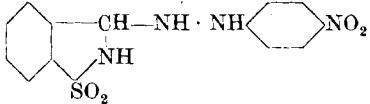
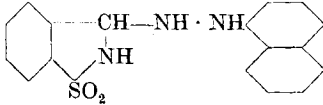
Ce travail considérable n'a pas retenu, à notre avis, l'attention des chimistes dans la mesure qu'il méritait. La raison en est probablement que l'étude des règles de cette classification est trop aride pour être entreprise sans avoir en vue un but pratique immédiat. Ce but ne peut être que le repérage facile des corps organiques dans l'immense répertoire que représente le nouveau *Beilstein*. Il y en a un autre que nous voudrions indiquer ici. C'est le classement systématique des notes et documents de la chimie organique.

Ce dernier classement est, il est vrai, assuré déjà par la « classification décimale universelle » de l'Institut international de bibliographie de Bruxelles. Quoique nous soyons partisans convaincus de la classification décimale, nous sommes obligés d'avouer que dans sa forme actuelle la partie qui concerne la chimie organique ne rend pas les services que pourrait rendre le « Système Beilstein », si ce système était rendu public dans tous ses détails¹⁾.

A titre d'exemple, nous donnons aux pages suivantes la liste de tous les corps nouveaux décrits dans notre travail et de quelques autres, rangés d'après le « système » dont nous venons de parler.

¹⁾ Ce travail est en préparation et sera publié dans le courant de l'année. — Qu'il nous soit permis de remercier ici son auteur, M. le Prof. *Prager*, de Berlin, qui a bien voulu nous communiquer de ce travail les pages dont nous avons besoin.

Beilstein Syst. No.		
1552	Alcool para-sulfamido-benzylique	$H_2N \cdot SO_2$  $CH_2 \cdot OH$
1572	Aldéhyde para-sulfamido-benzoïque	$H_2N \cdot SO_2$  CHO
1572	Aldéhyde monométhyle-para-sulfamido-benzoïque	$CH_3HN \cdot SO_2$  CHO
1572	Aldéhyde diméthyle-para-sulfamido-benzoïque	$(CH_3)_2N \cdot SO_2$  CHO
2061	Phénylhydrazone de l'aldéhyde monométhyle-para-sulfamido-benzoïque	$(CH_3)HN \cdot SO_2$  $CH=N \cdot NH$ 
2061	Phénylhydrazone de l'aldéhyde diméthyle-para-sulfamido-benzoïque	$(CH_3)_2N \cdot SO_2$  $CH=N \cdot NH$ 
2068	Para-nitro-phénylhydrazone de l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque	$H_2N \cdot SO_2$  $CH=N \cdot NH$ 
2074	α -Naphthylhydrazone de l'aldéhyde para-sulfamido-benzoïque	$H_2N \cdot SO_2$  $CH=N \cdot NH$ 
4194	Anhydride interne de l'alcool ortho-sulfamidobenzylique, ou 1-S. dioxo-2,3-dihydro- α, β -benzo-isothiazol	
4194	Anhydride interne de l'alcool monométhyle-ortho-sulfamido-benzylique, ou 1-S. dioxo-2-méthyle-2,3-dihydro- α, β -benzo-isothiazol	
4221	Pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque, ou 1-S. dioxo-2,3-dihydro-3-oxy- α, β -benzo-isothiazol	
4221	Pseudo-aldéhyde monométhyle-ortho-sulfamido-benzoïque, ou 1-S. dioxo-2-méthyle-2,3-dihydro-3-oxy- α, β -benzo-isothiazol	
4340	Corps 141 ^o , Anhydro-benzyl-alcool ortho-sulfimide du pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque	

Beilstein Syst. No.		
4340	Corps 263°, Anhydro-benzyl-alcool ortho-sulfimide du pseudo-aldéhyde monométhyle-ortho-sulfamido-benzoïque	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A CH group is attached to the ring, which is further connected to a nitrogen atom. This nitrogen atom is bonded to a CH_2 group, which is in turn bonded to another benzene ring. The nitrogen atom also has a methyl group (CH_3) attached to it.</p>
4277	Pseudo-saccharine-anilide	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A carbon atom is attached to the ring, which is double-bonded to a nitrogen atom. This carbon atom is also bonded to a hydrogen atom and an $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ group.</p>
4277	Corps amer 255°	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A carbon atom is attached to the ring, which is double-bonded to a nitrogen atom. This carbon atom is also bonded to a hydrogen atom and an $\text{NH} \cdot \text{SO}_2$ group. The SO_2 group is further bonded to a benzene ring with a methyl group (CH_3) at the ortho position.</p>
4392	Phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A CH group is attached to the ring, which is bonded to a nitrogen atom. This nitrogen atom is further bonded to another nitrogen atom, which is in turn bonded to a benzene ring.</p>
4392	Phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde monométhyle-ortho-sulfamido-benzoïque	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A CH group is attached to the ring, which is bonded to a nitrogen atom. This nitrogen atom is further bonded to another nitrogen atom, which is in turn bonded to a benzene ring. A methyl group (NCH_3) is attached to the second nitrogen atom.</p>
4392	Para-nitro-phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A CH group is attached to the ring, which is bonded to a nitrogen atom. This nitrogen atom is further bonded to another nitrogen atom, which is in turn bonded to a benzene ring. A nitro group (NO_2) is attached to the benzene ring at the para position.</p>
4392	α -Naphtylhydrazone du pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque	 <p>The structure shows a benzene ring with a SO_2 group at the ortho position. A CH group is attached to the ring, which is bonded to a nitrogen atom. This nitrogen atom is further bonded to another nitrogen atom, which is in turn bonded to a naphthalene ring system.</p>

Lausanne, Ecole de chimie de l'Université.

Sur une nouvelle série de produits de dépolymérisation de l'amidon.

par Amé Pietet et Hans Vogel.

(12. V. 29.)

A la fin d'un important article qu'il a publié récemment sur la nature chimique de l'amidon¹), *H. Pringsheim* conclut en disant qu'aucun des corps qui ont été obtenus jusqu'ici par désagrégation de cet hydrate de carbone ne peut être regardé comme constituant l'unité fondamentale de sa molécule, vu qu'il manque à chacun d'eux ces deux propriétés essentielles d'être coloré par l'iode et de présenter une tendance à l'agrégation.

Nous partageons entièrement l'opinion de *M. Pringsheim*; nous pensons comme lui que les produits de dégradation de l'amidon connus à ce jour, c'est-à-dire la série des hexosanes, celle des polyamyloses, le maltose lui-même, sont en même temps des produits de *déformation*, dont la structure moléculaire a été modifiée au cours des opérations qui leur ont donné naissance, de sorte que l'on ne peut tirer de cette structure aucun renseignement utile sur celle de l'amidon. On ne pourrait obtenir ce renseignement que d'une nouvelle série dont les termes posséderaient la double propriété requise.

Nous avons été assez heureux pour constater l'existence d'une série de ce genre. En chauffant l'amidon de pomme de terre avec une faible quantité de glycérine, nous avons obtenu, au lieu de la trihexosane déjà connue, une *iso-trihexosane* possédant des propriétés très différentes. Elle est colorée, même en solution très diluée, par l'iode en violet; elle se polymérise spontanément, lorsqu'elle est abandonnée à elle-même en solution aqueuse très concentrée, en donnant une substance colloïdale, qui n'est, il est vrai, identique ni à l'amylopectine, ni à l'amylose de l'amidon, ni au glycogène, mais qui présente avec eux de frappantes analogies.

Cette *iso-trihexosane* n'est pas, comme la trihexosane, un dérivé du maltose, mais bien de l'iso-maltose de *Lintner* et *Düll* (dextrinose). Soumise à l'hydrolyse au moyen de l'acide oxalique, elle se dédouble en dextrinose et glucose. Chauffée avec de la glycérine, elle fournit une *iso-dihexosane* que l'iode colore en rouge, et qui est un anhydride du dextrinose.

Les corps de cette série se montrent moins stables que ceux de la série des hexosanes. Nous croyons que cela doit être attribué à la présence, dans leur molécule, de groupes de glucose γ . C'est, à notre avis,

¹) A comprehensive Survey of Starch chemistry, by *Robert P. Walton*, New York, 1928, p. 35.

le passage de cette forme à la forme normale qui permet, dans les diverses désagréations de l'amidon, la formation des hexosanes proprement dites et celle du maltose. La nouvelle série représenterait alors les produits directs et primordiaux de cette désagréation.

L'iso-trihexosane.

On sait¹⁾ qu'en chauffant à 200—220° l'amidon avec la glycérine, dans la proportion de 1 partie du premier pour 10 parties de la seconde, jusqu'à ce qu'une prise ne soit plus colorée par l'iode, on obtient la trihexosane, (C₆H₁₀O₅)₃. Nous avons trouvé qu'en changeant ces proportions, et en ne prenant que 3 parties de glycérine pour 1 partie d'amidon, et en chauffant à la même température, on ne parvient pas à obtenir un produit que l'iode ne colore plus. La substance conserve la propriété d'être colorée en violet. Si on la retire de sa solution, on lui trouve la même composition et le même poids moléculaire que la trihexosane, mais des propriétés différentes. C'est une *iso-trihexosane*.

Pour préparer ce nouveau composé, il convient d'opérer comme suit: 100 gr. de féculé de pomme de terre pure et séchée à l'air sont mélangés, dans un grand ballon, à 300 gr. de glycérine bien desséchée, et chauffés lentement, au bain d'huile, jusqu'à 220°. La dissolution se fait lentement. Au bout de trois heures, une prise commence à montrer la coloration violette. On poursuit encore le chauffage pendant 2 autres heures. Le contenu du ballon forme alors une masse très peu fluide, légèrement colorée en jaune brun, mais tout à fait transparente. On lui ajoute, après refroidissement, 1 litre d'alcool absolu et on remue énergiquement. Il se forme un volumineux précipité; on le sépare par décantation, on l'agite avec un nouveau litre d'alcool, puis on filtre, on redissout dans l'eau, on reprécipite par l'alcool, et on répète au besoin plusieurs fois ces opérations. On décolore la dernière solution aqueuse par le charbon animal, et après addition d'alcool absolu on lave le précipité à l'éther et on le sèche dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement: 72 gr.

Pour obtenir toutefois ce corps à l'état de pureté parfaite, il est bon de le soumettre encore au traitement suivant: On le redissout dans l'eau, on ajoute de l'alcool jusqu'à trouble persistant et on place le tout dans un mélange de glace et de sel. Il s'y dépose bientôt une substance amorphe et visqueuse; on décante alors et on ajoute au liquide surnageant une forte quantité d'alcool. En grattant alors les parois du vase avec une baguette de verre, on provoque le dépôt d'une poudre cristalline et dure. Lavée à l'éther et séchée dans le vide, cette poudre nous a donné à l'analyse les chiffres suivants:

0,1762 gr. subst. ont donné	0,2860 gr. CO ₂	et	0,0994 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₆ H ₁₀ O ₅	C 44,42	H	6,22%
Trouvé	„ 44,27	„	6,31%

¹⁾ Pictet et Jahn, Helv. 5, 640 (1922).

Cryoscopie: 0,2284 gr. subst. — 20,0 gr. eau — abaiss. 0,045°

Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_3$ 486
trouvé 472

Précipitée comme il vient d'être dit, l'iso-trihexosane apparaît sous le microscope comme formée de grains qui ne sont point arrondis, mais qui présentent des angles et des arêtes, indice manifeste d'une structure cristalline.

Chauffée dans un tube capillaire, elle jaunit dès 235° et fond à 260—262° en se décomposant entièrement.

Elle se dissout très facilement dans l'eau froide; cette solution dialyse rapidement et complètement à travers une membrane de collodion. Son pouvoir rotatoire est le suivant:

I. $c = 2,0988$ $l = 2$ $t = 21^\circ$ $\alpha = + 7,00^\circ$ $[\alpha]_D = + 166,7^\circ$
II. $c = 2,4280$ $l = 2$ $t = 21^\circ$ $\alpha = + 8,08^\circ$ $+ 166,4^\circ$

L'iso-trihexosane est insoluble dans tous les dissolvants organiques. Elle ne possède pas de saveur sucrée. Elle est colorée en violet par une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après une ébullition prolongée. Elle ne décolore pas la solution neutre de permanganate. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle est convertie en glucose (point de fusion de l'osazone 203°, de la glucosazone 204°, de leur mélange 204°). L'émulsine ne l'attaque pas; la diastase du malt fournit du dextrinose.

Chauffée quelques instants à l'ébullition avec 6 parties d'anhydride acétique et 3 parties de pyridine, l'iso-trihexosane donne un *mono-acétate*. En versant le mélange dans de l'eau glacée, on obtient un dépôt floconneux. On le lave à l'eau et on le dissout dans de l'alcool absolu bouillant. Par refroidissement se déposent des cristaux réunis en forme de choux-fleurs. Ce corps est insoluble dans l'eau, même bouillante, ainsi que dans l'alcool froid et dans l'éther; il se dissout facilement dans le chloroforme, le benzène et l'acide acétique, et un peu à chaud dans la pyridine. Il fond à 156—160° et se décompose vers 200°. Il n'est pas coloré par l'iode.

0,2100 gr. subst. ont donné 0,3835 gr. CO₂ et 0,1054 gr. H₂O

Calculé pour $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$ C 49,89 H 5,60%
Trouvé „ 49,80 „ 5,62%

Cryoscopie: 0,2770 gr. subst. — 20,51 gr. ac. acétique — abaiss. 0,06°

Poids moléculaire calculé pour $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_3$ 864
trouvé 878

Pouvoir rotatoire dans le chloroforme:

I. $c = 1,486$ $l = 2$ $t = 20^\circ$ $\alpha = + 4,60^\circ$ $[\alpha]_D = + 154,8^\circ$
II. $c = 2,027$ $l = 2$ $t = 20^\circ$ $\alpha = + 6,28^\circ$ $[\alpha]_D = + 154,9^\circ$

Saponifié à 0° par la potasse alcoolique ou par le méthylate de sodium, cet acétate régénère l'iso-trihexosane. Point de fusion 260—262°, mélange avec l'iso-trihexosane 260—262°. Coloration violette par l'iode.

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

$c = 1,777$ $l = 2$ $t = 20^\circ$ $\alpha = + 5,90^\circ$ $[\alpha]_D = + 166,1^\circ$

Nous mettons en regard, dans le tableau suivant, les propriétés et les réactions caractéristiques de la trihexosane et de l'iso-trihexosane :

	Trihexosane	Iso-trihexosane
Point de décomposition . . .	231 – 233°	260 – 262°
Pouvoir rotatoire	158 – 162°	166,5°
Saveur	fade	fade
Coloration par l'iode	nulle	violette
Action de l'acide chlorhydrique concentré	trihexose	iso-trihexose
Chauffage avec la glycérine	dihexosane	dextrinosane
Action de la diastase	maltose	dextrinose
Action de l'émulsine	dihexosane	nulle
Acétate, point de fusion . . .	153 – 154°	156 – 160°
Acétate, pouvoir rotatoire . .	126°	154,8°

*Action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'iso-trihexosane.
L'iso-trihexose.*

On dissout, à froid, 10 gr. d'iso-trihexosane dans 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis on éloigne l'excès d'acide en plaçant la solution dans le vide en présence de potasse solide. Après 24 heures environ, on trouve un résidu solide, coloré en jaune pâle. On le traite plusieurs fois par l'alcool absolu. La poudre qui en résulte, et qui est tout à fait blanche, est dissoute dans peu d'eau et agitée pendant 4 heures avec un excès de carbonate d'argent. On filtre, on décolore la solution par le charbon animal et on l'évapore dans le vide. Le résidu, qui est d'abord sirupeux, devient solide par trituration avec de l'alcool absolu. On le lave à l'éther et on le sèche dans le vide sur du chlorure de calcium. Il se présente sous le microscope comme formé de petits cristaux aciculaires attachés les uns aux autres.

L'étude de ce corps montre qu'il constitue un nouveau trisaccharide. Nous lui donnons le nom d'*iso-trihexose*.

0,2204 gr. subst. ont donné 0,3451 gr. CO₂ et 0,1278 gr. H₂O

Calculé pour C₁₈H₃₂O₁₆ C 42,83 H 6,40%

Trouvé „ 42,70 „ 6,48%

Cryoscopie: 0,1900 gr. subst. – 21,75 gr. eau – abaiss. 0,03°

Poids moléculaire calculé pour C₁₈H₃₂O₁₆ 504

trouvé 543

L'iso-trihexose se décompose à 155–160°, sans fondre. Il est hygroscopique, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, et doué d'une saveur sucrée. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling et n'est pas coloré par l'iode.

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

$c = 1,90 \quad l = 1 \quad t = 22^\circ \quad \alpha = +1,94^\circ \quad [a]_D = +102,1^\circ$

L'osazone de l'iso-trihexose est très soluble dans l'eau. Il faut, pour le préparer, se servir d'une solution très concentrée du sucre. Il se dépose par refroidissement en petites étoiles formées chacune de trois aiguilles. Point de fusion 169—171°, point de décomposition 180°.

Ces propriétés montrent que l'iso-trihexose est différent du β -glucosido-maltose de *Ling*, de l'amylotriose de *Pringsheim*, ainsi que du trisaccharide que ce dernier a obtenu par l'action de la biolase sur l'amidon.

Action de l'acide oxalique sur l'iso-trihexosane. Le dextrinose.

On a vu que l'iso-trihexosane est convertie en glucose par les acides minéraux étendus. Nous avons trouvé que l'acide oxalique, en provoquant une hydrolyse moins complète, donne naissance à un mélange de glucose et d'un disaccharide.

Nous avons dissous 20 gr. d'iso-trihexosane dans 70 cm³ d'eau, ajouté 1 gr. d'acide oxalique, et chauffé une demi-heure à l'ébullition, puis neutralisé l'acide par le carbonate de calcium et filtré. Une prise de la solution s'est montrée réduire fortement la liqueur de Fehling. Traitée par la phénylhydrazine elle nous a donné deux osazones, l'une insoluble dans l'eau chaude et qui s'est trouvée être la glucosazone (point de fusion 205°, mélange avec la glucosazone 206°), l'autre soluble et se déposant par le refroidissement en aiguilles fusibles, après recristallisation dans l'eau, à 167°.

Pour séparer les sucres correspondant à ces osazones, nous avons évaporé le reste de la solution jusqu'à consistance de sirop et ajouté 150 cm³ d'alcool absolu. Il se forme un précipité; on le dissout dans peu d'eau froide et on le reprécipite par addition de 100 cm³ d'alcool à 95%. Le glucose reste ainsi en grande partie dissous, tandis que le dissaccharide se dépose. On répète cette opération jusqu'à ce que le précipité, traité par la phénylhydrazine, ne donne plus de glucosazone. On lave alors le disaccharide à l'alcool absolu, puis à l'éther, et on le sèche dans le vide sur du chlorure de calcium. Rendement 20% de la trihexosane mise en œuvre.

Ce disaccharide, que nous avons obtenu aussi par l'action de la diastase du malt à 40° sur l'iso-trihexosane, est identique à l'iso-maltose de *Lintner* et *Düll*.

Ici nous devons ouvrir une courte parenthèse: On sait qu'en traitant le glucose par l'acide chlorhydrique concentré, *Emil Fischer*¹⁾ a obtenu, il y a une quarantaine d'années, un disaccharide qui lui a semblé avoir quelque rapport avec le maltose, et qu'il appela *iso-maltose*. Depuis lors, le même nom a été appliqué à un autre sucre, retiré de l'amidon par divers procédés, mais qui était très certainement

¹⁾ B. 23, 3687 (1890).

différent du disaccharide de *Fischer*. De plus, ce corps était loin de présenter toujours les caractères d'une parfaite pureté; il semblait rester souvent mélangé d'une certaine quantité de maltose ou de dextrines; aussi son individualité chimique resta-t-elle longtemps méconnue. Ce furent d'abord *Lintner* et *Düll*¹⁾, puis *Ling* et *Nangi*²⁾ et *Syniewski*³⁾, qui parvinrent à établir définitivement l'existence de cette seconde iso-maltose, après l'avoir retirée de l'amidon, soit par l'action de la diastase, soit par celle de l'acide oxalique.

Il n'en subsistait pas moins que le même nom restait appliqué à deux substances nettement différentes. Pour obvier à cet inconvénient, *Syniewski* proposa de réserver le nom d'iso-maltose au disaccharide de *Fischer*, et de donner au sucre de *Lintner* et *Düll* celui de *dextrinose*. Ainsi que l'ont déjà fait remarquer *A. Georg* et l'un de nous⁴⁾, cette proposition semble parfaitement justifiée, et nous adoptons dès maintenant la nouvelle dénomination.

Préparé, comme il vient d'être dit, par l'action de l'acide oxalique ou de la diastase du malt sur l'iso-trihexosane, le dextrinose se présente sous la forme d'une poudre blanche, assez hygroscopique et douée d'une saveur sucrée. Il n'est pas coloré par l'iode et réduit la liqueur de Fehling. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole et peu soluble à froid dans l'alcool méthylique.

Dissous à chaud dans l'alcool à 80%, le dextrinose se dépose par le refroidissement en petits cristaux qui contiennent 1 mol. d'eau de cristallisation. Cette eau se dégage lorsque l'on chauffe à 65° dans le vide sur du chlorure de calcium. Le résidu est une masse amorphe, vitreuse et extrêmement hygroscopique.

Le dextrinose hydraté fond à 94—96°, le dextrinose anhydre à 67—68°. Tous deux se décomposent vers 200°.

Dosage d'eau: 1 gr., séché dans le vide à 70° pendant 2 h., a perdu 0,0518 gr., soit 5,18%

Calculé pour 1 mol. H₂O 5,00%

Analyse du dextrinose hydraté:

0,2021 gr. subst. ont donné 0,2951 gr. CO₂ et 0,1227 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O C 39,98 H 6,72%

Trouvé „ 39,82 „ 6,79%

Cryoscopie: 1,328 gr. subst. — 20,274 gr. eau — abaiss. 0,36°

Poids moléculaire calculé 360

trouvé 338

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

$c = 1,328$ $l = 2$ $t = 22^{\circ}$ $\alpha = + 3,76^{\circ}$ $[\alpha]_{D} = + 141,6^{\circ}$

¹⁾ B. 26, 2533 (1893).

²⁾ Soc. 123, 2666 (1923); 127, 629 (1925).

³⁾ A. 324, 212 (1902).

⁴⁾ Helv. 9, 612 (1926).

L'osazone du dextrinose, cristallisée deux fois dans l'eau chaude, forme de fines aiguilles d'un jaune pur, réunies en boules, et fusibles à 167°.

Le tableau suivant reproduit les principales propriétés de notre dextrinose, comparées à celles qu'indique *Syniewski* (l. c.).

	Nos observations	<i>Syniewski</i>
Formule	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Etat	cristallisé	cristallisé
Hygroscopicité.	forte	forte
Saveur	sucrée	très sucrée
Point de fusion	94—96°	82—85°
Pouvoir rotatoire	141,6°	141,4°
Produit de l'acétylation . .	octacétate de maltose	octacétate de maltose
Point de fusion de l'osazone	167°	152—153°

On voit d'après ce tableau que nos observations diffèrent de celles de *Syniewski* principalement sur deux points: la présence de l'eau de cristallisation et le point de fusion de l'osazone. Nous devons faire à ce sujet les remarques suivantes:

1. *Syniewski* dit qu'avant de procéder à l'analyse élémentaire de son dextrinose il l'a séché pendant 2 semaines dans le vide sur l'anhydride phosphorique. Or, nous avons trouvé que notre dextrinose perd son eau de cristallisation lorsqu'on le sèche dans le vide à 70° pendant 2 heures. Il est donc infiniment probable que l'analyse de *Syniewski* a été effectuée sur un échantillon de dextrinose complètement déshydraté.

2. Le point de fusion de l'osazone du dextrinose est indiqué par tous les auteurs comme étant situé entre 150 et 153°. Or, jusqu'à présent, le dextrinose n'a été obtenu qu'à partir de l'amidon, et cela dans des conditions où il est toujours accompagné de maltose. La séparation des deux sucres est malaisée; il est donc fort possible que l'osazone du dextrinose ait toujours été souillée d'une trace de celle du maltose, ce qui en abaissait le point de fusion. En préparant notre dextrinose en partant de l'iso-trihexosane, nous étions placés de manière à exclure toute possibilité de formation du maltose; nous avons donc plus de facilité à obtenir une osazone très pure. Pour nous assurer, du reste, que telle est bien la cause de la divergence en question, nous avons fait un mélange de 5 parties de notre dextrinose et de 1 partie de maltose, et nous en avons préparé l'osazone; nous lui avons trouvé un point de fusion de 154°.

Nous estimons donc que notre dextrinose est identique à celui de *Syniewski*.

Acétylation du dextrinose. — Lorsque l'on traite le dextrinose par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, et qu'on verse le produit dans l'eau glacée, on obtient un précipité visqueux qui se solidifie bientôt. Recristallisé dans l'alcool absolu, il se montre identique à l'*octacétate de maltose*. Point de fusion 157°, de l'octacétyl-maltose 158°, de leur mélange 158°. On n'isole aucun autre produit. Il y a sans doute, sous l'influence de l'anhydride acétique, passage de la forme furanique du dextrinose à la forme pyranique du maltose.

Dépolymérisation de l'iso-trihexosane. La dextrinosane.

Nous avons dit que, pour préparer l'iso-trihexosane, nous avons chauffé l'amidon avec 3 parties de glycérine pendant 3 heures à 220°. Mais la dépolymérisation est susceptible d'être poussée plus loin. En effet, l'iso-trihexosane subit elle-même une nouvelle transformation si on la chauffe avec la glycérine à une température un peu plus élevée (240°). Le mélange brunit seulement beaucoup plus fortement; toutefois, par précipitation au moyen de l'alcool, lavages répétés à l'alcool, puis à l'éther, redissolution dans l'eau, décoloration par le charbon animal et reprécipitation par l'alcool, nous avons pu en retirer une poudre blanche, qui nous a donné à l'analyse et à l'examen cryoscopique des chiffres correspondant à la formule d'une dihexosane, $(C_6H_{10}O_5)_2$. Comme son hydratation nous a fourni, ainsi qu'on le verra plus loin, le dextrinose, nous la regardons comme son anhydride et nous la désignons dès maintenant sous le nom de *dextrinosane*.

A côté de la dextrinosane, il doit, dans la réaction ci-dessus, se former de la glucosane. Mais nous n'avons pu la retrouver. Il est probable qu'elle n'a pas résisté à la haute température de 240°, et cela semble corroboré par le fort brunissement de la solution.

Nous avons trouvé plus tard que l'on peut obtenir la dextrinosane directement à partir de l'amidon; mais il faut alors chauffer beaucoup plus longtemps. Nous avons procédé comme suit:

100 gr. d'amidon et 300 gr. de glycérine sont chauffés au bain d'huile à 220°. Une prise donne bientôt avec l'iode la coloration violette, mais cette teinte passe peu à peu au rouge brun caractéristique de la dextrinosane. Cependant, il faut chauffer 12 heures pour que cette dernière couleur ait atteint son maximum d'intensité. En même temps, la masse est devenue presque noire. On la traite alors par l'alcool absolu, qui précipite des flocons gris jaunâtre; on les dissout dans l'eau, on décolore la solution par le charbon animal et on la concentre au bain-marie jusqu'à consistance de sirop. En triturant celui-ci à plusieurs reprises avec de l'alcool absolu, on finit par obtenir une poudre blanche, que l'on lave à l'éther et sèche à 65° dans le vide. Rendement 37 gr.

Enfin nous avons trouvé un moyen d'accélérer beaucoup l'opération de la dépolymérisation; c'est d'ajouter au mélange amidon-

glycérine une petite quantité d'acide oxalique. On chauffe le mélange à 210° jusqu'à ce qu'une prise donne avec l'iode la coloration violette. On laisse alors refroidir et on ajoute, en une fois, une solution de 5 gr. d'acide oxalique dans 50 cm³ d'eau; puis on rechauffe lentement. Lorsque la température a atteint 200°, il se produit une vive effervescence. On arrête alors l'opération, on laisse de nouveau refroidir et on ajoute 1 litre d'alcool. On dissout le précipité dans l'eau, on neutralise la solution par le carbonate de calcium, et on isole la dextrinosane comme dans les préparations précédentes. Rendement 22 gr.

Nous ne pouvons guère donner l'explication de cette action adjuvante de l'acide oxalique. Nous sommes portés à croire qu'elle est analogue à celle de l'acide phosphorique, que *Pringsheim*¹⁾ a utilisé dans la même intention et avec le même résultat. Il est à remarquer, en effet, qu'il a obtenu la trihexosane en chauffant l'amylopectine avec la glycérine seule, et la dihexosane en soumettant l'amylose au même traitement, mais après addition d'acide phosphorique.

Préparée suivant l'un ou l'autre des trois procédés que nous venons de décrire, la dextrinosane est toujours identique à elle-même. Pour la purifier entièrement, nous avons trouvé que le meilleur moyen était de passer par son acétate. Nous avons chauffé 50 gr. de dextrinosane avec 300 gr. d'anhydride acétique, 50 gr. d'acétate de sodium fondu et 100 gr. de pyridine, jusqu'à ce que tout soit dissous, soit pendant environ 3 heures. En versant alors la solution dans l'eau glacée, on obtient un précipité visqueux. On le lave plusieurs fois à l'eau froide, puis on le dissout dans l'alcool absolu bouillant. Par refroidissement se déposent de petits cristaux brillants. On les purifie par une nouvelle cristallisation, puis on les saponifie selon la méthode de *Zemplén*.

La *dextrinosane*, (C₆H₁₀O₅)₂, est une substance amorphe, blanche, insipide, assez hygroscopique, très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. Elle fond à 185—186° en se décomposant. Sa solution aqueuse, même très diluée, est colorée par l'iode en rouge brun.

0,2077 gr subst. ont donné 0,3373 gr. CO₂ et 0,1164 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₂₀O₁₀ C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,29 „ 6,27%

Cryoscopie: I. 0,2881 gr. subst. — 20,6 gr. eau — abaiss. 0,08°

II. 0,3188 gr. subst. — 19,27 gr. eau — abaiss. 0,09°

III. 0,3196 gr. subst. — 17,7 gr. eau — abaiss. 0,11°

Poids moléculaire calculé pour C₁₂H₂₀O₁₀ 324

trouvé: I. 325 — II. 341 — III. 305

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

I. c = 2,13	l = 1	t = 20°	a = + 3,20°	[α] _D = + 150,3°
II. c = 1,955	l = 2	t = 20°	a = + 5,9°	[α] _D = + 150,9°
III. c = 4,995	l = 1	t = 20°	a = + 7,53°	[α] _D = + 150,8°
c = 2,00	l = 2	t = 20°	a = + 6,04°	[α] _D = + 151,0°

¹⁾ B. 57, 887 (1924).

- (I. Dextrinosane préparée par l'iso-trihexosane et la glycérine;
- II. Dextrinosane préparée par l'amidon et la glycérine;
- III. Dextrinosane préparée par l'amidon, la glycérine et l'acide oxalique.)

La dextrinosane ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition. Elle décolore lentement à froid la solution neutre de permanganate. Elle n'est pas hydratée par ébullition avec l'eau. L'acide chlorhydrique dilué la convertit en glucose (point de fusion de l'osazone 203°, de la glucosazone 205°, de leur mélange 205°).

L'anhydride acétique, ainsi qu'il a été dit plus haut, convertit la dihexosane en un *hexacétate*. Celui-ci cristallise dans l'alcool en prismes courts, fusibles à 140—143°. Il est insoluble dans l'eau, même chaude, peu soluble dans l'alcool froid et dans le benzène, très peu dans l'éther et facilement dans le chloroforme. Il n'est pas coloré par l'iode et ne réduit ni la solution de Fehling, ni le permanganate. On a vu que sa saponification régénère la dextrinosane.

0,1818 gr. subst. ont donné 0,3313 gr. CO₂ et 0,0928 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₁₄O₁₀(COCH₃)₆ C 49,98 H 5,60%

Trouvé „ 49,70 „ 5,71%

Cryoscopie: 0,1032 gr. subst. — 12,55 gr. benzène — abaiss. 0,075°

Poids moléculaire calculé pour C₂₄H₃₂O₁₆ 576

trouvé 559

Pouvoir rotatoire dans le chloroforme:

I. $c = 1,785$ $l = 1$ $t = 21^\circ$ $a = + 2,60^\circ$ $[\alpha]_D = + 145,6^\circ$

II. $c = 1,990$ $l = 2$ $t = 21^\circ$ $a = + 5,79^\circ$ $[\alpha]_D = + 145,5^\circ$

Hydratation de la dextrinosane. — 5 gr. de dextrinosane sont dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et la solution abandonnée à elle-même pendant 48 heures à la température du laboratoire; puis on éloigne l'excès de l'acide par le vide en présence de potasse, on dissout le résidu dans l'eau et on agite cette solution avec du carbonate d'argent. On filtre, décolore par le charbon animal et concentre jusqu'à consistance de sirop. En triturant celui-ci avec de l'alcool à 95%, on obtient une poudre cristalline. Purifiée par cristallisation dans l'alcool à 80%, celle-ci se montre identique en tous points au dextrinose. Elle fond à 94—96° et se décompose vers 200°; le mélange avec le dextrinose n'abaisse pas le point de fusion. Elle n'est pas colorée par l'iode et réduit la liqueur de Fehling. Son osazone fond à 166—167°, et le mélange de cette osazone avec celle du dextrinose à 167°

0,2027 gr. subst. ont donné 0,2962 gr. CO₂ et 0,1233 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O C 39,98 H 6,72%

Trouvé „ 39,85 „ 6,80%

Cryoscopie: 0,2990 gr. subst. — 18,05 gr. eau — abaiss. 0,085°

Poids moléculaire calculé pour C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O 350

trouvé 361

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

$c = 2,770$ $l = 2$ $t = 20^\circ$ $a = + 7,83^\circ$ $[\alpha]_D = + 141,4^\circ$

Nous avons essayé d'opérer la réaction inverse, c'est-à-dire la transformation de la dextrinose en dextrinosane par l'action de la chaleur. Nous avons chauffé 5 gr. de dextrinose à 175° sous une pression de 12 mm. pendant 1 heure. Le produit est une masse amorphe, très hygroscopique, de saveur fade, fondant entre 130 et 140°. Son analyse nous a donné les chiffres suivants:

0,1900 gr. subst. ont donné	0,3093 gr. CO ₂	et	0,1054 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	C 44,42	H 6,22%	
Trouvé	„ 44,40	„ 6,21%	

Cryoscopie: 0,3142 gr. subst. — 18,43 gr. eau — abaiss. 0,10°

Poids moléculaire calculé pour C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	324
trouvé	318

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

$$c = 1,9972 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad a = + 2,82^\circ \quad [\alpha]_D = + 149,2^\circ$$

Ces chiffres correspondent bien à un anhydride du dextrinose, mais qui n'est pas le même que la dextrinosane obtenue par dépolymérisation de l'amidon. Ses propriétés sont en effet très différentes. Le nouvel anhydride n'est pas coloré par l'iode. Il réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition et le permanganate à froid. Il régénère le dextrinose par simple ébullition avec l'eau. Le pouvoir rotatoire de la solution bouillie est celui du dextrinose:

$$c = 0,9986 \quad l = 2 \quad t = 21^\circ \quad a = + 2,82^\circ \quad [\alpha]_D = + 141,2^\circ$$

Cette dernière propriété nous semble démontrer la présence d'un noyau d'oxyde d'éthylène dans la molécule de cet anhydride, noyau qui n'existe par conséquent pas dans celle de la dextrinosane.

Nous avons constaté que ni cet anhydride ni la dextrinosane ne se laissent polymériser par chauffage dans le vide avec du chlorure de zinc.

Polymérisation spontanée de l'iso-trihexosane.

Si l'on abandonne à elle-même, à la température ordinaire, une solution aqueuse très concentrée d'iso-trihexosane, on voit, au bout d'une douzaine d'heures, qu'il s'y est formé un précipité pulvérulent blanc. Après avoir séparé ce précipité par filtration et l'avoir lavé à l'alcool absolu et à l'éther, puis séché dans le vide, on constate que son poids approche de la moitié de celui de l'iso-trihexosane mise en œuvre. Si ensuite on concentre le liquide filtré, qu'on le précipite par l'alcool et qu'on renouvelle l'expérience avec le précipité obtenu, on obtient le même résultat, de sorte qu'après trois ou quatre opérations on arrive à transformer la presque totalité de l'iso-trihexosane primitive.

Ce phénomène, qui rappelle celui que *Pringsheim* et *Braun*¹⁾ ont observé avec la lichosane, a lieu aussi bien dans l'obscurité qu'à la lumière diffuse; il n'est point accéléré par la lumière directe du soleil.

¹⁾ A. 450. 442 (1928).

Il a lieu à la température de 0°, mais plus lentement. Si la solution de l'iso-trihexosane est maintenue à 50—60°, il ne s'y forme pas de précipité, mais celui-ci apparaît au bout de quelques heures lorsque la solution s'est refroidie. Les solutions diluées restent parfaitement claires pendant plusieurs semaines. Il en est de même des solutions concentrées après addition de certains électrolytes (sel marin, chlorure de zinc, sels de potassium).

Le composé ainsi obtenu étant, comme on le verra, un polymère de l'iso-trihexosane, mais dont le poids moléculaire reste encore inconnu, nous l'appelons, faute d'un nom meilleur, *iso-polyhexosane*. Il forme une poudre blanche, insipide et parfaitement stable à l'air. Incorporée dans du baume de Canada ou dans de la glycérine, et examinée en lumière parallèle entre les nicols croisés d'un microscope polarisant, cette poudre se montre formée de petits grains, sphériques ou légèrement ovoïdes, qui portent tous, ainsi que les grains d'amidon, une croix noire, indice, sinon d'une structure cristalline, du moins d'une biréfringence.

Ces grains sont insolubles dans l'eau froide. L'addition d'iode les colore superficiellement en violet. Une goutte de soude les fait entrer immédiatement en solution, ainsi que cela a lieu pour l'amidon.

L'iso-polyhexosane ne présente pas de point de fusion précis; chauffée dans un tube capillaire, elle suinte dès 235° et se décompose à 245°. Séchée pendant 3 heures à 100° sur du chlorure de calcium, elle nous a donné à l'analyse les chiffres suivants:

0,2223 gr. subst. ont donné	0,3611 gr. CO ₂	et	0,1265 gr. H ₂ O
Calculé pour (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	C 44,42	H	6,22%
Trouvé	„ 44,30	„	6,37%

Chauffée avec l'acide chlorhydrique dilué, l'iso-polyhexosane est intégralement transformée en glucose. Point de fusion de l'osazone 204°, de la glucosazone 206°, de leur mélange 206°. Il ne se forme aucune autre osazone.

L'iso-polyhexosane est insoluble dans tous les dissolvants sauf la pyridine, qui la dissout un peu. Tout à fait insoluble dans l'eau froide, elle se dissout dans 8 parties d'eau bouillante, mais ne se dépose pas par le refroidissement. Cette solution présente du reste des propriétés nouvelles. Elle dialyse rapidement au travers d'une membrane de collodion. Elle est colorée en violet par l'iode; elle ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni le permanganate. Elle donne à la cryoscopie et à l'examen polarimétrique les chiffres suivants:

<i>Cryoscopie</i> : 0,160 gr. subst. — 40,0 gr. eau — abaiss.	0,015°.
Poids moléculaire calculé pour (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃	486
trouvé	496

Pouvoir rotatoire: $c = 1,442$ $l = 2$ $t = 24^{\circ}$ $\alpha = + 4,81^{\circ}$ $[\alpha]_{D} = + 166,7^{\circ}$

Ce sont là le poids moléculaire, le pouvoir rotatoire et les autres propriétés de l'iso-trihexosane. Il en ressort que l'iso-polyhexosane est dépolymérisée par l'eau chaude.

Acétylation de l'iso-polyhexosane. — Nous avons chauffé 5 gr. de ce corps avec 5 cm³ de pyridine et 35 cm³ d'anhydride acétique, jusqu'à ce que tout soit entré en solution. En coulant le produit dans l'eau glacée, nous avons obtenu une poudre blanche qui, lavée à l'eau, à l'alcool absolu et à l'éther, et séchée dans le vide sur du chlorure de calcium, s'est montré stable à l'air, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, assez soluble dans le chloroforme et dans l'acide acétique, et un peu soluble dans le benzène (dans environ 70 parties). Cet acétate n'est pas coloré par l'iode et ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition.

0,1803 gr. subst. ont donné 0,3297 gr. CO₂ et 0,0901 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₁₆O₈ C 49,98 H 5,60%

Trouvé „ 49,87 „ 5,60%

Pouvoir rotatoire dans le chloroforme:

$c = 0,882$ $l = 2$ $t = 20^{\circ}$ $a = + 3,13^{\circ}$ $[\alpha]_D = + 177,4^{\circ}$

La *cryoscopie* dans l'acide acétique nous a donné des chiffres très différents suivant la concentration. En revanche, dans le benzène, nous avons obtenu des valeurs plus constantes:

I. 0,3260 gr. subst. — 25,0 gr. benzène — abaiss. 0,02°

II. 0,1911 gr. subst. — 19,0 gr. benzène — abaiss. 0,015°

Poids moléculaire calculé pour (C ₁₂ H ₁₆ O ₈) ₁₂	3456
trouvé	3325, 3411

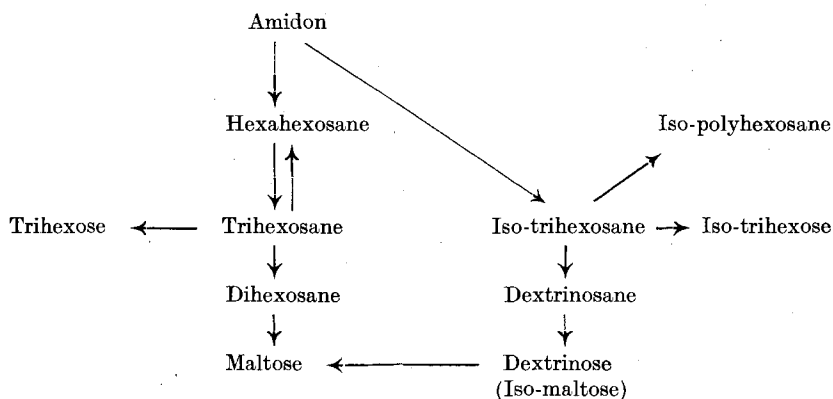
D'après ces déterminations cryoscopiques, qui ne doivent évidemment être acceptées qu'avec une certaine réserve, le corps examiné serait le dérivé peracétylé d'une dodécahexosane, (C₆H₁₀O₅)₁₂. Est-ce à dire que cette dernière formule soit celle de l'iso-polyhexosane? On ne saurait l'affirmer, car l'action de l'anhydride acétique pourrait fort bien avoir produit une dépolymérisation partielle.

Ajoutons encore que la saponification de notre acétate par la potasse en solution alcoolique concentrée, nous a fourni un mélange d'iso-polyhexosane et d'iso-trihexosane, facilement séparables par l'eau froide.

Nous croyons bien faire en terminant cet article par l'adjonction du schéma suivant, qui permettra de mieux saisir les rapports qui existent entre les corps qui ont été obtenus jusqu'ici dans la dépolymérisation de l'amidon par le procédé à la glycérine.

Nous nous abstenons, pour le moment, de proposer des formules de constitution pour tous ces corps, ainsi que d'émettre des hypothèses sur le mécanisme de leurs polymérisations et dépolymérisations. Nous estimons que des considérations de ce genre ne pourront avoir toute leur utilité qu'à la suite d'observations plus nombreuses encore.

Nous poursuivons l'étude de l'iso-polyhexosane.



Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur une méthode d'analyse qualitative rapide.

I. De quelques réactions spécifiques et spéciales des cations et anions les plus usuels

par Grégoire Gutzeit.

(12. IV. 29.)

Avant-Propos.

Le présent travail, outre qu'il apporte au chimiste une méthode précise permettant de réduire notablement le temps exigé pour une analyse qualitative, comble une lacune sensible de la plupart des traités didactiques¹⁾, en exposant quelques réactions (généralement colorées) spécifiques ou spéciales des cations et anions les plus usuels, soit: argent, plomb, mercure, bismuth, cuivre, cadmium, arsenic, antimoine, étain, fer, chrome, manganèse, nickel, cobalt, zinc, aluminium, baryum, strontium, calcium, magnésium, potassium, sodium, ammonium, — fluor, chlore, brome, iode, sulfhydrique, thiosulfurique, sulfureux, sulfurique, nitreux, nitrique, phosphorique, borique, silicique, carbonique, cyanhydrique, ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique, sulfocyanhydrique, oxalique (tartrique).

Depuis peu d'années, un mouvement s'est manifesté, qui tend à introduire dans l'analyse qualitative et quantitative, des réactifs spéci-

¹⁾ Traités généraux. *L. Duparc et A. Monnier, Traité de chimie analytique qualitative. Treadwell et M. Boll, Analyse qualitative. Fresenius, Analyse chimique. E. Barral, Précis d'analyse chimique qualitative, 1923. D. A. Rüdigsule, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen.*

fiques empruntés à la chimie organique. De telles réactions sont fort précieuses lorsqu'elles ont été sérieusement étudiées. Malheureusement, tel n'est pas toujours le cas. Aussi voit-on de nombreux auteurs présenter comme spécifiques des réactions qui ne peuvent nullement prétendre à ce titre, ou omettre d'indiquer les conditions dans lesquelles doit être faite telle recherche envisagée, annulant ainsi la valeur de leur travail.

Je me suis efforcé de proposer ici quelques réactions intéressantes, soit spécifiques, soit spéciales et telles qu'une technique particulière puisse les rendre propres à ne déceler qu'un seul parmi les cations et anions considérés. En outre, je me suis laissé guider par leur utilisation possible dans la méthode d'analyse rapide (à la touche) qui sera exposée dans la seconde partie de ce travail, mentionnant dans ce but certaines réactions classiques. Toutes ces réactions ont été soigneusement étudiées et vérifiées pendant trois semestres par des étudiants travaillant sous ma direction, auxquels j'exprime ici mes remerciements.

Cette étude sera complétée ultérieurement par un examen des réactions d'éléments plus rares.

Réactions des cations.

Argent.

1. *Le chromate neutre de potassium* donne un précipité rouge pourpre foncé, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque, presque insoluble dans l'acide acétique.

Rem.: Seul chromate rouge.

2. *L'arséniate de sodium* produit un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque.

Rem.: Seul arséniate rouge.

3. *Le dithiocarbamate d'ammonium* donne, en solution neutre ou alcaline, un précipité noir, tandis que la liqueur est colorée en rouge. Cette coloration disparaît par l'acide acétique.

Rem.: Dans les mêmes conditions, le cuivre, l'étain, l'antimoine, le cobalt, le manganèse, l'aluminium, le zinc et le fer donnent des précipités ou des colorations. Toutefois, l'argent seul provoque la formation d'un précipité foncé, insoluble dans l'acide acétique.

Réactif: On agite fortement du sulfure de carbone avec de l'ammoniaque concentrée. On décante la couche de liquide supérieure, légèrement jaune, qui est le réactif considéré.

4. *L'acide dioxynaphtaline-disulfonique (acide chromotropique)*¹⁾ donne un précipité noir.

Rem.: Le fer produit une coloration vert intense. Mais celle-ci disparaît en milieu acide et par action du chlorure stanneux. Le mercure donne une coloration jaune couverte par celle de l'argent.

¹⁾ N. A. Tananaeff et G. A. Pantchenko, Z. anorg. Ch. **150**, 163 (1926).

Plomb.

1. *Le thioacétate d'ammonium* donne à froid, en solution chlorhydrique, un précipité rouge de sulfochlorure, se transformant à chaud en sulfure noir.

Rem.: Plusieurs corps précipités par l'hydrogène sulfuré en milieu acide produisent, avec ce réactif, des sulfures diversement colorés. Le plomb seul forme un sulfochlorure rouge.

2. *Le tétraméthyl-p-diamido-p-diphénylméthane*¹⁾ en solution acétique donne avec le bioxyde PbO_2 une coloration bleu intense.

Rem.: Ce réactif est caractéristique de tous les peroxydes. La réaction aura donc lieu avec le bioxyde de manganèse, l'eau oxygénée, etc.

3. *La benzidine* en solution acétique donne, avec le bioxyde PbO_2 en voie de formation, une coloration bleue.

Rem.: La benzidine étant un réactif des processus d'auto-oxydation, cette réaction a lieu avec les oxydes de bismuth, de manganèse, etc., en voie de formation.

4. *La diphénylthiocarbazone*²⁾ en solution très diluée dans le sulfure de carbone, donne une coloration rouge fraise, stable en présence de cyanure de potassium, détruite par le nitrate de cobalt.

Rem.: Le zinc, le manganèse, le cuivre, le mercure, le cadmium et le cobalt donnent également des colorations avec ce réactif. Toutefois, dans les conditions indiquées, celles-ci ne peuvent pas gêner. Une coloration rouge, stable en présence du nitrate de cobalt, indique le cadmium.

*Réactif*³⁾: Dissoudre de la phénylhydrazine dans l'éther 1 : 4 et ajouter du sulfure de carbone. On obtient $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$. On sèche le produit et le chauffe au bain d'huile à 100—110°, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait été remplacée par celle de l'ammoniaque. On extrait la masse verdâtre par l'alcool pour enlever les impuretés. On obtient la diphénylsulfocarbazide $(C_6H_5-N_2H_2)_2CS$. Ce produit, finement pulvérisé, est bouilli quinze minutes avec une solution alcoolique 2-n. de potasse caustique. On filtre. La liqueur rouge foncé est additionnée d'acide sulfurique dilué, qui précipite la diphénylthiocarbazone en flocons bleu noir. Répéter l'opération pour purifier.

5. *Le chlorure d'étain en présence d'iodure de potassium*⁴⁾ donne un précipité orange disparaissant par le sulfocyanure de potassium.

Rem.: Le bismuth donne la même réaction, mais le sulfocyanure n'annule pas la coloration. Réaction seulement applicable, lorsque la concentration de la solution de plomb est assez forte.

Mercure.

1. *La diphénylcarbazide*⁵⁾ en solution alcoolique à 1% donne, en milieu faiblement acide (jusqu'à p_H 3,8), une coloration bleu pensée

¹⁾ Trillat, C. r. **136** 1205 (1903).

²⁾ H. Fischer, Wissenssch. Veröff. aus d. Siemens-Konzern **4**, 158 (1925).

³⁾ E. Fischer, A. **212**, 316 (1882).

⁴⁾ N. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **140**, 320 (1925).

⁵⁾ P. Cazeneuve, C. r. **131**, 346 (1900).

intense, soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. La solubilité dans le benzène dépend du degré de l'oxydation initial du mercure.

Coloration obtenue avec Hg_2^{++} — soluble dans le benzène.

Coloration obtenue avec Hg^{++} — insoluble dans le benzène.

Les chlorures diminuent l'intensité de la réaction.

Rem.: La diphenylcarbazine réagit avec le cuivre, le cadmium, l'argent, le plomb, le nickel, le cobalt, le manganèse, le magnésium. Toutefois, dans les conditions données, la coloration développée par le mercure couvre les autres réactions moins nettes. Seuls un excès de cuivre (violet), de fer ferrique (rose) et de chromate (violet) peuvent gêner.

2. *La teinture de noix de galle* donne un précipité rouge orangé, en solution faiblement nitrique.

3. *Le chlorure d'étain*¹⁾, en présence d'aniline, réduit les sels de mercure en mercure métallique.

Rem.: L'argent est également réduit.

4. *Le purpurate de zinc* donne, avec les sels mercuriques, un précipité couleur fleur de pêcher très vive.

Réactif: Dans un flacon d'Erlenmeyer de 100 cm³, mettre 2 gr. d'acide urique pulvérisé et 2 cm³ d'acide nitrique concentré. Lorsque la réaction est terminée, dissoudre le résidu et compléter la transformation en alloxane en ajoutant 2 cm³ d'eau distillée. Chauffer légèrement jusqu'à clarification complète, et étendre à 100 cm³ avec de l'eau (réactif alloxanique de Denigès). Chauffer ce réactif avec un peu de grenaille de zinc, ce qui donne une coloration rouge orangé (purpurate de zinc).

5. *Le réactif au sulfocyanure de cobalt et de potassium* $K_2[Co(CNS)_4]$ ²⁾ donne, avec les sels mercuriques, et en présence d'acide nitrique concentré, un précipité bleu.

Rem.: Le bismuth colore ce précipité en violet. Le cuivre et le plomb gênent la réaction.

Réactif: Dissoudre 10 gr. de nitrate de cobalt et 10 gr. de sulfocyanure de potassium dans 30 cm³ d'eau chaude. Ajouter 2 cm³ de réactif et 2 cm³ d'acide nitrique concentré à 5 cm³ de la solution mercurique.

6. *Le couple cuivre-argent* provoque un dépôt de mercure métallique sur la lame de cuivre.

Bismuth.

1. *Le réactif iodo-cinchonique*³⁾ donne un précipité jaune orangé. Les acides sulfurique et chlorhydrique libres en excès gênent la réaction.

Rem.: Le mercure, le plomb, le cuivre donnent également des réactions. Seul, un excès de cuivre peut gêner.

Réactif: 1 gr. de cinchonine est dissous à chaud dans 100 cm³ d'eau acidulée d'un peu d'acide nitrique. Après refroidissement, ajouter 2 gr. d'iodure de potassium.

¹⁾ N. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **140**, 320 (1925).

²⁾ Orloff, Ж **37**, 1269 (1905).

³⁾ F. Léger, Z. anal. Ch. **28**, 347 (1889).

2. *Le réactif iodo-quinine*¹⁾ donne un précipité fauve.

Rem.: Mêmes observations que ci-dessus. Coloration moins vive.

Réactif: 1 gr. de sulfate de quinine et 2 gr. d'iodure de potassium sont dissous dans 100 cm³ d'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique.

3. *Le dithiocarbamate d'ammonium* donne un précipité orange.

Rem.: Réaction applicable en l'absence ou après élimination du cation argent. Voir Ag N^o 3.

4. *Le pyrogallol*²⁾ donne un précipité cristallin jaune, à l'ébullition et en solution faiblement chlorhydrique (0,1-n.) au préalable neutralisée par l'ammoniaque diluée jusqu'à l'apparition d'un trouble.

Rem.: Seul l'antimoine présente une réaction semblable.

5. *Le chlorure stanneux en solution caustique* et en présence d'acide tartrique donne un précipité noir.

*Réactif*³⁾: Pour éviter que le mercure et le plomb ne gênent, il faut préparer le réactif comme suit: Ajouter à 5 cm³ de potasse caustique à 10% 2-3 gouttes d'une solution à 15-20% de chlorure stanneux fraîchement réduit.

6. *Le réactif au tétracétylammonium*⁴⁾ donne un précipité rouge intense soluble dans la benzine.

Rem.: Les sels ferriques gênent la réaction en libérant l'iode. Toutefois, la présence de formiate de soude supprime cet inconvénient.

Réactif: Par litre de solution d'hydrate de tétracétylammonium ajouter 200 gr. de formiate de sodium, 30 gr. d'iodure de potassium, 5 gr. de sulfate de sodium cristallisé et 5 gr. d'acide formique.

Cuivre.

1. *Le réactif bromhydrique* (de Denigès) donne une coloration rouge.

Réactif: Dissoudre 25 gr. de bromure de potassium dans 50 cm³ d'eau exactement, au bain-marie. Laisser refroidir, agiter et ajouter goutte à goutte, en réfrigérant extérieurement, 25 cm³ d'acide sulfurique concentré. Laisser reposer une heure, et filtrer sur l'amiante pour séparer du sulfate de potassium cristallisé. (Si le réactif jaunit au bout d'un certain temps, ajouter une trace de bisulfite de sodium). On peut également utiliser le réactif suivant⁵⁾: Ajouter à 4 cm³ d'acide acétique pur une goutte d'une solution 50% de bromure de potassium. On obtient dans ce cas une coloration verte, virant au rouge violacé.

2. *La formaldoxime* en présence de potasse caustique donne une coloration violette.

Réactif: On mélange des quantités équimoléculaires d'aldéhyde formique à 20% et de chlorhydrate d'hydroxylamine. On ajoute la même quantité de potasse à 15%.

3. *L'acide aminocaproïque normal* donne un précipité gris bleu en solution neutre ou acétique.

Rem.: Le mercure et le zinc sont également précipités. Toutefois, on peut rendre leur présence inoffensive, en ajoutant du chlorure de sodium (Hg) et du paranitrophénol (Zn), puis de l'acétate de sodium.

¹⁾ P. Aubry, J. Pharm. et Chim. **25**, 15 (1922).

²⁾ F. Feigl, Z. anal. Ch. **64**, 41 et **65**, 448 (1924).

³⁾ Vanino, Treubert, B. **31**, 1118 (1898).

⁴⁾ A. Girard et E. Fourneau, C. r. **181**, 610 (1925).

⁵⁾ G. Denigès, C. r. **183**, 289 (1926).

5. *Le réactif à la diphénylcarbazine-sulfocyanure*¹⁾ (de Feigl) donne une coloration violette après traitement à l'ammoniaque.

Réactif: Solution saturée à froid du diphénylcarbazine dans l'alcool à 90%, saturée de sulfocyanure solide et additionnée de quelques cristaux d'iodure de potassium.

6. *La diphénylthiocarbazonne*, en présence de cyanure de potassium et de nitrate de cobalt, donne une coloration rouge fraise.

Rem.: Voir Pb N° 4.

Arsenic.

1. *Le nitrate d'argent* donne, dans les solutions neutres d'arséniates, un précipité rouge brique, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque.

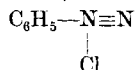
Rem.: Voir Ag N° 2.

2. *La 8-oxyquinoline* produit, avec les arsénites, un précipité jaune, soluble dans l'alcool, et donnant une coloration vert bleu avec le chlorure ferrique.

3. *Une solution de métavanadate réduite*²⁾ est décolorée par les arséniates. Après addition de sulfate de strychnine sulfurique, on obtient une coloration rouge.

Rem.: Les phosphates ne donnent pas cette réaction. Les réducteurs gênent.

4. *Le chlorure de diazobenzène*³⁾



en solution acide donne, avec un arsénite refroidi à -5° , une coloration framboise stable pendant 10 minutes, passant au jaune.

Antimoine.

1. *L'hyposulfite de sodium*, chauffé avec un sel d'antimoine, donne un précipité rouge vermillon.

2. *L'acide phosphomolybdique*¹⁾, à chaud et en présence d'eau, est réduit par le chlorure antimonieux.

3. *Le pyrogallol*⁴⁾ donne un précipité blanc, cristallin, en solution faiblement chlorhydrique 0,1-n.

Rem.: Le bismuth donne la même réaction. Voir Bi N° 4.

4. *La pyrocatechine*⁵⁾ donne, avec le chlorure antimonieux, en solution neutralisée, puis acidulée avec l'acide tartrique, un précipité blanc.

Rem.: L'acide tartrique peut être remplacé par le sel de Seignette. La réaction est strictement spécifique.

¹⁾ F. Feigl, Z. anal. Ch. **73**, 290 (1928).

²⁾ L. Rossi, Quimica e Industria **3**, 173 (1926).

³⁾ Gutmann, Z. anal. Ch. **65**, 246 (1924/25).

⁴⁾ F. Feigl, Z. anal. Ch. **64**, 41 et **65**, 448 (1924).

⁵⁾ F. Feigl, Z. anal. Ch. **65**, 449 (1924/25).

5. *La tétraéthylrhodamine*¹⁾ (Rhodamine B—Kahlbaum) vire, avec le chlorure antimonié (oxydation par le nitrite de sodium solide), du rose au violet.

Rem.: La solution du colorant doit être à $\frac{1}{10\,000}$. Dans les mêmes conditions, les chlorures mercurique, aurique, tellurique, bismuthique, molybdénique, tungstique, réagissent également.

6. *L'indène* donne, avec le chlorure antimonié en solution dans le tétrachlorure de carbone, un précipité rouge bordeaux, soluble dans le chloroforme.

7. *L'anthracène* donne, avec le chlorure antimonié en solution dans le tétrachlorure de carbone, une coloration verte.

Etain.

1. *Le réactif cacothélique*, à chaud, colore les sels stanneux en violet. C'est la réaction dite « de l'améthystine ».

Réactif: Chauffer à l'ébullition, pendant 15 minutes environ, 4 gr. de brucine, 10 cm³ d'acide nitrique concentré, 100 cm³ d'eau. Laisser refroidir, filtrer, laver à l'eau, puis à l'alcool. Sécher dans un exsiccateur à vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi la cacothéline C₂₀H₂₂N₂O₅(NO₂)₂. On dissout 0,25 gr. de cacothéline dans 100 cm³ d'eau. On obtient le réactif, liquide jaune d'or, très stable.

2. *Le réactif sulfo-molybdique* donne, avec les sels stanneux, une coloration bleue.

Rem.: La coloration est due à une réduction de l'acide molybdique. Divers réducteurs donnent la même réaction. (Sb⁺⁺⁺, H₂O₂, etc.)

Réactif: Dissoudre à chaud 10 gr. de molybdate d'ammonium dans 100 cm³ d'eau. Ajouter après refroidissement 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. Conserver en flacon jaune. Si le liquide bleuit, le décolorer par une quantité minimale de permanganate de potassium.

3. *Le réactif au chlorure d'or*²⁾ donne, avec les sels stanneux, un précipité brun ou rouge brun.

Rem.: Les sels ferreux donnent un précipité noir.

Réactif: Solution chlorhydrique (0,1-n.) de chlorure d'or $\frac{1}{100}$, additionnée de 0,5% de glucose.

Fer.

1. *Le ferrocyanure de potassium* donne, avec les sels ferriques, un précipité bleu de Prusse.

Rem.: Le cuivre donne également une réaction colorée. Toutefois, son intensité est bien inférieure à celle provoquée par les sels ferriques.

2. *Le sulfocyanure de potassium* donne, avec les sels ferriques, une coloration rouge sang.

3. *Le tannin* donne, avec les sels ferriques, un précipité noir.

4. *La teinture de noix de galle* donne, avec les sels ferriques, un précipité noir.

Rem.: Voir Hg N^o 2.

¹⁾ E. Eegriue, Z. anal. Ch. **70**, 400 (1927).

²⁾ G. Gutzeit, C. r. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève **45**, 64 (1928).

5. *L'acide protocatéchique* donne, avec les sels ferriques en milieu faiblement acide, une coloration bleu verdâtre.

6. *La 2,4-dinitrorésorcine*¹⁾ donne, avec les sels ferriques, une coloration verte. Les sels ferreux produisent un précipité vert foncé.

7. *Le réactif alloxanique*, en présence d'ammoniaque, donne, avec les sels ferreux, une coloration bleue disparaissant par oxydation.

Rem.: Voir Hg N° 4.

8. *L'acide chromotropique* (acide dioxynaphtaline-disulfonique) donne, avec les sels ferriques, une coloration verte intense.

Rem.: La coloration disparaît par traitement au chlorure stanneux. La réaction n'est possible qu'en absence d'argent. Voir Ag N° 4.

9. *L'acide 1,2,5-sulfosalicylique*²⁾ donne, avec les sels ferriques, une coloration violet foncé, de laquelle l'ammoniaque ne précipite plus l'hydrate.

Rem.: Le titane donne une coloration rouge orangé.

Chrome.

1. Les sels chromiques sont oxydés en chromates jaunes par:

- a) le bioxyde de plomb, en présence de soude caustique. On obtient du chromate de plomb jaune, en solution dans la soude, et précipité par l'acide acétique;
- b) l'hypobromite de sodium, en présence de soude caustique et à chaud;
- c) le permanganate de potassium, à l'ébullition, et en présence de carbonate de sodium;
- d) le permanganate de potassium en solution acide;
- e) le chlorate de potassium en solution chlorhydrique;
- f) l'eau oxygénée en solution alcaline;
- g) le peroxyde de sodium en milieu alcalin;
- h) les perborates en solution alcaline.

2. *Le Jaune alizarine acide G* (Säurealizarinengelb G) vire à l'orange par action d'un chromate neutre.

3. *La diphénylcarbazide solide* donne, avec un chromate en milieu fortement acide (HCl), une coloration violette.

Rem.: Dans ces conditions, le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, etc., ne réagissent pas.

4. *L'orcine*, en solution alcoolique, donne, avec les chromates, une coloration brune.

5. *L'a-naphtylamine* donne, avec les chromates, une coloration noir violacé.

Rem.: Réaction masquée par la présence d'autres oxydants.

¹⁾ M. Goldstück, Ch. Z. **48**, 629 (1924); C. **1924**, II, 2067.

²⁾ L. Moser et A. Buchel, B. **58**, 380 (1925).

6. *Le sel dinitrique de l'acide 1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique*¹⁾ en solution aqueuse donne, avec les chromates, et en présence d'acide phosphorique, une coloration brun rouge.

7. *Le Rouge au chrome Acidol* vire du brun au rouge vif par l'action des chromates.

8. *L'Alizarine VI BASF Bayer* — N° 1 MLB (1-2-dioxyanthraquinone) donne, avec les chromates, une laque bleue.

Manganèse.

1. *L'hypobromite de sodium* donne, dans les solutions des sels de manganèse, additionnées au préalable de glycérine, une coloration brune, passant au rouge intense.

Rem.: Les sels de cobalt donnent une coloration vert sale.

2. *Le periodate de potassium* donne une coloration rouge.

3. *Le tétraméthyl-diamido-diphénylméthane* donne, avec le bioxyde de manganèse, une coloration bleue.

Rem.: Voir Pb N° 2. On utilise une solution à 5% dans l'acide acétique à 10%.

4. *La benzidine* en solution acétique donne une coloration bleu foncé avec l'hydrate de manganèse en voie d'oxydation (Mn_3O_4).

5. *La tétraline*²⁾, évaporée à sec avec un sel de manganèse, donne une coloration rose.

Nickel.

1. *L'a-diméthylglyoxime* donne, en solution ammoniacale et à chaud, un précipité rouge écarlate.

Rem.: Le cation ferreux provoque une coloration rouge. Il est bon d'ajouter un peu d'eau oxygénée à la solution, avant d'y verser le réactif.

2. *L'acide 1,2-diamino-anthraquinone-3-sulfonique* en solution alcaline donne un précipité bleu, virant au rouge par un excès d'ammoniaque.

Réactif: Dissoudre 50 gr. de l'acide organique dans 100 cm³ d'ammoniaque concentrée, ajouter 340 cm³ d'eau et 40 cm³ de soude à 33%.

3. *Le sulfate de dicyane-diamidine*³⁾ donne, en solution ammoniacale, et en présence de soude et de saccharose, un précipité jaune cha-mois, très soluble dans les acides.

Rem.: Le cuivre réagit également.

4. *L'oxalène-diuramidoxime*⁴⁾ donne un précipité orange.

Rem.: Réactif strictement spécifique.

*Réactif*⁵⁾: On prépare d'abord l'oxalenediamidoxime par action du gaz cyanogène sur une solution alcaline refroidie de chlorhydrate d'hydroxylamine. Une molécule-

¹⁾ P. König, Ch. Z. **35**, 277 (1911).

²⁾ A. Lauffs, Ch. Z. **47**, 315 (1923).

³⁾ H. Grossmann, Z. angew. Ch. **20**, 923, 1642 (1907); **22**, 1230 (1909).

⁴⁾ F. Feigl et A. Christiani-Kronwald, Z. anal. Ch. **65**, 223 (1924).

⁵⁾ E. Fischer, B. **22**, 1931 (1889). — W. Zinkeisen, B. **22**, 2952 (1889).

gramme d'oxalène-diamidoxime est dissoute dans l'eau, puis additionnée de 2 molécule-grammes d'acide chlorhydrique concentré et enfin de 2 molécule-grammes de KCNO. L'oxalène-diuramidoxime précipite. On recristallise dans l'eau bouillante.

5. *L' α -benzildioxime*¹⁾ donne un précipité rouge.

Réactif: 10 gr. de benzile, dissous dans 50 cm³ d'alcool méthylique, sont bouillis à reflux pendant six heures avec une solution aqueuse saturée de 8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. La dioxime précipitée est lavée à l'eau chaude, puis à l'alcool éthylique. Recristalliser dans l'acétone, et sécher à l'étuve 110°.

Cobalt.

1. *L' α -nitroso- β -naphтол* en solution acétique donne, avec les sels cobalteux, un précipité rouge pourpre en milieu acide, et mieux en présence d'alcool.

Rem.: Divers cations de ce groupe donnent avec le réactif des précipités noirs ou bruns.

2. *Le β -nitroso- α -naphтол* donne une coloration rose.

Rem.: Cette réaction est huit fois plus sensible que la précédente.

3. *Le dérivé nitrosé du β -naphтол-3,6-disulfonate sodique* (sel R de *Kloster*) donne, en présence d'acide nitrique concentré et d'acétate de sodium, à l'ébullition, une coloration rouge intense.

Rem.: L'acide nitrique détruit les colorations produites par les autres métaux, et rend le réactif spécifique.

4. *L'acide diamino-anthraquinone-sulfonique* forme un précipité et une coloration bleus.

Rem.: Le nickel donne la même réaction. Toutefois, l'ammoniaque, dans le cas du cobalt, ne change pas la coloration. Voir Ni N° 2.

5. *L'acide naphténique*, en solution dans le benzène, se colore en rose par agitation avec les solutions neutres ou faiblement acides des sels de cobalt. Les oxydants (eau oxygénée) font virer cette coloration au vert olive.

Rem.: Réaction spécifique.

6. *La résorcine* en solution très diluée, donne, avec une solution faiblement ammoniacale d'un sel de cobalt et quelques cm³ d'alcool, une coloration vert foncé.

7. *Le sulfocyanure de potassium* en solution concentrée donne, avec les sels de cobalt, une coloration bleue, soluble dans l'éther.

8. *Le sulfocyanure de potassium*²⁾ en solution saturée, porté sur un papier-filtre imbibé d'une solution d'un sel de cobalt, donne une coloration brune. Celle-ci disparaît par traitement à l'ammoniaque. Si on chauffe alors sur une flamme, il apparaît un anneau bleu vert.

Rem.: Cette réaction est spécifique. Toutefois, elle est peu sensible.

9. *L'hydrosulfite de sodium*³⁾ additionné d'une solution fortement ammoniacale d'un sel de cobalt donne, suivant la concentration, des colorations jaunes, orangées ou rouges.

¹⁾ F. W. Atack, Ch. Z. **37**, 773 (1913).

²⁾ N. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **140**, 320 (1925).

³⁾ Falciola, Bl. [4] **42**, 1114 (1927).

10. *L'acide phényl-thiohydantoïnique*¹⁾ en solution alcoolique donne un précipité brun.

Rem.: Le nickel et le fer réagissent également.

11. *Le réactif sulfocyanure-pyramidon* donne un précipité bleu, soluble en bleu dans l'acide chlorhydrique concentré.

Rem.: Le nickel, le fer, le zinc donnent également un précipité, mais leur solution chlorhydrique reste incolore.

Zinc.

1. *Le réactif bisulfite-pyridine*, ajouté à un excès (4 à 5 fois son volume) d'une solution de zinc, donne, après vive agitation, un précipité blanc cristallin.

Réactif: Bisulfite de sodium 36 à 40° Bé 10 cm³
 Eau distillée 10 cm³
 Pyridine 5 cm³

2. *L'urobiline* en solution chloroformique (2 cm³), additionnée d'alcool à 95° (5 cm³), puis de quelques cm³ d'une solution de zinc neutralisée par l'ammoniaque, donne une fluorescence verte.

Rem.: Réaction très sensible.

3. *Le sulfocyanure double de mercure et de potassium*²⁾ donne, avec les solutions de zinc modérément acides, un précipité blanc, cristallin, après vive agitation.

Rem.: Le fer, et surtout le cobalt, gênent. Le cadmium réagit également.

Réactif: Saturer une solution 20% de sulfocyanure de potassium par du nitrate mercurieux en cristaux, laisser reposer trois heures, et filtrer.

4. *Le réactif iodure de potassium-pyridine*³⁾ donne un précipité blanc.

Rem.: Voir Cadmium N° 4.

5) *Le réactif sulfocyanure-antipyrine*⁴⁾ donne, dans les solutions faiblement acides, un précipité blanc.

Rem.: Le cobalt, le fer, le chrome sont également précipités. Le cadmium ne réagit pas.

Réactif: Antipyrine 5 gr.
 Sulfocyanure de potassium 5 gr.
 Eau distillée à 50 cm³

6. *Le réactif sulfocyanure-pyramidon*⁴⁾ donne, dans les solutions faiblement acides, un précipité blanc.

Rem.: Le nickel, le fer et le cobalt sont également précipités. Le cadmium ne réagit pas. Voir Cobalt N° 11.

¹⁾ H. H. Willard et Dorothy Hall, Am. Soc. **44**, 2219, 2226 (1922).

²⁾ F. Feigl et R. Stern, Z. anal. Ch. **60**, 9 (1921).

³⁾ G. Spacu, Z. anal. Ch. **64**, 330 (1924).

⁴⁾ J. M. Kolthoff et H. Hamer, Pharm. Weekbl. **61**, 1222 (1924).

Aluminium.

1. *L'alizarine*¹⁾ en solution à 1 ‰ (une partie) est ajoutée à la solution à examiner (5 parties). On alcalinise par l'ammoniaque, fait bouillir, refroidit et acidule par l'acide acétique. Une coloration rouge (rouge turc) indique l'aluminium.

Rem.: Le zinc diminue la sensibilité de la réaction par formation d'un précipité blanc volumineux. Le fer gêne également.

2. *La teinture d'orcanette* est colorée en rouge violet, avec forte fluorescence jaune orange.

3. *L'acide aurine-tricarboxylique*²⁾ (ou mieux son sel d'ammonium) donne un précipité rouge, en solution acétique, stable en solution ammoniacale additionnée de carbonate d'ammonium.

Rem.: La silice, le bismuth, le plomb, l'antimoine, l'étain, le mercure, donnent des précipités blancs. Le fer et les réducteurs gênent la réaction.

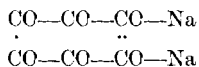
Réactif: Sel d'ammonium de l'acide aurine-tricarboxylique 8 gr.
 Carbonate d'ammonium 3 gr.
 Solution 2-n. d'ammoniaque à 50 cm³

Baryum.

1. *Le rhodizonate de sodium*³⁾ (dioxyquinoïle) donne une coloration bruné avec les solutions neutres de sels de baryum, devenant rouge par traitement à l'acide chlorhydrique. Réaction plus nette en présence d'alcool.

Rem.: Le strontium et le plomb donnent des réactions semblables. Toutefois, la coloration provoquée par le strontium disparaît par acidulation à l'acide chlorhydrique. Celle qui est due à la présence du plomb rougit par traitement à l'acide acétique, puis disparaît peu à peu. La solution du réactif est instable.

Réactif: Le rhodizonate de sodium



peut être préparé suivant plusieurs méthodes. La synthèse première, à partir de l'hexaoxybenzène (*Nietzki et Benkiser* 1885) est peu commode et peu rentable. Il est plus avantageux de passer par la série suivante: hydroquinone—diacétyl-hydroquinone-acide nitrilique—diaminotétraoxybenzène—triquinoïle—dioxydiquinoïle (acide rhodizonique).

Cette préparation étant assez délicate, nous en donnons ci-dessous la marche selon les travaux de MM. *Nietzki, Benkiser, Schmidt*⁴⁾ et *Heule*⁵⁾, complétés par nos propres observations.

¹⁾ *F. Feigl et R. Stern*, Z. anal. Ch. **60**, 9 (1921).
²⁾ *L. P. Hammett et C. T. Scottery*, Am. Soc. **47**, 142 (1920).
³⁾ *F. Feigl*, Koll. Z. **35**, 345 (1924).
⁴⁾ *Nietzki et Benkiser*, B. **18**, 499 (1885). — *Schmidt*, B. **33**, 3246 (1900). — *Nietzki*, A. **215**, 138 (1882). — *Nietzki et Schmidt*, B. **21**, 1850 (1888).
⁵⁾ *R. Kayser*, B. **18**, 3417 (1885).

Verser sur 220 gr. d'hydroquinone 408 gr. d'anhydride acétique et 2 cm³ d'acide sulfurique concentré, dans une grande capsule de porcelaine. Le mélange s'échauffe et brunit légèrement. Puis, tout passe en solution. La capsule est alors refroidie dans la glace. On obtient des cristaux incolores en pointe de sagaie. On triture la masse avec un excès d'eau glacée, filtre à la trompe et lave avec environ deux litres d'eau froide. La diacétyl-hydroquinone, blanc pur, est essorée et abandonnée sur une assiette poreuse. Rendement: 372 gr.

Une partie de diacétyl-hydroquinone est dissoute par petites portions dans six parties d'acide nitrique fumant ($d = 1,5$), contenu en un verre tronçonné (*Philipp's*) plongé dans la glace. Le liquide est brassé par un agitateur hélicoïdal pendant toute la durée de l'opération. Il se forme une solution jaune d'or. On refroidit alors avec un mélange neige-sel 2:1, additionné d'environ 3% de chlorure d'ammonium, en ayant soin de siphoner l'eau de fusion quand besoin est. La température du mélange doit atteindre -25° C. D'autre part, on refroidit six parties d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$) à -15° , et on le laisse couler goutte à goutte dans la solution continuellement agitée, par le moyen d'un petit entonnoir cylindrique à robinet. La température ne doit jamais dépasser -6° . Lorsque toute la quantité d'acide sulfurique a été ajoutée, on obtient une masse jaune, semi-fluide. On continue l'agitation pendant 30 minutes, puis on laisse reposer pendant 3 heures à -3° , jusqu'à ce qu'une petite partie de la masse cristalline formée, dissoute dans l'eau glacée et alcalinisée par la potasse caustique, ne se dissolve plus en violet (formation de dinitro-diacétyl-hydroquinone), mais en brun verdâtre. On verse alors la masse sur environ 15 parties de glace pilée, en agitant continuellement. La température ne doit jamais dépasser 0° . L'acide nitranilique se sépare sous forme d'aiguilles jaunes, microscopiques. On filtre rapidement à la trompe sur un grand entonnoir de porcelaine (*Buchner*) garni d'étoffe, en ayant soin d'y placer au préalable un gros morceau de glace. Le résidu pâteux est aussitôt mélangé avec de la glace pilée. On sursature, en agitant, par une solution de potasse caustique refroidie à -5° . On laisse reposer 12 heures. On recristallise ensuite dans l'eau. On obtient de longues aiguilles jaunes de nitrilate de potassium, que l'on essore à la trompe et abandonne sur une assiette poreuse. Rendement: 98,2%.

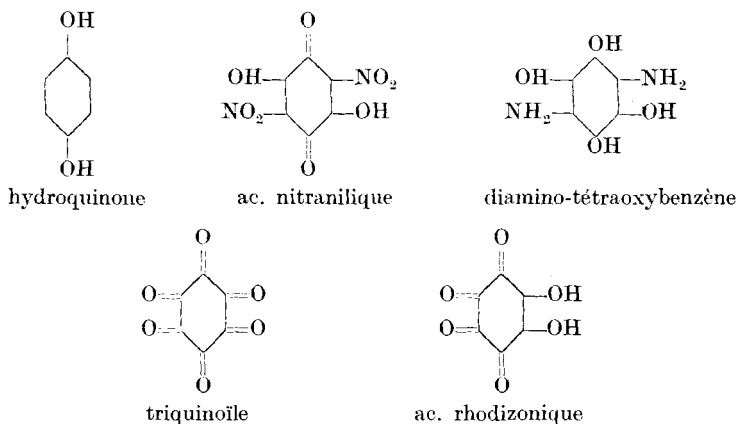
Une partie du sel de potassium est traitée dans une grande capsule de porcelaine, par une solution de trois parties de chlorure stanneux dissous dans 20 parties d'un mélange à parts égales d'acide chlorhydrique concentré et d'eau. Il se forme une solution brune, qui aussitôt se fige en donnant de longs cristaux soyeux bruns violacés de nitro-amido-tétraoxybenzène. On ajoute immédiatement une grande quantité de zinc en grenailles fines, de façon à obtenir un violent dégagement d'hydrogène, et on couvre la capsule d'un entonnoir renversé bouché par du coton. La solution devient incolore, et l'étain précipite (chauffer un peu au bain-marie). Lorsque la solution ne contient plus d'étain (réaction!), on agglomère la masse métallique spongieuse avec un pistil, et on décante le liquide chaud sur un filtre garni de laine de verre, dans un vase conique. On fait passer alors un courant d'acide chlorhydrique gazeux, qui précipite le chlorhydrate de diamino-s-tétraoxybenzène. Les cristaux incolores ou légèrement colorés en gris acier sont redissous dans le moins possible d'eau bouillante, et recristallisés par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient de longues aiguilles incolores. Rendement: 74%.

Une partie du chlorhydrate de diamino-tétraoxybenzène est portée, par petites portions, dans trois parties d'acide nitrique concentré ($d = 1,4$), refroidi dans de la glace pilée très peu salée. On agite continuellement. Le liquide commence bientôt à cristalliser. On le dilue alors de son volume d'eau. La température monte. Il ne faut pas qu'elle dépasse 30° . La réaction terminée, on laisse reposer et ajoute un mélange 1:1 éther et alcool, qui précipite le triquinoïle $C_6O_6 \cdot 8 H_2O$. On filtre, on lave avec de l'eau glacée, puis avec de l'éther-alcool. Rendement: 78%.

Pour la suite de la préparation, le triquinoïle brut doit être purifié. Pour 20 gr. de triquinoïle brut prendre 32 cm³ d'une solution de chlorure de sodium saturée à 45° .

Secouer dans un petit ballon. Le triquinoïle passe en solution, tandis que les impuretés (dioxyquinone-bis-diazoanhydride) restent insolubles, sous forme de flocons volumineux. On filtre aussitôt sur un entonnoir de porcelaine chauffé à 40°. Les filtrats jaunes, réunis, sont refroidis dans un mélange glace-sel. On frotte la paroi du vase avec une baguette de verre. Le triquinoïle cristallise en petites aiguilles rosées. On filtre (filtre durci) à la trompe, et lave à l'alcool, puis à l'éther.

Pour préparer le rhodizonate de sodium, on réduit le triquinoïle par une solution saturée d'anhydride sulfureux, et on chauffe à 50°. Il se forme une liqueur jaune, que l'on sature par le carbonate de sodium. On obtient alors des cristaux violets, solubles dans l'eau en orange. On lave avec très peu d'eau glacée, puis avec de l'alcool absolu.



2. *Le triquinoïle* donne, à chaud, une coloration rouge orangé avec les sels de baryum.

Rem.: Voir Ba N° 1.

3. *Le tétraoxyquinone* en solution aqueuse saturée chaude, donne un précipité rouge foncé, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Rem.: Le plomb donne une coloration rouge soluble dans les acides faibles. Le strontium provoque une légère coloration brune, disparaissant par l'acide chlorhydrique dilué.

Réactif: Le tétraoxyquinone peut être obtenu à partir de l'hexaoxybenzène, par traitement de sa solution aqueuse au moyen du carbonate de sodium¹⁾.

On peut également, à partir du chlorhydrate de diamino-s-tétra-oxybenzène (voir Ba N° 1), passer à l'acide aminoanilique (diamino-dioxyquinone), puis au tétraoxyquinone $C_6(OH)_2(OH)_2O_2$.

La préparation la plus commode, bien que le prix de revient en soit très élevé, consiste à partir de l'inosite (Ciba). Ce produit nous a été gracieusement offert par la maison, grâce à l'entremise de Monsieur le Professeur *Duparc*.

Une partie d'inosite est portée par petites quantités dans trois parties d'acide nitrique concentré. On met au bain-marie pendant dix minutes. Lorsque l'oxydation est terminée, on sursature par le carbonate de sodium solide, et on laisse cristalliser. On obtient des aiguilles vert foncé de tétraoxyquinone.

¹⁾ *Nietzki et Benkiser*, B. **18**, 499 (1885). — *Schmidt*, B. **33**, 3246 (1900). — *Nietzki*, A. **215**, 138 (1882). — *Nietzki et Schmidt*, B. **21**, 1850 (1888).

4. *L'acide lokaonique*¹⁾ (vert chinois) $C_{42}H_{48}O_{27}$ donne, en solution ammoniacale, un précipité bleu.

Rem.: Le potassium et le plomb présentent la même réaction.

Réactif: Le vert chinois en feuillets est épuisé par une solution saturée de carbonate d'ammonium, les extraits sont filtrés, et additionnés d'alcool éthylique 90°. Le précipité bleu foncé obtenu est filtré après 3 heures de repos et lavé à l'alcool 70%, jusqu'à ce que les filtrats soient incolores. On sèche à 50° et pulvérise la masse bleu-noir bronzée. On répète le traitement précédent et cristallise dans l'ammoniaque. Le sel d'ammonium de la lokaine $C_{28}H_{35}O_{17}NH_4$ est dissous dans l'eau et additionné d'acide oxalique. Le précipité, bleu foncé, floconneux, est lavé, et séché à 100°. L'acide lokaonique $C_{42}H_{48}O_{27}$ forme une poudre bleu noir, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène, soluble dans l'ammoniaque diluée et dans la soude caustique.

Strontium.

1. *Le rhodizonate de sodium*²⁾ donne une coloration rose avec les solutions neutres des sels de strontium, disparaissant par traitement à l'acide chlorhydrique.

Rem.: Voir Ba N° 1.

2. *Le tétraoxyquinone* en solution aqueuse saturée donne une coloration brune, disparaissant par traitement à l'acide chlorhydrique dilué.

Rem.: Voir Ba N° 3.

Calcium.

1. *L'aniline*³⁾ donne, avec le chlorure de calcium sec, une coloration bleue.

2. *Le phénol additionné d'ammoniaque*⁴⁾ donne, avec les solutions neutres de chlorure de calcium, une coloration bleu vert.

Rem.: Ces deux réactions sont peu sensibles.

Réactif: Préparer une solution de phénol à 30%, et l'additionner de 10% d'ammoniaque concentrée.

3. *La thiodiphénylcarbazine*⁵⁾ donne un précipité blanc, insoluble dans les acides dilués, devenant rouge jaunâtre par les alcalis, puis soluble en violet dans l'acide acétique, et en bleu dans l'acide chlorhydrique.

Rem.: Le baryum en milieu acide ne donne qu'une opalescence. En milieu alcalin, il précipite en jaune. Les cations Pb, Bi, Co, Cu, Cd, Ni, Zn, Al, As, Sb, Ag, Cr, Hg réagissent également.

Réactif: Faire réagir du sulfure de carbone sur la phénylhydrazine. La réaction est très violente et fortement exothermique. On obtient la thiodiphénylcarbazine, tables incolores, dont on prépare une solution alcoolique (60°) à 5%. Le réactif est violacé en milieu acétique, et bleu vert en milieu chlorhydrique. En solution ammoniacale, il est jaune.

¹⁾ R. Kayser, B. **18**, 3417 (1885).

²⁾ M. Goldstück, Ch. Z. **48**, 629 (1924).

³⁾ Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers, 5e éd., 37.

⁴⁾ Salkowski, Barral 497.

⁵⁾ W. Parri, Z. anal. Ch. **70**, 318 (1927).

Magnésium.

1. *L'hypoiodite de sodium* donne, en solution neutre, un précipité brun rouge.

Rem.: La réaction est empêchée par les sels ammoniacaux. Les sels d'aluminium gênent la réaction.

Réactif: Ajouter à une solution d'iode dans l'iodure de potassium de la soude caustique, goutte à goutte, jusqu'à décoloration. Employer le réactif frais.

2. *La 1,2,5,8-tétraoxy-anthraquinone*¹⁾ (Chinalizarine *Merck*, réactif de *Hahn*), en solution alcoolique concentrée, donne, en milieu alcalin (NaOH), une coloration bleue avec les sels de magnésium, stable après acidulation par l'acide chlorhydrique.

Rem.: En présence d'aluminium, ajouter de l'acide tartrique. L'aluminium (bleu-bordeaux), le baryum et le strontium (violacé), le fer (noir), le zinc (violet), le calcium (violet) donnent des colorations. Mais celles-ci disparaissent par acidulation.

3. *L'acide dihydrothio-p-toluidine-sulfonique*²⁾ en solution 10% vire de l'orange au rouge par l'hydrate de magnésium.

4. *La diphenylcarbazine* en solution alcoolique donne, avec le phosphate ammoniaco-magnésien, une coloration violette rosée stable, ne disparaissant pas par lavage.

Potassium.

1. *Le chlorure de platine* donne un précipité jaune, cristallin.

Rem.: L'ammonium donne la même réaction.

2. *Le réactif thiosulfate bismutico-sodique* (réactif de *Carnot*) fraîchement préparé, donne un précipité jaune de thiosulfate bismutico-potassique $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Rem.: Un précipité blanc n'a aucune signification. Le réactif étant sujet à s'altérer, il convient de faire un essai de référence au moment de l'emploi.

Réactif: Liqueur A — 10 gr. de sous-nitrate de bismuth sont dissous à douce température dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, compléter à 100 cm³ avec de l'alcool à 90°, et filtrer après douze heures de repos.

Liqueur B — 20 gr. de thiosulfate de sodium sont dissous dans 100 cm³ d'eau distillée.

Au moment de l'emploi, mélanger exactement 1 cm³ de liqueur A à ½ cm³ de liqueur B, et compléter à 15 cm³ avec de l'alcool à 90°. S'il se produit un trouble, ajouter goutte à goutte de la liqueur A jusqu'à ce qu'il disparaisse.

3. *L'acide lokaonique*³⁾ donne, en solution ammoniacale, un précipité bleu.

Rem.: Le plomb et le baryum donnent la même réaction. On peut facilement les séparer par l'acide sulfurique. Voir Ba N° 4.

¹⁾ *L. Hahn*, Z. anal. Ch. **66**, 106 (1925). — *L. Hahn* et *G. Jaeger*, B. **57**, 394.

²⁾ *Kolthoff*, Chem. Weekbl. **24**, 254 (1927).

³⁾ *R. Kayser*, B. **18**, 3417 (1885).

Sodium.

1. *L'acide dioxytartrique* donne un précipité blanc, cristallin.

Rem.: La réaction est peu sensible.

2. *Le nitrite double de bismuth et de potassium additionné de 1% de nitrite de coesium*, en solution aqueuse, donne un précipité jaune, cristallin de nitrite triple $9\text{NO}_2\text{Cs}-6\text{NO}_2\text{Na}-5\text{Bi}(\text{NO}_2)_3$.

3. *L'uranylacétate de zinc¹⁾* donne, en présence d'alcool, un précipité d'uranylacétate de sodium.

Rem.: La réaction est spécifique, si la concentration en potassium et lithium n'est pas trop forte. (On peut déterminer 0,1 gr. de Na en présence de 100 gr. de K).

<i>Réactif:</i> A —	acétate d'uranyle	10 gr.
	acide acétique 30%	6 gr.
	eau à	50 cm ³
B —	acétate de zinc	30 gr.
	acide acétique	3 gr.
	eau à	50 cm ³

Mélanger les solutions chaudes, et filtrer après 24 heures. Mélanger avec le même volume d'alcool. Utiliser 8 volumes du réactif pour 1 volume du liquide à essayer.

4. *L'uranylacétate de magnésium²⁾* en milieu alcoolique donne un précipité jaune foncé.

<i>Réactif:</i> A —	acétate d'uranyle	10 gr.
	acide acétique glacial	6 gr.
	eau à	50 cm ³
B —	acétate de magnésium	33 gr.
	acide acétique glacial	6 gr.
	eau à	50 cm ³

Mélanger les deux solutions chaudes, et filtrer après repos de cinq jours.

Ammonium.

1. *L'aldéhyde formique*, adhérent à une baguette de verre, mise dans une atmosphère contenant de l'ammoniac, et plongée dans l'eau bromée, donne un précipité jaune d'hexaméthylène-tétramine.

2. *L'hématoxyline* (ou l'extrait de bois de campêche), portée à l'extrémité d'une baguette de verre dans une atmosphère contenant de l'ammoniac, se colore en rouge carmin.

3. *Le para-nitrodiazobenzène* en solution dans la soude caustique à 2% donne une coloration rouge.

Rem.: La réaction est peu sensible.

4. *Le réactif de Nessler*, adhérent à une baguette de verre et porté dans une atmosphère contenant de l'ammoniac, se couvre d'un enduit fauve.

Réactif: Former un précipité d'iode mercurique (par $\text{HgCl}_2 + 2\text{KI}$) et le dissoudre par la quantité strictement nécessaire d'iode de potassium. Alcaliniser par la soude caustique.

¹⁾ Kolthoff, Z. anal. Ch. **70**, 397 (1927).

²⁾ J. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl. **60**, 1251 (1923).

Appendice.

De quelques réactifs colorés spéciaux, communs à plusieurs cations.

Teinture de campêche (après dessiccation de la tache obtenue sur papier-filtre).

Mercure	brun rouge
Plomb	lilas pâle
Cuivre	violet
Bismuth	violet bordé de rose
Cadmium	jaune rosé
Arsenic	mauve rosé
Etain stanneux	violet rouge
Fer	violet brun
Chromate	violet noir
Zinc	brun rosé
Aluminium	violet
Nickel	mauve très pâle

Réactif sulfocyanure-antipyrine.

Cobalt	précipité bleu vert
Zinc	„ blanc
Chrome	„ brun
Fer	coloration rouge (KCNS)

Réactif sulfocyanure-pyramidon.

Nickel	précipité vert pâle
Fer	„ brun rouge
Zinc	„ blanc
Cobalt	„ bleu

Thiodiphénylcarbazine¹⁾ (solution alcoolique 5%).

Plomb (milieu neutre)	Précipité orange, soluble en jaune dans l'acide acétique, devenant rouge brique par la soude caustique, puis rouge vif après acidulation par l'acide acétique. Soluble en gris-bleu dans l'acide chlorhydrique.
Bismuth (milieu acétique).	Précipité orange. insoluble dans les alcalis, virant au jaune par traitement à la soude, puis passant au rouge par action de l'acide acétique.
Cobalt	Précipité jaune verdâtre, insoluble dans les acides dilués, passant au violet rouge par les alcalis, puis devenant bleu noir par acidulation.
Cuivre (milieu acétique)	Précipité vert foncé, léger, passant au bleu noir par l'ammoniaque, tandis que la liqueur se colore en vert.
Cadmium (milieu acétique)	Précipité blanc sale, devenant rouge Sol-férino par la soude, puis rouge brique par traitement à l'acide acétique.

¹⁾ W. Parri, Z. anal. Ch. **70**, 318 (1927).

Nickel	Précipité jaune, passant au vert, insoluble dans l'acide acétique, devenant brun foncé par traitement à la potasse caustique, puis vert foncé par l'acide acétique.
Zinc	Précipité crème, peu soluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide chlorhydrique, devenant rouge cerise par traitement avec les alcalis.
Aluminium	Précipité blanc verdâtre, insoluble dans les acides, devenant blanc par l'ammoniaque, et passant peu à peu à l'orangé. Un traitement à l'acide acétique donne un précipité rouge passant au violet.
Calcium	Précipité blanc, insoluble dans les acides dilués, devenant rouge jaunâtre par action des alcalis, puis soluble en violet dans l'acide acétique et en bleu dans l'acide chlorhydrique.
Baryum	En milieu acide, faible opalescence. En milieu alcalin, précipité jaunâtre, soluble en violet dans l'acide acétique.
Arsenic (milieu acétique)	Précipité blanc diffus passant au jaune.
Antimoine	Légère opalescence jaune. En milieu chlorhydrique, précipité jaune clair.
Argent (milieu neutre)	Précipité rouge, passant au brun, devenant bleu noir par traitement à la potasse, noir rouge par l'ammoniaque.
Chrome	Précipité brun foncé, devenant violet diffus par un acide. Par traitement aux alcalis, on obtient une solution orange donnant un précipité brun violacé avec l'acide acétique, et se dissolvant en rouge dans l'acide chlorhydrique.
Mercure	Précipité jaune ocre, devenant rouge brique par l'acide chlorhydrique, jaune doré par l'acide acétique. Par traitement avec les alcalis, le précipité passe au brun rouge, puis devient rouge vif par action de l'acide acétique, et verdâtre par l'acide chlorhydrique.

Diphénylthiocarbazone.

Zinc	Coloration pourpre, stable en présence de nitrate de cobalt, détruite par le cyanure de potassium.
Manganèse	Coloration pourpre, instable en présence de nitrate de cobalt, détruite par le cyanure de potassium.
Cuivre	Coloration brune, détruite par les sels de mercure, d'étain, d'antimoine, les acides minéraux et le cyanure de potassium.

Mercure	Coloration violette, détruite par les sels de zinc, d'antimoine, de bismuth et le cyanure de potassium.
Cadmium	Coloration rouge fraise en présence de cyanure, stable en présence de nitrate de cobalt.
Plomb	Coloration rouge fraise en présence de cyanure, détruite par le nitrate de cobalt.
Cobalt	Coloration rouge vif, détruite par les métaux lourds et le cyanure de potassium.

Diphénylcarbazide.

Mercure	Coloration bleue pensée (p _H 3,8 max.).
Cuivre	„ rouge (p _H 3,4 max.).
Cadmium	„ rouge (acétate de sodium).
Argent	„ violette.
Plomb	„ rose pâle.
Nickel	„ bleue violette.
Cobalt	„ bleue.
Manganèse.	„ violette.
Magnésium	„ violette.
Zinc	„ mauve.
Fer ^{III}	„ bleue noire.

Dithiocarbamate d'ammonium.

Cuivre	Précipité brun, liqueur violette.
Etain	„ orange.
Antimoine.	„ jaune d'or en milieu acétique.
Bismuth.	Précipité orange, virant au brun rouille par traitement à l'acide acétique.
Argent	Précipité noir, liqueur rouge décolorée par l'acide acétique.
Cobalt	Précipité vert, liqueur verte.
Manganèse.	Précipité brun café au lait.
Aluminium	Précipité blanc.
Zinc	Précipité blanc.
Fer.	Précipité brun rouge, soluble en rouge dans les acides forts.

Chinalizarine en solution alcaline.

Aluminium	Coloration bordeaux.
Baryum	„ bordeaux violet.
Strontium	„ bordeaux violet.
Fer.	„ noire.
Zinc	„ violette.
Calcium	„ violette.
Magnésium	„ bleue.

Réactions des anions.

Fluor.

1. *Le papier à la teinture de Pernambouc* est rougi par les vapeurs d'acide fluorhydrique.

Rem.: Pour effectuer la réaction, on met le fluorure avec une goutte d'eau et de l'acide sulfurique concentré dans un creuset de plomb étroit et haut de 8 cm. On bouche au coton, et on chauffe à 100°, en tenant sur l'ouverture le papier imbibé de la teinture de Pernambouc.

2. *Une solution de méthémoglobine*, additionnée d'un fluorure, montre un spectre d'absorption modifié. Sa bande dans le rouge est remplacée par une bande plus foncée dans l'orange (bande de *Menziès*)

Réactif: 50 cm³ de sang défibriné sont additionnés de 40 cm³ d'oxalate d'ammonium à 1‰. On ajoute une pincée de ferricyanure de potassium.

Le réactif est stable. 1 cm³ de ce réactif est ajouté à 20 cm³ d'une solution de fluorure.

Chlore.

1. *L'eau d'aniline phéniquée* (réactif de *Denigès*), portée à l'ébullition avec un hypochlorite alcalin (obtenu en faisant réagir du chlore gazeux sur un alcali caustique), donne une coloration bleue.

Réactif: Phénol 8 gr.
 Aniline pure fraîchement distillée. 1 cm³
 Eau distillée tiède 200 cm³

Agiter jusqu'à dissolution, et conserver dans un flacon en verre jaune.

2. *Le réactif aniline-orthotoluidine acétique* (réactif de *Villiers et Fayolle*) donne, en milieu acide, une coloration bleue passant au violet, avec les solutions de chlore et ses oxydes.

Réactif: A — Aniline pure incolore 3 cm³
 Ortho-toluidine 1 cm³
 B — Acide acétique cristallisable 60 cm³
 Eau distillée 240 cm³

Mélanger les solutions A et B au moment de l'emploi.

3. *Le réactif urotropine-acétate*, porté au bout d'une baguette dans une atmosphère chlorée, se trouble par formation d'un dérivé chloré de l'urotropine, cristallisé en aiguilles.

Réactif: Dissoudre 0,50 gr. d'urotropine et 1,25 gr. d'acétate de sodium dans 20 cm³ d'eau additionnée de 2 cm³ d'acide acétique glacial.

4. *Les réactifs des oxydants*, soit le sulfate de diphenylamine, la benzidine, la tétraméthyl-p-diamidodiphenylamine, réagissent avec le chlore libre, en présence d'une trace d'eau.

Rem.: Le brome et l'iode donnent également des colorations.

5. *Le papier au nitrate de cobalt* humide bleuit par le chlore gazeux.

Rem.: Le brome ou l'iode font verdier le papier. Toutefois, en présence des trois halogènes, la réaction du chlore se produit en premier lieu.

6. *Le sulfate de cuivre à 10%*, additionné de 10 fois son volume d'acide sulfurique (solution de *Viard*) et de quelques gouttes d'une solution de chlorure, donne un précipité jaune.

Rem.: Les bromures donnent un précipité noir.

Brome.

1. *Le réactif fluorescéine acétique*, ou mieux un papier imbibé de ce réactif, devient rose en présence de brome libre, par formation d'éosine (fluorescéine tétrabromée). La teinte est plus nette après dessiccation.

Réactif: Préparer une solution à 2% de fluorescéine dans l'acide acétique glacial dilué de moitié.

2. *La fuchsine réduite*, ou mieux un papier imbibé du réactif, se colore en violet foncé par action du brome libre.

Réactif: Une solution de fuchsine à 2% est sursaturée par un courant d'anhydride sulfureux. Conserver le réactif en flacon bien bouché. Ajouter $\frac{3}{100}$ d'alcool éthylique pour retarder l'oxydation.

3. *Le sulfate de cuivre à 10%*, additionné de 10 volumes d'acide sulfurique concentré, donne un précipité noir.

Rem.: Voir Cl N^o 6.

Iode.

1. *L'empois d'amidon* se colore en bleu foncé par l'iode libre.

Rem.: Le brome provoque une coloration rouge feu.

2. *Le chlorure de palladium* (ou le nitrate palladeux) donne un précipité brun noir avec les iodures, par formation d'iodure de palladium insoluble.

Réactif: Solution à 1% de chlorure de palladium dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique.

3. *Le nitrate de thallium* donne un précipité jaune d'iodure de thallium, avec un iodure en solution neutre.

Sulfhydrique.

1. *Le papier à l'émétique* devient orange, par formation de sulfure d'antimoine.

2. *Le nitro-prussiate de sodium* donne une coloration violette avec les sulfures alcalins.

3. *Le sulfate de diméthyl-paraphénylène-diamine*, ajouté en petite quantité à une solution contenant de l'hydrogène sulfuré, plus $\frac{1}{50}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, et quelques gouttes d'une solution diluée de chlorure ferrique, donne une coloration bleue, par formation de bleu de méthylène.

4. *Le nitrobenzène*, ajouté à une solution de sulfure additionnée de quelques gouttes d'alcool et de soude caustique, colore le liquide en rouge.

Rem.: La réaction est lente à se produire.

Thiosulfate.

1. Le chlorure d'antimoine sec, porté à l'ébullition avec peu de liquide contenant un thiosulfate, se colore en rouge vermillon.
 2. Le papier au chlorure ferrique est décoloré par les thiosulfates.
- Rem.: Voir Cyanogène N° 1.

Sulfureux.

1. Le réactif au nitrate de cadmium-aniline (réactif de Denigès) donne, avec les sulfites, un précipité blanc cristallin.

Réactif: Faire à froid la solution suivante:

Nitrate de cadmium	5 gr.
Aniline	2,5 cm ³
Eau distillée	100 cm ³

2. Le nitro-prussiate de zinc donne, avec les sulfites et l'anhydride sulfureux, une coloration rose.

Réactif: Liqueur: Un mélange à volumes égaux d'une solution 20% de sulfate de zinc et d'une solution saturée d'acétate de sodium est additionné de 5 gouttes de nitro-prussiate de sodium à 10% pour 3 cm³ du mélange.

Pâte: 0,5 gr. de nitro-prussiate de sodium et 0,5 gr. de sulfate de sodium sont dissous dans 5 cm³ d'eau. D'autre part on dissout 1 gr. de sulfate de zinc dans 5 cm³ d'eau. On mêle les deux solutions, lave par décantation et pipette l'excès d'eau.

3. Les colorants oxazines (Bleu solide R cristallisé, Bleu pour coton R, Bleu de Meldola) sont décolorés par les solutions neutres (phénolphtaléine) des sulfites.

Rem.: Les sulfures et polysulfures réagissent également. On peut les éliminer par le carbonate de cadmium.

Sulfurique.

1. Le rhodizonate de baryum est décoloré par les sulfates neutres ou alcalins.

Rem.: Voir Ba N° 1. Une semblable réaction peut s'effectuer avec le sel de baryum du tétraoxybenzène.

Réactif: Un papier imbibé d'une solution fraîche de rhodizonate de sodium est traité par une solution légèrement chlorhydrique de chlorure de baryum. Utiliser le papier réactif encore un peu humide.

2. Le nitrate mercurique à 10%, acidulé avec 1% d'acide nitrique, donne avec les sulfates un précipité jaune de sulfate trimercurique (turbith).

Rem.: Les sulfates insolubles se colorent également en jauné, à l'ébullition.

Nitreux.

1. Le réactif métaphénylène-diamine en solution ammoniacale (5 gouttes), ajouté à 5 cm³ d'acide sulfurique 10%, et à son volume

d'une solution de nitrite, donne, à chaud et après agitation, une coloration brune, due à la formation de Vésuvine (Brun Bismarck).

Rem.: L'eau oxygénée donne la même réaction.

Réactif: Mettre dans un flacon bouché à l'émeri et agiter quelques minutes:

Chlorhydrate de métaphénylène-diamine 2 gr.
Ammoniaque 20% 100 cm³
Noir animal pulvérisé 5 gr.

Pour l'usage, décanter un peu de la solution sur un filtre.

2. *L'antipyrine* en solution 5%, ajoutée à un nitrite et additionnée d'une goutte d'acide sulfurique concentré, donne une coloration verte.

Rem.: Les nitrates donnent, avec l'antipyrine, une coloration rouge intense; toutefois il faut, pour obtenir cette réaction, ajouter un excès d'acide sulfurique tel, que sa quantité soit supérieure à la moitié de la liqueur à essayer (*Denigès*).

3. *Le réactif au iodo-chlorure de zinc* (réactif de *Tromsdorff*) donne, avec les nitrites en milieu sulfurique, une coloration bleue.

Réactif: Dissoudre 20 gr. de chlorure de zinc dans 100 gr. d'eau distillée; chauffer à l'ébullition, et verser peu à peu dans le liquide bouillant 4 gr. d'amidon délayés dans 50 cm³ d'eau. Laisser refroidir et ajouter 2 gr. d'iode de zinc. Compléter avec l'eau à 1000 cm³, et filtrer.

4. *Le réactif sulfanilique-naphtylamine* en solution acétique, chauffé avec les nitrites, donne une coloration rouge.

Réactif: A — Dissoudre 0,5 gr. d'acide sulfanilique dans 150 cm³ d'acide acétique à 10%.

B — Faire bouillir 0,1 gr. d' α -naphtylamine solide avec 20 cm³ d'eau distillée.

Filtrer et ajouter à la liqueur 150 cm³ d'acide acétique 10%. Mélanger des parties égales des solutions A et B au moment de l'emploi.

5. *Le chlorhydrate de diamino-2,4-oxy-6-pyrimidine* (*Traube*) donne un précipité rouge groseille.

Réactif: La solution est instable. Il vaut mieux dissoudre le sel au moment de l'usage.

6. *Le réactif benzidine- β -naphtol* donne une coloration violette en milieu ammoniacal.

Réactif: A — Dissoudre 1 gr. de benzidine dans 100 cm³ d'eau.

B — Dissoudre 0,04 gr. de β -naphtol dans 100 cm³ d'eau.

Ajouter à la liqueur à essayer successivement des quantités égales des liqueurs A et B.

7. *La safranine T* (*Kahlbaum*)¹⁾ vire au bleu violet en solution faiblement sulfurique.

Rem.: Les chlorures, nitrates et bromures gênent, quand ils sont en grand excès.

Nitrique.

1. *Les sels de cinchonamine*, dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, donnent un précipité de nitrate de cinchonamine insoluble.

¹⁾ *Ed. Eegriwe*, Z. anal. Ch. 69, 382 (1926).

2. *Le quinétol* en solution sulfurique (2 : 3) donne un précipité de nitrate de nitroquinétol.

3. *L'acétate de diphényl-endanilo-dihydrotriazol* (Nitron) donne, en solution acétique diluée, un précipité de nitrate.

Rem.: La réaction est quantitative. Le réactif étant instable en solution, il convient de préparer la liqueur avant l'usage.

4. *Le fornital* (combinaison de Nitron et d'acide formique 1 : 2) donne la même réaction.

Rem.: Ce sel a l'avantage d'être stable en solution aqueuse.

5. *Le di-monoxyphénantryl-amine* en solution sulfurique concentrée (0,01 gr. dans 100 cm³) passe du bleu au rouge bordeaux.

Rem.: La réaction se produit également en présence d'un grand excès de nitrites, par autooxydation partielle de ceux-ci.

6. *La brucine* en solution sulfurique concentrée (0,5 gr. dans 20 cm³) donne une coloration rouge.

7. *La 1,5-dihydro-oxyanthraquinone*¹⁾ en solution sulfurique donne une coloration violette.

8. *L' α -dinaphto-diméthylamine*²⁾ en solution acétique donne, avec les nitrates, un précipité cristallin volumineux.

Rem.: L'anion Cl' en excès gêne la réaction. Mais il suffit de diluer la solution, vu l'extrême sensibilité du réactif vis-à-vis de l'anion NO₃'.

Réactif: Dissoudre 10 gr. du sel dans 100 cm³ d'acide acétique glacial dilué de son volume d'eau.

Phosphorique.

1. *Le réactif sulfo-molybdo-stanneux* donne un précipité bleu, soluble dans l'éther.

Rem.: L'acide arsenique donne la même réaction, mais la coloration obtenue est insoluble dans l'éther. Les fluorures gênent. On peut les fixer par un borate.

Réactif: A — Sulfo-molybdate d'ammonium à 10%.

B — Chlorure stanneux à 20%.

Ajouter séparément des quantités égales des solutions A et B.

2. *L'acétate d'urane* donne un précipité jaune pâle, devenant brun vert par traitement au ferrocyanure de potassium.

Rem.: Les ferrocyanures seuls donnent, avec les sels d'uranium, un précipité rouge brun, gélatineux.

3. *Le réactif molybdate-benzidine*, en milieu ammoniacal, donne une coloration bleue.

Réactif: A — Solution nitrique de molybdate d'ammonium 10%.

B — Solution acétique de benzidine saturée.

Additionner le liquide à essayer de la solution A. Evaporer à sec. Ajouter la solution B et alcaliniser par quelques gouttes d'ammoniaque.

¹⁾ J. Wilson, Journ. Soc. Chim. Ind. **44**, 438 (1925).

²⁾ H. Rupe et F. Becherer, Helv. **6**, 674 (1923).

Borique.

1. *Le papier de Curcuma*, traité par la solution d'un borate acidulée à l'acide chlorhydrique, prend, après dessiccation à 100°, une coloration rouge, devenant noir bleu par le carbonate de sodium.

Rem.: Dans les mêmes conditions, les acides molybdique, titanique, tantalique, zirconique brunissent le papier de curcuma.

2. *Le réactif Curcuma-oxalique*, évaporé à sec avec une solution contenant de l'acide borique, donne une coloration rouge Magenta, virant au bleu intense par les alcalis.

Réactif: Mélanger des parties égales de teinture de Curcuma et d'acide oxalique en solution 30%.

Silicique.

1. *Le réactif molybdate-stannite* donne une coloration bleue foncée avec un silicate alcalin en solution alcaline.

Réactif: A — Molybdate d'ammonium 10%.

B — Stannite de sodium (obtenu par dissolution du chlorure stanneux dans la soude caustique à 10%).

On met la solution alcaline à essayer dans le molybdate, et on ajoute goutte à goutte le stannite de sodium.

2. *La teinture d'alcanine*, en milieu faiblement ammoniacal, donne un précipité gris bleu.

Rem.: Les cations Al (rouge pourpre), Ti⁺⁺⁺, Sn⁺⁺⁺ (gris bleu), Sn⁺⁺ (brun), Cr, Fe⁺⁺⁺, Hg, Bi, Pb (rose) réagissent. Toutefois, on peut éliminer tous ces éléments par le carbonate de sodium.

3. *Le sel d'ammonium de l'acide aurine-tricarboxylique* donne un précipité blanc.

Rem.: Les cations Bi, Pb, Sb, Sn⁺⁺⁺, Hg⁺⁺, Ti⁺⁺⁺ précipitent également. Toutefois, on peut éliminer ces éléments par le carbonate de sodium. Le fer doit être éliminé (après oxydation) par le phosphate d'ammonium.

4. *Le molybdate nitrique de potassium*¹⁾ donne, en l'absence d'acide chlorhydrique libre, une coloration verte dans les solutions neutres de silicates.

Réactif: Molybdate d'ammonium 8 gr.
Acide nitrique concentré 50 gr.
Eau distillée 50 cm³

Cyanhydrique.

1. *Le papier picro-sodique* donne, en présence d'acide cyanhydrique libre, une coloration rouge.

Réactif: Plonger du papier à filtrer dans une solution d'acide pierique saturée au bain-marie, et sécher à l'abri de la lumière. Tremper ce papier dans une solution de carbonate de sodium 10%. Sécher à l'abri de la lumière, et conserver dans une boîte

¹⁾ R. Lorenz et E. Bergheimer, Z. anorg. Ch. **136**, 95 (1924). — A. Jolles et F. Neurath, Z. anal. Ch. **65**, 184 (1924).

étanche et fermant bien, ou dans un poudrier bleu. Le papier réactif s'altère au bout d'un mois.

2. *Le réactif gäiäcol — sulfate de cuivre (10:1)* donne une coloration rouge grenat avec les cyanures.

3. *L'hydrocérulignone* (dérivé du tétraoxydiphényle) ajouté à un cyanure alcalin et additionné d'acétate de cuivre en solution acétique, donne un précipité cristallin rouge pourpre.

Rem.: Les oxydants donnent la même réaction. Dans ce cas, on peut exposer un papier imbibé du réactif aux vapeurs d'acide cyanhydrique que l'on dégage par un acide plus dissocié.

Cyanogènes.

1. *Le chlorure ferrique* réagit avec les cyanogènes en milieu légèrement acide, en donnant:

- un précipité bleu de Prusse, avec les ferrocyanures,
- une coloration verdâtre, avec les ferricyanures,
- une coloration rouge sang, avec les sulfocyanures.

Rem.: Les thiosulfates décolorent le chlorure ferrique (par réduction).

2. *L'acide molybdique* donne, avec les sulfocyanures, une coloration rouge, soluble dans l'éther.

3. *Le sulfate ferreux* réagit avec les ferro- et ferricyanures, en solution acide. Il donne:

- une coloration bleue de Turnbull, avec les ferricyanures
- un précipité blanc, devenant bleu par oxydation, avec les ferrocyanures.

Réactif: Pour éviter l'oxydation du réactif, il est bon de le conserver à l'état sec, intimement broyé avec 3% de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Oxalique, Tartrique.

1. *La résorcine* en solution concentrée, additionnée d'un oxalate et d'acide sulfurique de façon à ne pas mélanger les deux liquides, donne un anneau bleu.

Rem.: L'acide tartrique donne un anneau rouge, à chaud. Tous les oxydants masquent la réaction.

2. *Le métavanadate d'ammonium (0,5%)*, additionné de quelques gouttes d'eau oxygénée, donne une coloration rouge rubis avec les oxalates.

Rem.: La solution ne doit contenir aucun réducteur inorganique (SO₂), ni les acides tartrique, citrique ou malique.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

Über Bixin.

(XIII. Mitteilung über Pflanzenfarbstoffe.)

Von P. Karrer, A. Helfenstein, Rose Widmer und Th. B. van Itallie.

(16. V. 29.)

Bixinformel.

Über die empirische Formel des Bixins existiert in der Literatur ein über 50 Jahre sich hinziehender Meinungs-austausch. Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung der Analysenresultate, wie sie die verschiedenen Autoren gefunden hatten:

<i>Kernot</i> ¹⁾	C 75,5%	H 11,5%
<i>Etti</i> ²⁾	C 74,64%	H 7,66%
<i>Zwick</i> ³⁾	C 74,71%	H 7,81%
<i>Marchlewsky</i> ⁴⁾ und <i>Matejko</i>	C 74,81%	H 7,47%
<i>Van Hasselt</i> ⁵⁾	C 75,52; 75,19; 75,43; 75,04; 75,51%	H 7,54; 7,57; 7,50; 7,63; 7,58%
<i>Heiduschka</i> und <i>Riffart</i> ⁶⁾ .	C 74,57; 74,78; 74,82; 74,48%	H 7,60; 7,53; 7,62; 7,80%
<i>Van Hasselt</i> ⁷⁾	C 75,67; 75,63; 75,55; 75,25%	H — 7,68; 7,57; 7,66%
<i>Herzig</i> und <i>Faltis</i> ⁸⁾ . . .	C 76,87; 77,17; 76,53; 76,77%	H 7,20; 7,10; 7,33; 7,72%
<i>Heiduschka</i> und <i>Panzer</i> ⁹⁾	C 75,87; 75,29; 74,86; 74,77; 74,68; 74,80; 74,75; 74,26; 75,38; 75,43; 75,21; 75,71; 75,60; 75,43; 75,35%	H 7,38; 7,29; 7,73; 7,70; 7,88; 7,88; 7,89; 7,90; 7,85; 7,93; 7,85; 7,50; 7,86; 7,68; 7,68; 7,57; 7,73%
<i>Herzig</i> und <i>Faltis</i> ¹⁰⁾ . . .	C 76,87; 77,17; 76,53%	

Auf Grund ihrer Analysenresultate schlugen *Heiduschka* und *Panzer* für Bixin die Formel $C_{25}H_{30}O_4$, *Herzig* und *Faltis* dagegen $C_{26}H_{30}O_4$ vor. *Herzig* und *Faltis* betonen in ihren Arbeiten, dass die Kohlenstoffbestimmungen bei diesem Farbstoff besondere Schwierigkeiten bereiten und nur unter besonderen Abänderungen der Verbrennungsapparatur richtige (d. h. die hohen) Kohlenstoffwerte erhalten werden.

Kürzlich¹¹⁾ haben sich auch *R. Kuhn* und *A. Winterstein* mit dem Orleansfarbstoff beschäftigt. Sie fanden dafür die Analysenwerte:

C 76,15; 75,97; 76,12 H 7,73; 7,64%

woraus sie, wie *Heiduschka* und *Panzer*, auf die Bruttoformel $C_{25}H_{30}O_4$ schliessen. Gestützt auf die Versuchsergebnisse der grundlegenden

¹⁾ J. 1849, 457.

²⁾ B. 11, 864 (1877).

³⁾ Arch. Pharm. 238, 58 (1900).

⁴⁾ Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905, 745.

⁵⁾ R. 30, 5 (1911).

⁶⁾ Arch. Pharm. 249, 46 (1911).

⁷⁾ R. 33, 192 (1914).

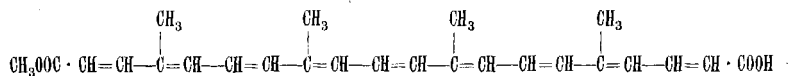
⁸⁾ M. 35, 1005 (1914).

⁹⁾ B. 50, 549, 1525 (1917).

¹⁰⁾ B. 50, 927 (1917).

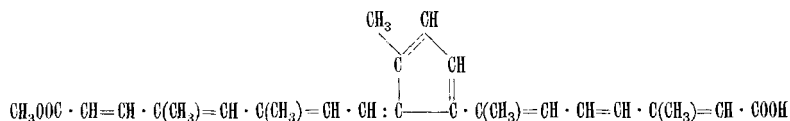
¹¹⁾ Helv. 11, 427, 716 (1928).

Arbeiten von *J. Rinke*, *J. F. B. van Hasselt*¹⁾ und *J. Herzig*²⁾, und in Kenntnis unserer Vorstellungen über die Konstitution des Safranfarbstoffes, des Crocetins, als einer aliphatischen Polyen-dicarbonssäure mit konjugierten Doppelbindungen, schlugen sie hierauf für Bixin die Konstitutionsformel



vor.

Demgegenüber halten *F. Faltis* und *F. Vieböck* in ihrer letzten Arbeit³⁾ an der Bixin-bruttoformel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4$ fest; sie machen sich von dem Bau des Farbstoffes folgende Vorstellung:



Wir haben uns ebenfalls mit dem Farbstoff beschäftigt und teilen im folgenden unsere Versuchsergebnisse mit. Für die ersten Untersuchungen stand uns in grösseren Mengen ein Bixinpräparat zur Verfügung, das uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. *R. Robinson* in London überlassen worden war, wofür wir Herrn Prof. *Robinson* herzlich danken.

Die exakte Analyse des Bixins schliesst zweifellos Schwierigkeiten in sich. Ausserordentlich zahlreiche Methoxylbestimmungen, die wir am Bixin ausführten, lieferten Werte, die für die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$ (*Heiduschka-Panzer*), und damit natürlich erst recht für die *Herzig-Faltis*'sche Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$ zu hoch waren. Wir fanden nämlich:

$$\text{OCH}_3 = 8,42 \quad 8,46 \quad 8,30 \quad 8,48 \quad 8,41\%$$

während sich berechnen für

$$\begin{array}{l} \text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_3(\text{OCH}_3) \quad 7,63\% \\ \text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_3(\text{OCH}_3) \quad 7,86\% \end{array}$$

Auch Herr Prof. *Pregl*, der so liebenswürdig war, in seinem Institut Methoxylbestimmungen ausführen zu lassen, fand Werte, die höher als die durch die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$ geforderten lagen, nämlich:

$$\text{OCH}_3 = 8,25; \quad 8,05; \quad 8,04$$

Diese Methoxylwerte wären am besten mit einer Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$ zu vereinen, die

$$\text{C} = 74,96 \quad \text{H} = 7,66 \quad \text{OCH}_3 = 8,42\%$$

verlangt. In unserer Mikroverbrennungsapparatur ausgeführte Elementaranalysen gaben wiederholt Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte,

¹⁾ l. c., sowie *I. J. Rinke* und *J. F. B. van Hasselt*, Chem. Weekblad **13**, 436, 1224 (1916); **14**, 888 (1917); *J. F. B. van Hasselt*, ebenda **13**, 429 (1916).

²⁾ l. c. ³⁾ B. **62**, 701 (1929).

die den vorstehenden nahe lagen. Doch zeigten Makroanalysen, die in besonders langen Röhren in der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt vorgenommen wurden, und für die wir Herrn Prof. *Schlöpfer* zu Dank verpflichtet sind, auf die Formel $C_{24}H_{27}O_3(OCH_3)$ stimmende Kohlenstoffzahlen:

$$C = 76,29; 76,41 \quad H = 7,52; 7,54$$

So wird man die Bixinformel $C_{24}H_{27}O_3(OCH_3)$, trotz der etwas zu hohen Methoxywerte, wohl als die zur Zeit wahrscheinlichste anzusehen haben, dies um so mehr, als beim Bixin-methylester, sowie beim perhydrierten Bixin-methylester die Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, sowie die Methoxybestimmungen damit in Einklang stehen.

Mit der Bixinformel von *Herzig* und *Faltis* harmonieren keine unserer Analysen des Bixins und seiner Derivate, und sie wird auch durch die Molekularrefraktion des Oktadecahydro-bixin-methylesters (Perhydrobixin-methylesters) widerlegt:

Molekular-refraktion, gefunden für Perhydro-bixin-methylester	
unter Zugrundelegung der Formel $C_{26}H_{50}O_4$	125,44
berechnet für $C_{26}H_{50}O_4$	125,57
Molekular-refraktion, gefunden für Perhydro-bixin-methylester	
unter Zugrundelegung der Formel $C_{27}H_{50}O_4$	129,0
berechnet für $C_{27}H_{50}O_4$	127,99

Der ermittelte Wert befindet sich somit nur bei Annahme der Formel $C_{26}O_{50}O_4$ mit dem berechneten in Übereinstimmung.

Norbixin, Iso-norbixin und Iso-bixin.

Durch Verseifen von Bixin mit Alkali haben *Etti* und *Zwick* zuerst ein Norbixin dargestellt, welches sie nach der Analyse der Salze als zweibasische Säure betrachteten. *Van Hasselt*¹⁾ hat die Verbindung ebenfalls durch Kochen von Bixin mit wässriger²⁾ Natronlauge dargestellt, sie aber als einbasische Säure aufgefasst. Er beschreibt sie als ein in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff unlösliches, in Äther, Aceton, Äthylacetat nur spurenweise, in Eisessig, Butyl- und Amylalkohol besser lösliches, in hellroten kleinen Krystallen auftretendes Produkt, das an der Luft autoxydabel ist, und keinen Schmelzpunkt besitzt. Später haben noch *Herzig* und *Faltis*³⁾ Norbixin in Händen gehabt, den Angaben *van Hasselt's* aber nichts Neues hinzugefügt und auch mit ungereinigtem Material gearbeitet.

Nach unseren Erfahrungen ist die alkalische Verseifung des Bixins ein Vorgang, dessen Verlauf sehr von der Art der Reaktionsbedingungen abhängt. Die mit wässrigem Alkali gewonnenen Produkte haben nicht besonders schöne Eigenschaften, sie krystallisieren allerdings, aber nicht völlig homogen, so dass uns ihre Einheitlichkeit fraglich erscheint.

¹⁾ R. **30**, 6 (1911).

²⁾ Nicht alkoholischer Lauge, wie *Herzig* und *Faltis*, A. **431**, 42 (1923) angeben.

³⁾ A. **431**, 62 (1923).

Wenn man reines Bixin vorsichtiger verseift, z. B. durch Schütteln mit methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur oder auch bei 65°, erhält man ein Norbixin, das von dem *van Hasselt'schen* Präparat verschieden ist. Es lässt sich aus Eisessig gut umkrystallisieren, erscheint daraus in einheitlich aussehenden derben, z. T. zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich in wässriger Natronlauge leicht auf, ist schwach autoxydabel¹⁾ und schmilzt nach vorgängigem Sintern bei 254—255° (unkorr.), ohne dass die einzelnen Tropfen zusammenfließen. Die Substanz ist methoxylfrei und ihre Analyse stimmt auf Norbixin $C_{24}H_{28}O_4$. Ausbeute an analysenreinem Produkt ca. 50% der Theorie.

Nimmt man die Verseifung des Bixins statt mit methylalkoholischer Kalilauge mit kochender äthylalkoholisch-wässriger Kalilauge vor, so erhält man neben dem Norbixin in kleiner Menge eine isomere Verbindung, Iso-norbixin, die sich von Norbixin in ihren Eigenschaften sehr stark unterscheidet. Sie gibt nämlich in Wasser sehr schwer lösliche Alkalisalze, lässt sich aus Eisessig, in dem sie äusserst wenig löslich ist, kaum umkrystallisieren, kommt aber aus Pyridin in prachtvollen, rhomboedrischen Blättchen heraus (Pyridinsalz?), die einen starken blaueroten Oberflächenglanz besitzen. Darin gleicht sie dem α -Crocetin. Die Substanz gehört zu den schönsten Verbindungen der Bixinreihe. Sie schmilzt auch bei 300° noch nicht, und erweist sich als luftbeständig. Auch sie ist methoxylfrei, und da sich ihre analytische Zusammensetzung nicht von derjenigen des Norbixins unterscheidet, liegt ein Isomeres vor. Die nächstliegende, aber noch genauer zu prüfende Annahme ist die einer geometrischen Isomerie zwischen den beiden Substanzen; Iso-norbixin kann aus Norbixin durch Umlagerung an einer Doppelbindung entstanden sein.

Teilweise Umwandlung des Norbixins in Iso-norbixin ist auch durch längeres Kochen des ersteren mit wässriger, schlechter mit äthylalkoholischer Kalilauge, möglich, was dafür spricht, dass es sich beim Iso-norbixin um ein Sekundärprodukt handelt und es nicht direkt aus Bixin im Verseifungsprozess entsteht.

Übrigens war die Ausbeute an Iso-norbixin bei den einzelnen Versuchen sehr verschieden; es scheint, dass noch nicht erkannte Faktoren die Umwandlung des Norbixins begünstigen können.

Ein viel bequemerer Verfahren, von der Bixinreihe in diejenige des Iso-bixins zu gelangen, ist die Umlagerung des Bixins in Iso-bixin und diejenige von Bixin-methylester in Iso-bixin-methylester durch Einwirkung von Jod. Wenn man Bixin-methylester in Essigester mit etwas Jod versetzt, so krystallisiert nach kurzem Stehen Iso-bixin-methylester aus; in analoger Weise (vergl. experimentellen Teil) erhält man aus Bixin und Jod Iso-bixin.

¹⁾ Innerhalb 4 Wochen betrug die Gewichtszunahme des im Exsikkator aufbewahrten Präparates ca. 2%.

Das so dargestellte Iso-bixin ist in organischen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als Bixin und ist wahrscheinlich identisch mit dem β -Bixin, welches *Herzig* und *Faltis* einmal bei der Verarbeitung einer Orleandroge auf Bixin statt des letzteren isoliert haben¹⁾. Ob sich jenes β -Bixin wirklich schon in der Pflanze vorfand, oder sich erst bei der Aufarbeitung der Droge sekundär aus Bixin gebildet hat, möchten wir dahingestellt sein lassen; wir erhielten ebenfalls einmal bei einer Bixindarstellung zur Hauptsache Iso-bixin, zweifellos aber nicht als Primärprodukt, da dieselbe Droge bei anderen Extraktionen wie gewöhnlich Bixin lieferte; irgend eine katalytisch wirkende Beimengung muss in jenem Fall die Umlagerung zu Iso-bixin herbeigeführt haben.

Iso-bixin-methylester, durch Umlagerung von Bixin-methylester mittels Jod erhalten, krystallisiert prachtvoll in kurzen, spitzen Nadeln, meist zu viergeteilten Sternen verwachsen, schmilzt bei 200—201° und ist identisch mit dem Ester, der aus Iso-norbixin (durch Alkalibehandlung erzeugt) bei der Einwirkung von Diazomethan entsteht.

Der leichte Übergang der Bixinverbindungen in die Glieder der Iso-bixinreihe beweist, dass Bixin die labilere, Iso-bixin die stabilere Form dieser Isomeren darstellt. Bei den Crocetinen sind ähnliche Umlagerungen bisher nicht gelungen, und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Crocetine stereochemisch den Iso-bixinverbindungen, nicht den Bixin-körpern entsprechen. Dies drückt sich auch in den übrigen Eigenschaften der drei Farbstoffe aus, was folgende Tabelle deutlich zeigt. (Die Bixin-Verbindungen, als die höher molekularen Substanzen, lassen bei analogem Bau höhere Schmelzpunkte erwarten.)

α -Crocetin	Iso-norbixin	Norbixin
Nicht autoxydabel	Nicht autoxydabel	Autoxydabel
Alkalisalze sehr schwer löslich	Alkalisalze sehr schwer löslich	Alkalisalze leicht löslich
Smp. 273° (unkorr.)	Bei 300° nicht geschmolzen	Smp. 254-255°
Smp. des Monomethylesters 206° (unkorr.)	Smp. des Monomethylesters 217° (unkorr.)	Smp. des Monomethylesters 194° (unkorr.)
Smp. des Dimethylesters 203° (unkorr.)	Smp. des Dimethylesters 200-201° (unkorr.)	Smp. des Dimethylesters 163-164° (unkorr.)

Dihydro-norbixin und Dihydro-bixin.

Dihydro-bixine und Dihydro-norbixine finden sich zu verschiedenen Malen in älteren Arbeiten erwähnt. *J. F. B. van Hasselt*²⁾ unterscheidet z. B. drei Dihydro-bixine (α -, β -, γ -), die bei verschiedenen

¹⁾ A. 431, 65 (1923).

²⁾ R. 30, 21 u. ff. (1910); Chem. Weekbl. 13, 429 u. ff. (1916).

Reduktionsmethoden entstehen sollen. Diese Verhältnisse sind sicherlich so kompliziert, dass sie ein sehr eingehendes Studium notwendig machen.

Wir teilen hier zunächst unsere Erfahrungen bei der Gewinnung eines Dihydro-norbixins und Dihydro-bixins mit, welches wir einerseits zwecks weiterer Kontrolle der Bixinformel, andererseits zum Vergleich mit dem kürzlich auf gleiche Art erhaltenen Dihydro- α -crocetin darstellten.

Das erste Dihydro-norbixin beschreibt *van Hasselt*¹⁾; es wurde durch Reduktion des Norbixins mit Zinkstaub in Eisessig oder Natronlauge gewonnen, stellte ein in Eisessig und Alkohol wenig lösliches, gelbes, autoxydables, bei 235° ohne Schmelzen sich zersetzendes Produkt dar. Später²⁾ gibt derselbe Autor an, durch Reduktion des Norbixins mit Hydrosulfit ein zweites, hellrotes, nur in Pyridin lösliches Hydroderivat, und durch Reduktion mit Titan(III)chlorid ein drittes, fahlrotes, aus Essigsäure-anhydrid krystallisierbares Hydro-norbixin erhalten zu haben, für die Analysen in der zitierten Abhandlung nicht zu finden sind.

Wir haben die Reduktion unseres Norbixins (vergl. oben) genau in gleicher Weise durchgeführt wie die kürzlich beschriebene Darstellung des Dihydro- α -crocetins. Wenn man die mit Titantrichlorid (2 Mol.) erwärmte ammoniakalische Norbixinlösung (1 Mol.) abnutscht, so erhält man ein gelbes Filtrat, aus dem nach dem Ansäuern Dihydro-norbixin flockig gefällt wird. Man schüttelt es mit viel Äther, in dem es sich recht schwer löst, aus, und gewinnt nach dem raschen Konzentrieren desselben ein ockergelbes, in Drusen krystallisierendes Dihydro-norbixin, dessen Analyse auf die Formel $C_{24}H_{30}O_4$ passt. Oberhalb 200—210° sintert es etwas zusammen, ohne zu schmelzen. Nach der Art der Herstellung und nach dem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten scheint es das richtige Analogon des α -Dihydro-crocetins zu sein. Es löst sich in Äther, Alkohol und Eisessig ziemlich schwer.

Neben dem Dihydro-norbixin tritt bei der Reduktion von Norbixin mit Titantrichlorid eine zweite, in Äther unlösliche, rotbraune, Flocken bildende zweite Verbindung auf. Diese Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, kann aber aus Essigsäure-anhydrid in fahlroten Krystallen erhalten werden. Diese Eigenschaft, sowie die Farbe und die Nichtschmelzbarkeit lassen die Vermutung zu, dass dieses Produkt identisch oder analog jenem ist, das *van Hasselt* bei der Reduktion mit Titan(III)chlorid erhielt. Wir halten es jedoch für kein Dihydro-norbixin, wogegen schon die dunkle Farbe spricht; Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte liegen tiefer.

Dihydro-norbixin ist eine sehr Sauerstoff-empfindliche Substanz, die beim Stehen an der Luft fast ebenso schnell wie Dihydro- α -crocetin

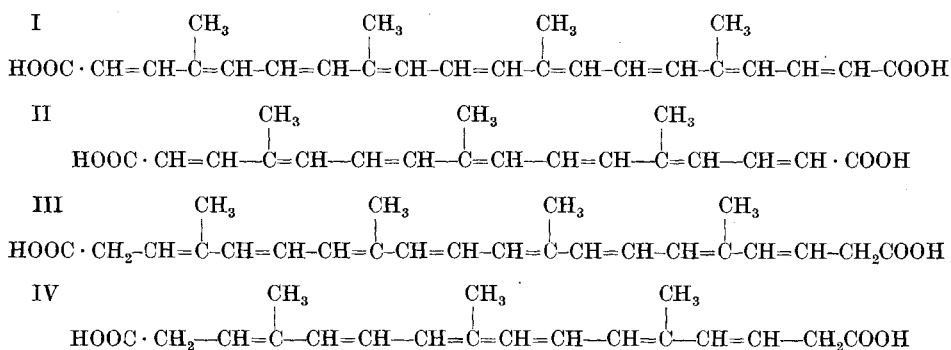
¹⁾ R. 30, 25 (1910).

²⁾ Chem. Weekblad 13, 429—36 (1916).

der Oxydation anheim fällt. Die nachstehende Tabelle lässt dies deutlich erkennen; die Substanzen wurden im luftgefüllten Exsikkator aufbewahrt.

Zeit in Stunden	Gewichtszunahme in % von α -Dihydro-crocetin	Gewichtszunahme in % von Dihydro-norbixin
0	—	
16	1,16	0,59
40	3,83	1,40
88	12,2	6,94
112	15,99	10,35
136	17,38	13,21
160	19,04	15,31
184	20,00	16,84
208	20,15	18,20
280	21,10	19,89
304	20,97	19,92
328	20,91	20,51
520	—	23,47

Dihydro-norbixin enthält mit 8 konjugierten Doppelbindungen eine Doppelbindung mehr wie α -Crocetin, und es ist deshalb interessant, zwischen den Eigenschaften des Norbixins (I), Iso-norbixins, α -Crocetins (II) und Dihydro-norbixins (wahrscheinlich III) einen Vergleich zu ziehen; dazu führen wir noch jene des Dihydro- α -crocetins (wahrscheinlich IV) an:



Wie es gelingt, aus α -Crocetin durch Einwirkung eines Titan(III)-chlorid-überschusses die Reduktion über die Dihydrostufe hinaus zu führen, ist es auch möglich, Norbixin durch mehr Titantrichlorid weiter, wahrscheinlich zur Tetra- oder Hexa-hydrostufe zu reduzieren. Das Tetra- oder Hexahydro-norbixin wird dabei wie sein Analogon in der Crocetinreihe zunächst ölig erhalten, eine Folge seiner mangelnden Einheitlichkeit in stereochemischer, vielleicht auch struktureller Hin-

sicht. Es kann allerdings, z. B. durch Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff, auch als feste, aber amorphe Abscheidung gewonnen werden, was, wie wir nachträglich feststellten, auch beim entsprechenden Croceterivat möglich ist. Die amorphe Beschaffenheit der Substanz lässt eine sichere Entscheidung, ob ein Tetrahydro- oder Hexahydroderivat oder eine Mischung von beiden vorliegt, noch nicht zu; wir erhoffen sie von der analytischen Untersuchung der Spaltstücke des Ozonabbaus. Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot, bedeutend roter als diejenige des Hexa-(oder Tetra)hydro-crocetins.

	Nor-bixin	Iso-nor-bixin	α -Crocetin	Dihydro-norbixin	Dihydro- α -crocetin
Farbe der festen Substanz . . .	rot	blaurot	rot	ockergelb	schwefelgelb
Lösungsfarbe . .	braunrot	braunrot	orangerot	goldgelb	schwefelgelb
Schmelzp. bezw. Sinterungspunkt	254—255°	über 300°	274°	sintert etwas oberhalb 200°	193—194°
Beständigkeit geg. Luftsauerstoff .	unbeständig	beständig	beständig	unbeständig	unbeständig
Lösungsfarbe in konz. H ₂ SO ₄ .	grünlichblau	grünlichblau	indigoblau	indigoblau	bordeauxrot
Löslichkeit in Pyridin	leicht löslich	zieml. schwer löslich	zieml. schwer löslich	leicht löslich	leicht löslich
Löslichkeit in wässrig. Alkali	leicht	sehr schwer	sehr schwer	leicht	leicht

Auch das Tetra-(oder Hexa-)hydro-norbixin nimmt, wie die entsprechende Crocetinverbindung, innerhalb 10 Tagen an der Luft an Gewicht nicht zu; es ist daher nicht oder wenig autoxydabel, ganz im Gegensatz zum Dihydro-norbixin, welches man dem Einfluss des Sauerstoffs nicht schnell genug entziehen kann.

Viel glatter als die Reduktion des Norbixins verläuft diejenige des Bixins mittels Titantrichlorid zu Dihydro-bixin. Diese prachtvoll, in goldgelben Blättchen krystallisierende Substanz entsteht leicht in einer Ausbeute von über 50%. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 207—208° (unkorr.).

Bixin-methylester.

Diese, schon von *van Hasselt*¹⁾ beschriebene Verbindung haben wir aus Bixin teils mittels Diazomethan in Chloroform-Lösung, teils mit Dimethylsulfat hergestellt. Sie krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in prachtvollen rhombischen Tafeln und besitzt den Smp.

¹⁾ Chem. Weekbl. 6, 480 (1909).

163—164⁰ (unkorr.); ihre Analyse führte zu Werten, die mit der Formel $C_{24}H_{26}O_2(OCH_3)_2$ in genügender Übereinstimmung stehen.

$C_{24}H_{26}O_2(OCH_3)_2$	Ber. C 76,43	H 7,90	OCH ₃ 15,2%
	Gef. „ 76,15	„ 7,78	„ 15,04%

Perhydro-bixin, Perhydro-bixin-methylester und Perhydro-norbixin-diamid.

Perhydro-bixin: Die durchgreifende Reduktion des Bixins mit Platin und Wasserstoff haben zuerst *Herzig* und *Faltis*¹⁾ beschrieben; sie wurde später von *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *W. Wiegand* wiederholt²⁾. Auch wir haben sie öfter ausgeführt und beobachteten dabei folgende Aufnahmen von Wasserstoff:

I. 1,087 g Bixin absorbierten (in Essigester)	542,3 cm ³ H ₂ (0 ⁰ , 760 mm)
II. 2,0 g Bixin absorbierten (in Essigester)	1012 cm ³ H ₂ (0 ⁰ , 760 mm)
III. 8,28 g Bixin absorbierten (in Essigester)	4077 cm ³ H ₂ (0 ⁰ , 760 mm)
Berechnete Werte für C ₂₅ H ₃₀ O ₄ (mit 9 Doppelbind.)	I. 556 cm ³ H ₂ (0 ⁰ , 760 mm)
	II. 1023 cm ³ H ₂ (0 ⁰ , 760 mm)
	III. 4236 cm ³ H ₂ (0 ⁰ , 760 mm)

Die beobachteten Wasserstoffaufnahmen liegen also alle gegenüber der Theorie etwas tief.

Perhydro-bixin ist ein farbloses, wasserklares Öl und, auch vor der Destillation beobachtet, optisch inaktiv.

Im Vakuum bei 0,3 mm geht es zwischen 213—217⁰ über. Trotz diesen naheliegenden Siedegrenzen ist das Destillat nicht ganz einheitlich. Wir teilten es in 4 Fraktionen ein: einen kleineren ersten Vorlauf, einen zweiten Vorlauf (ca. 25%), die Hauptfraktion (ca. 50%) und einen Nachlauf (ca. 25%). Bei der Titration in alkoholischer Lösung (Phenolphthalein) verbrauchten die Fraktionen folgende Alkalimengen:

	Ber. f. C ₂₅ H ₄₈ O ₄
2. Vorlauf: 0,4067 g — 9,95 cm ³ 0,1-n. NaOH	9,8 cm ³ 0,1-n. NaOH
Hauptfraktion: 0,3707 g — 9,15 cm ³ 0,1-n. NaOH	9,0 cm ³ 0,1-n. NaOH
Nachlauf: 0,47402 g — 12,0 cm ³ 0,1-n. NaOH	11,5 cm ³ 0,1-n. NaOH

Insbesondere der Nachlauf erforderte somit nicht unerheblich mehr Lauge als die Formel C₂₅H₄₈O₄ verlangt.

¹⁾ A. 431, 40 (1923).

²⁾ Helv. 11, 723 (1928).

Die Methoxylzahlen waren:

2. Vorlauf	7,8% OCH ₃
Nachlauf	7,5% OCH ₃
Ber. f. C ₂₄ H ₄₅ O ₃ (OCH ₃)	7,5% OCH ₃

Bei der Verseifung des Perhydro-bixins zu Perhydro-norbixin hielten wir uns im wesentlichen an die Vorschrift von *Herzig* und *Faltis*¹⁾. Das ölige Perhydro-norbixin kam ohne Destillation, jedoch nach längerem Trocknen im Hochvakuum zur Untersuchung:

0,30598 g Subst. erforderten zur Neutralisation	0,059988 g NaOH.
Ber. für eine Dicarbonsäure C ₂₄ H ₄₆ O ₄ :	0,0614 g NaOH.

Perhydro-bixin-methylester: Zur Darstellung dieser Verbindung haben wir Perhydro-bixin teils mit Diazomethan, teils mit Dimethylsulfat in Alkali methyliert. In beiden Fällen erhält man dieselbe wasserklare, ölige Verbindung, die unter 0,3—0,4 mm Druck bei 203—205° unzersetzt destilliert. Sowohl ihre Mol.-Refraktion (vergl. S. 743), wie ihre Analysen harmonieren mit der Formel C₂₆H₅₀O₄.

C ₂₆ H ₅₀ O ₄	Ber. C 73,17	H 11,82	OCH ₃ 14,5%
	Gef. „ 73,04; 73,21	„ 11,42; 11,77	„ 14,41; 14,62%

Perhydro-norbixin-diamid haben auch *F. Faltis* und *Franz Vieböck*²⁾ kürzlich beschrieben. Wir können ihre Angaben über die Eigenschaften des Diamids im wesentlichen bestätigen. Den Schmelzpunkt fanden wir nach 10-maligem Umkrystallisieren bei 111° (*Faltis* und *Vieböck* 107—109°); die Analyse zeigte 7,03% N (Ber. f. C₂₄H₄₈O₂N₂ 7,07% N).

Ergänzungen zum experimentellen Teil.

Analysen des Bixins.

0,1378 g Subst. gaben	0,3855 g CO ₂ und	0,0933 g H ₂ O	
0,0828 g Subst. gaben	0,2320 g CO ₂ und	0,0562 g H ₂ O	
0,006620 g Subst. gaben	0,004220 g AgJ	(Methoxylbest.)	
0,006240 g Subst. gaben	0,00400 g AgJ		
0,006310 g Subst. gaben	0,003965 g AgJ		
0,00643 g Subst. gaben	0,00413 g AgJ		
0,00704 g Subst. gaben	0,00448 g AgJ		
0,003508 g Subst. gaben	0,00219 g AgJ	} Analysen Prof <i>Pregl</i>	
0,005715 g Subst. gaben	0,00349 g AgJ		
0,003748 g Subst. gaben	0,00229 g AgJ		
C ₂₄ H ₂₇ O ₃ (OCH ₃)	Ber. C 76,14		H 7,67
	Gef. „ 76,29; 76,41	„ 7,52; 7,54	„ 8,42; 8,46; 8,30; 8,48; 8,41; 8,25; 8,05; 8,04%

Analysen des Bixin-methylesters, Perhydro-bixins und Perhydro-bixin-methylesters.

Bixin-methylester: 1 g krystallisiertes Bixin wird mit 150 cm³ Chloroform aufgeköcht, wobei es sich grösstenteils, jedoch nicht voll-

¹⁾ A. **431**, 52 (1923).

²⁾ B. **62**, 706 (1929).

³⁾ Die Formel C₂₂H₂₅O₃(OCH₃) würde 8,42% OCH₃ erfordern.

ständig, löst. Zu der abgekühlten Flüssigkeit gibt man eine ätherische Diazomethanlösung (bereitet aus 2 cm³ Nitroso-methyl-urethan). Nach mehrstündigem Stehen wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst, und diese Lösung mit dem doppelten Volumen heissem Alkohol verdünnt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte krystallisiert Methylbixin in gut ausgebildeten Krystallen aus. Smp. 163—164°.

0,00877 g Subst. gaben 0,024480 g CO₂ und 0,00610 g H₂O
 0,005770 g Subst. gaben 0,006570 g AgJ (Methoxylbestimmung)

C₂₄H₂₆O₂(OCH₃)₂ Ber. C 76,43 H 7,90 OCH₃ 15,2%
 Gef. „ 76,15 „ 7,78 „ 15,04%

Perhydro-bixin: Methoxylbestimmungen:

0,009595 g Subst. gaben 0,005520 g AgJ
 0,007795 g Subst. gaben 0,00406 g AgJ (Vorlauf Fraktion)
 0,008840 g Subst. gaben 0,00501 g AgJ (Nachlauf Fraktion)

C₂₅H₂₆O₄ Ber. OCH₃ 7,5%
 Gef. „ 7,60; 6,88; 7,48%

Perhydro-bixin-methylester: Die Methylierung des Perhydro-bixins haben wir teils mittelst Diazomethan in ätherischer Lösung, teils mit Dimethylsulfat und Alkali ausgeführt. Bei letzterem Verfahren benutzten wir folgende Arbeitsmethode:

1,7 g hydriertes Bixin werden in wenig Aceton gelöst, 1 Mol. Kaliumhydroxyd in Form normaler wässriger Kalilauge hinzugefügt, und die Reaktionsmasse vorsichtig mit so viel Aceton weiter verdünnt, dass keine Fällung des Alkalisalzes erfolgt. Zu dieser Lösung gibt man die 3 Mol. entsprechende Menge Dimethylsulfat und tropft unter gleichzeitigem Turbinieren innerhalb 2 Stunden 2 Mol. verdünnte acetonische Kalilauge ein. Dann bleibt die Reaktionsmasse über Nacht stehen. Es hat sich jetzt ein Öl ausgeschieden, von dem man die überstehende Flüssigkeit abgiesst; das Öl wird in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mit Sodalösung, hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, der Äther verdampft, und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Siedepunkt des Perhydro-bixin-methylesters 203—205° unter 0,3 bis 0,4 mm.

d₄¹⁹ = 0,924 n_D = 1,45597 Mol.-Refr. 125,44 (für C₂₆H₅₀O₄)

0,01221 g Subst. gaben 0,03269 g CO₂ und 0,01245 g H₂O
 0,007280 g Subst. gaben 0,019545 g CO₂ und 0,007640 g H₂O
 0,008535 g Subst. gaben 0,009310 g AgJ (Methoxylbestimmung)
 0,009780 g Subst. gaben 0,010820 g AgJ (Methoxylbestimmung)

C₂₆H₅₀O₄ Ber. C 73,17 H 11,82 OCH₃ 14,5%
 Gef. „ 73,04; 73,21 „ 11,42; 11,77 „ 14,41; 14,62%

Perhydro-norbixin-diamid: Zur Darstellung des Perhydro-norbixin-dichlorids löst man Perhydro-norbixin in Chloroform, gibt 2 Mol. Phosphorpentachlorid hinzu, wobei sogleich heftige Reaktion einsetzt. Nach dem Abflauen derselben erwärmt man die Masse 1—2

Stunden auf dem Wasserbad, destilliert hierauf das Chloroform im Vakuum auf dem Wasserbad ab, und vertreibt die letzten Reste von Phosphoroxychlorid durch wiederholtes Zufügen von Petroläther und Abdestillieren desselben im Vakuum. Das zurückbleibende ölige Chlorid wird hierauf tropfenweise in konz. wässriges Ammoniak, welches man stark rührt, eingegossen. Das Amid scheidet sich sogleich aus. Man lässt die Masse über Nacht stehen, saugt das ausgefallene Diamid ab, und krystallisiert es nach dem Trocknen wiederholt aus Essigester um. Smp. 111°.

0,00748 g Subst. gaben 0,47 cm³ N₂ (21°, 733 mm)
 $C_{24}H_{48}O_2N_2$ Ber. N 7,07%
 Gef. „ 7,03%

Norbixin und Iso-norbixin.

a) Verseifung des Bixins mit methylalkoholischer Lauge bei Zimmertemperatur.

3 g Bixin wurden mit 210 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur 26 Stunden geschüttelt, der Flascheninhalt hierauf mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, worauf Lösung der in der alkoholischen Lauge teilweise ausgefallenen Substanz eintrat. Aus dieser Flüssigkeit destilliert man die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum bei 35° ab und säuert hierauf die rückständige Lösung an. Dabei scheidet sich sofort das rohe Verseifungsprodukt in roten Flocken aus, die abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet werden. Dieses Produkt krystallisiert man aus kochendem Eisessig um, und zwar zweckmässig so, dass die erste Extraktion nur mit wenig Eisessig, der zur Lösung der ganzen Substanz nicht hinreicht, ausgeführt wird. In ihr sammelt sich die Hauptmenge der Verunreinigungen an, und aus den späteren Extrakten krystallisiert ein bedeutend schöneres Produkt. Ausbeute an reinstem Präparat 1,5 g (mit Aufarbeitung der Krystallisationsmutterlauge).

Dieses Norbixin kommt aus dem Eisessig beim Erkalten in breiten, schönen Nadeln heraus. Es sintert nach dem Trocknen bei ca. 250°, zeigt bei ca. 255° Tropfenbildung, ohne dass diese Tropfen eigentlich zusammen- oder abfliessen. Die Verbindung ist etwas autoxydabel. Sie löst sich sehr leicht in wässrigen Alkalilauge; beträchtlich in Eisessig, Äthylalkohol und Methylalkohol, besonders in der Hitze; schwerer wird sie von Essigester und Chloroform, noch weniger von Äther aufgenommen; Wasser färbt sie gar nicht an.

0,008300 g Subst. gaben 0,022980 g CO₂ und 0,005660 g H₂O
 $C_{24}H_{28}O_4$ Ber. C 75,75 H 7,42%
 Gef. „ 75,53 „ 7,62%

b) Verseifung des Bixins mit siedender methylalkoholischer Lauge. 3 g Bixin wurden mit 200 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Lauge zwei Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht, und hierauf sofort in der gleichen Art, wie oben angegeben, aufgearbeitet.

Das hierbei gewonnene reine Norbixin unterscheidet sich nicht von dem vorbeschriebenen Präparat, doch war die Ausbeute an ganz reinem Produkt etwas kleiner (1,0 g). Iso-norbixin wurde hier nicht beobachtet.

c) Verseifung des Bixins mit äthylalkoholisch-wässriger Kalilauge. Wir kochten 2 g Bixin mit 150 cm³ 10-proz. äthylalkoholischer Kalilauge während zwei Stunden auf dem Wasserbad, fügten hierauf 150 cm³ Wasser hinzu und destillierten den Alkohol im Vakuum grösstenteils ab. Hierauf wurde die wässrig-alkalische Flüssigkeit noch mehrere Stunden gekocht. Im Gegensatz zu den vorbeschriebenen Verseifungen blieb im vorliegenden Fall nach dem Verjagen des Alkohols ein schwer löslicher Niederschlag in der wässrig-alkalischen Flüssigkeit ungelöst. Er wurde durch Abnutschen abgetrennt und mit Wasser, von dem er sehr wenig aufgenommen wird, ausgewaschen. In ihm liegt das Natriumsalz des Iso-norbixins vor.

Zwecks Überführung in die freie Säure lösten wir dieses Salz in viel heissem Wasser, filtrierten, schieden im Filtrat durch Salzsäure die freie Farbsäure aus und krystallisierten sie nach dem Trocknen aus Pyridin um. Sie löst sich darin in der Wärme ziemlich leicht; nach dem Erkalten krystallisierten prachtvolle, wohl ausgebildete, rhomboedrisch aussehende Blättchen aus, die wahrscheinlich das Pyridinsalz des Iso-norbixins sind und somit dem Pyridinsalz des α -Crocetins entsprechen. Das Pyridin lässt sich, wie beim Pyridin- α -Crocetin, auch aus der vorliegenden Verbindung sehr leicht, z. B. durch Waschen mit Alkohol oder durch einfaches Trocknen völlig austreiben.

Das so gewonnene Iso-norbixin bildet prachtvolle Blättchen mit intensivem Oberflächenglanz. Es ist in Eisessig und Amylalkohol sehr schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. Als sehr charakteristisch müssen die äusserst schwer löslichen Alkalisalze des Iso-norbixins bezeichnet werden. Wenn man die reine Verbindung in Wasser suspendiert und etwas Alkalilauge hinzufügt, so verwandelt sie sich ziemlich rasch in ein gelbes, krystallines Pulver, das aus dem Alkalisalz der Farbsäure besteht, und in kaltem Wasser so wenig löslich ist, dass es dasselbe kaum anfärbt. Auch bei Siedehitze löst sich wenig; nach dem Erkalten krystallisiert das Salz wieder aus.

Die Analyse des Iso-norbixins führte zu folgenden Werten:

0,005018 g Subst. gaben 0,01394 g CO₂ und 0,00314 g H₂O

0,004255 g Subst. gaben 0,01185 g CO₂ und 0,00275 g H₂O

C ₂₄ H ₂₈ O ₄	Ber. C 75,75	H 7,42%
	Gef. „ 75,76; 75,88	„ 7,00; 7,23%

Darstellung von Iso-bixin-methylester und Iso-bixin.

Zur Herstellung des Iso-bixin-methylesters lösten wir 2,444 g Bixin-methylester in 300 cm³ Essigester, gaben nach dem Abkühlen

eine konz. Lösung von 1,52 g Jod in Essigester hinzu und liessen die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur stehen. Im Verlauf einiger Tage krystallisiert Iso-bixin-methylester in blau-violetten, stark metallglänzenden Kryställchen aus. Er wird nach dem Abnutschen aus Essigester oder aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Aus dem letzteren Lösungsmittel erscheint er in breiten, zu sternförmigen Gebilden verwachsenen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 200—201°, seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist ungefähr dieselbe wie diejenige des Bixin-methylesters.

0,009155 g Subst. gaben 0,02556 g CO₂ und 0,006315 g H₂O
 0,00784 g Subst. gaben 0,009425 g AgJ (Methoxylbestimmung)

C ₂₆ H ₃₂ O ₄	Ber. C 76,42	H 7,90	OCH ₃ 15,2%
	Gef. „ 76,14	„ 7,72	„ 15,88%

Identisch mit diesem Produkt erwies sich das Methylierungsprodukt des Iso-norbixins.

Auch Bixin lässt sich durch Jod in Iso-bixin umlagern. Zu diesem Zweck wird z. B. 1 g Bixin in 250 cm³ Chloroform gelöst. Dazu gibt man 0,65 g Jod und lässt die Lösung über Nacht stehen. Es fällt eine geringe Menge eines Niederschlages aus, der noch nicht untersucht worden ist. Man filtriert davon ab, fällt aus der Lösung durch Zusatz von 1 Liter Petroläther ein jodhaltiges, nicht krystallisiertes braunschwarz gefärbtes Produkt aus. Beim Umkrystallisieren aus Aceton schlägt die Farbe sofort nach Rot um, und das Iso-bixin krystallisiert beim Erkalten in gelben rhombischen Täfelchen aus, die bei 216—127° unter Aufschäumen schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es bedeutend schwerer löslich als Bixin.

0,00860 g Subst. gaben 0,024025 g CO₂ und 0,00617 g H₂O

Ber. C 76,10	H 7,67%
Gef. „ 76,17	„ 8,03%

Wird die oben erwähnte jodhaltige Ausfällung mit Benzol oder Ligroin erwärmt, so tritt vollständige Verharzung, unter Bildung eines unlöslichen schwarzen Produktes ein.

Dihydro-norbixin.

0,45 g aus Eisessig krystallisiertes Norbixin (1 Mol.) wurden in 200 cm³ Wasser, welche 0,1068 g (2,1 Mol.) Natriumhydroxyd enthielten, unter Erwärmen gelöst, hierauf 5 cm³ 20-proz. Ammoniak hinzugefügt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nachher mit 3,134 g 15-proz. Titantrichloridlösung, welche 0,452 g Titan(III)chlorid (2,3 Mol.) enthielt, vereinigt. Diese Reaktionsmasse hielten wir während 10 Minuten bei gelindem Sieden. Ihre Farbe ging rasch von blauschwarz nach braun über. Jetzt nutschten wir den Niederschlag heiss ab, wuschen ihn mit heissem Wasser, dem man etwa 1 cm³ Ammoniak zugesetzt hatte, nach, und säuerten die klaren Filtrate sofort mit Salzsäure an. Dabei scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab.

Zur Extraktion des in diesem Niederschlag enthaltenen Dihydro-norbixin wurde die ganze Masse mit 500 cm³ Peroxyd-freiem Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der filtrierten Extrakte krystallisierte das Dihydro-norbixin in warzenartigen, kugeligen Formen aus (0,04 g). Wie bei der Darstellung des Dihydro- α -crocetins¹⁾ ist es auch im vorliegenden Falle zweckmässig, das Eindampfen der Ätherlösung sehr schnell vorzunehmen. Zur Analyse krystallisierten wir das Dihydro-norbixin nochmals aus Äther um. Es braucht hiezu sehr viel Lösungsmittel, da die Verbindung in Äther schwer löslich ist. Das Produkt der zweiten Krystallisation besass denselben Sinterungspunkt wie vor der Rekrystallisation. Diese Sinterung tritt bei 197° ein, ohne dass die Verbindung vollständig schmilzt, bezw. zusammenfliesst.

Dihydro-norbixin löst sich leicht in Eisessig, Essigester, Alkohol, Aceton, Chloroform, weniger in Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin wird davon überhaupt nicht angefärbt.

0,00740 g Subst. gaben 0,02043 g CO₂ und 0,00528 g H₂O
 $C_{24}H_{30}O_4$ Ber. C 75,35 H 7,91%
 Gef. „ 75,29 „ 7,96%

Dihydro-bixin.

2 g Bixin wurden in ca. 200 cm³ Alkohol aufgeköcht und 20 cm³ 20-proz. Ammoniak hinzugefügt, worauf rasch Lösung eintrat. Dazu goss man in der Wärme 11,50 g 15-proz. Titantrichloridlösung und hielt das Gemisch 5 Minuten unter Umschwenken bei 50°. Die Farbe der Lösung verschob sich dabei rasch von Rot nach Gelb. Dann wurde abgenutscht und das Filtrat mit Salzsäure kongosauer gemacht, 300 cm³ Chloroform und 200 cm³ Wasser hinzugefügt, und das Gemisch durchgeschüttelt. Die Chloroform-schicht haben wir abgetrennt und — zur Extraktion des Alkohols — mit einem Liter Wasser durchgeschüttelt, worauf das Dihydro-bixin als hellorange gefärbter Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgenutscht und aus Chloroform umkrystallisiert. Das Produkt krystallisiert in gelben, beinahe quadratischen, rhombischen Täfelchen, die nach Sintern von 190° an bei 207—208° schmelzen.

0,00862 g Subst. gaben 0,028095 g CO₂ und 0,006275 g H₂O
 0,00726 g Subst. gaben 0,004455 g AgJ (Methoxybest.)
 0,007875 g Subst. gaben 0,004845 g AgJ „ „
 $C_{25}H_{32}O_4$ Ber. C 75,71 H 8,14 OCH₃ 7,84%
 Gef. „ 75,63 „ 8,14 „ 8,11; 8,13%

Tetra- oder Hexa-hydro-norbixin.

1 g Norbixin wurde in 300 cm³ Wasser und 7,2 cm³ n. Natron-lauge (2,1 Mol.) gelöst; dazu gaben wir 42 cm³ 20-proz. Ammoniak und erhitzen die Flüssigkeit zum Sieden. Jetzt wurden 25 cm³ 15-proz. Titan(III)chloridlösung eingegossen und das Gemisch ½ Stunde im

¹⁾ Helv. 11, 1207 (1928).

Sieden gehalten. Hierauf nutschte man ab, kochte den Titanhydroxyd-niederschlag, welcher das Reduktionsprodukt noch in beträchtlichen Mengen gelöst enthält, zweimal mit 200 cm³ Wasser, welchem 5 cm³ Ammoniak zugefügt wurden, aus. Zu den vereinigten Filtraten fügten wir 642 cm³ 20-proz. Ammoniak, erwärmten zum Sieden und gossen hierauf 25 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung hinzu, worauf die Flüssigkeit nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt wurde. Auch jetzt war es nötig, nach dem Abnutschen des Titanhydroxyd-niederschlages diesen zweimal mit verdünntem Ammoniak auszuziehen, um ihn von darin enthaltenem Reduktionsprodukt zu befreien.

Die vereinigten ammoniakalischen Filtrate wurden angesäuert und mit Äther extrahiert. Die schwach schwefelgelbe reine Farbe der Ätherlösung, die auch nach dem Schütteln mit Tierkohle erhalten bleibt, lässt erkennen, dass das Reduktionsprodukt schwache Eigenfarbe besitzt. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum bleibt ein hellgelbes Öl zurück, welches nicht erstarrte, und für die Analyse bei 60^o im Hochvakuum (0,3 mm) getrocknet wurde. Aus Tetrachlorkohlenstoff kann man es fest, jedoch nur amorph erhalten.

Katalytische Hydrierung:

1. 0,4521 g Substanz gelöst in 10 cm³ Eisessig nahmen 137,5 cm³ H₂ (0^o, 760 mm) auf. Berechnet für Hexahydro-norbixin 157,6 cm³.

2. 0,36569 g Substanz absorbierten 109,7 cm³ H₂ (0^o, 760 mm). Berechnet für Hexahydro-norbixin 127,7 cm³.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure

von Moriaki Yokoyama.

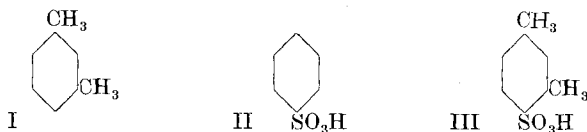
(18. IV. 29.)

I. Einleitung.

Die elektrochemische Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verläuft unter ungünstigen Bedingungen. Da der Kohlenwasserstoff im Wasser nicht löslich ist und den elektrischen Strom nicht leitet, muss man mit Emulsionen in verdünnter Schwefelsäure oder dergl. oder mit Mischungen von Kohlenwasserstoff, Aceton und verdünnter Schwefelsäure arbeiten.

Viel bequemer erscheint auf den ersten Blick die Versuchsanordnung unter Verwendung einer aromatischen Sulfonsäure, die als solche, in Wasser gelöst, den Strom leitet und ohne Zusatz von Fremdstoffen direkt elektrolysiert werden kann.

Nachdem nun in den letzten Jahren Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation von *m*-Xylol (I)¹⁾ die grosse Mannigfaltigkeit der erhaltenen Produkte gezeigt hatten und andererseits durch eine gründliche Untersuchung des Verhaltens von Benzolsulfonsäure (II)²⁾ an der Anode die Methodik des Arbeitens mit derartigen Elektrolyten gut entwickelt worden war, erschien es als besonders interessant, die elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure (III) zu studieren.



2. Elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure an der Blei-dioxyd-anode.

Die zuerst von *O. Jacobsen*³⁾ beschriebene 1,3-Xylol-4-sulfonsäure (III) wurde teils käuflich bezogen, teils (um sie sicher frei von Isomeren zu erhalten) von mir selbst dargestellt⁴⁾.

¹⁾ *F. Fichter* und *J. Meyer*, *Helv.* **8**, 74 (1925).

²⁾ *F. Fichter* und *E. Stocker*, *Helv.* **7**, 1064 (1924).

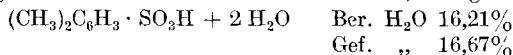
³⁾ *A.* **184**, 188 (1877); *B.* **10**, 1015 (1877); **11**, 18 (1878).

⁴⁾ 400 cm³ *m*-Xylol (doppelt gereinigt) wurden mit 600 cm³ konz. Schwefelsäure (Sp. Gew. 1,84) ca. 20 Stunden lang geschüttelt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung mit 400 cm³ Wasser versetzt, wobei sich die schwer lösliche Xylol-sulfonsäure in weissen Krystallen abscheidet.

Zur Reinigung wird die Säure noch drei Mal (je 500 g in 400 cm³) in Wasser gelöst und mit 200 cm³ konz. Schwefelsäure unter Kühlung wieder ausgefällt.

Die derart gereinigte Säure krystallisiert in Nadeln und zeigt den Smp. 57° C. Die Säure enthält nach *Jacobsen* 2 Mol. Krystall-Wasser; meine Bestimmung ergab denselben Wert:

0,1938 g Subst. verloren über Schwefelsäure 0,0323 g Wasser.

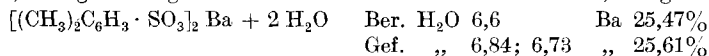


Von den von mir dargestellten Salzen krystallisierte das bisher nur als krystallwasserfrei bekannte *Bariumsalz* (*O. Jacobsen*, *B.* **11**, 20 (1878)) mit 2 Mol. Krystallwasser, wie die Analyse des aus Xylolsulfonsäure durch Bariumcarbonat erhaltenen Salzes zeigt, wenn man dieses vorsichtig an der Luft trocknet (anstatt über Schwefelsäure, *Jacobsen*).

1. 0,1007 g Subst. verloren bei 170° 0,0682 g H₂O

2. 0,2033 g Subst. verloren bei 170° 0,0137 g H₂O

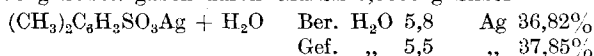
3. 0,1379 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0600 g BaSO₄.



Das noch unbekanntes *Silbersalz* der 1,3-Xylolsulfonsäure wurde durch Behandlung der Säure mit überschüssigem Silbercarbonat in glänzenden schönen Blättchen erhalten.

0,1369 g Subst. verloren 0,0747 g Wasser

0,1025 g Subst. gaben durch Glühen 0,0388 g Silber



50 cm³ einer molaren Lösung der Xyloisulfonsäure wurden an einer zylindrischen Bleiblechanode (mit Bleidioxid überzogen) mit 0,04 Amp/cm² bei 75—80° C und mit einer Strommenge von 10 Farad/Mol. elektrolysiert, unter Verwendung eines Tondiaphragmas, in dem 20-proz. Schwefelsäure als Katholyt enthalten war.

5 Minuten nach Beginn der Elektrolyse war der Anolyt schon stark gelb gefärbt; seine Farbe ging dann über Braun und Rot schliesslich in Dunkelrot über. Schon am Anfang der Elektrolyse gab eine Probe des Elektrolyten mit Kaliumjodid eine starke Jodabscheidung. Da Chinone nicht oder nur in geringer Menge auftraten, so ist dieselbe vielleicht einer Sulfopersäure mit der Gruppe —SO₄H (siehe unten) oder der hypothetischen Chinol-sulfosäure (Formel V) zuzuschreiben. *Fr. Fichter* und *E. Stocker*¹⁾ haben die Existenz der Benzol-sulfopersäure C₆H₅ · SO₄H wahrscheinlich gemacht.

Nach der Elektrolyse wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht gab auch nach dieser Behandlung noch eine gleiche starke Jodabscheidung wie vorher, ein Beweis dafür, dass kein Chinon an der Färbung der Kaliumjodidlösung schuld ist; allerdings ist die Möglichkeit der Bildung von Perschwefelsäure oder *Caro'scher Säure* nicht von der Hand zu weisen, da im Verlauf der Elektrolyse Schwefelsäure frei wird.

a) Die in Äther löslichen Produkte:

Die Ätherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren eine stechend nach Ameisensäure riechende, noch braun gefärbte Flüssigkeit, die auch, wie Ameisensäure, aus Mercurichlorid Mercurochlorid abschied.

Nach dem Verdunsten der Ameisensäure (Essigsäure wurde ebenfalls festgestellt) erstarrte nach einigen Tagen die Flüssigkeit zu schönen Krystallnadeln. Diese wurden auf Ton von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Die Ausbeute war etwa 0,3 g (aus fünf Einzelversuchen). Diese Substanz konnte durch zweimalige Sublimation im Vakuum unter 10 mm Druck bei ca. 70° C (Badtemp.) in weissen flachen Nadeln erhalten werden. Die Nadeln reagierten auf Lackmus stark sauer, entfärbten alkalische Kaliumpermanganatlösung deutlich, schmolzen bei 94—95° C.²⁾ (unkorr.) und enthielten keinen Schwefel mehr. Sie schmecken süss und sind wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Wasser, Benzol, Alkohol und Äther. Auf Grund dieser Beobachtungen muss der Stoff als Pyrocinchonsäure-anhydrid³⁾ betrachtet werden.

¹⁾ *Helv.* **7**, 1064 (1924).

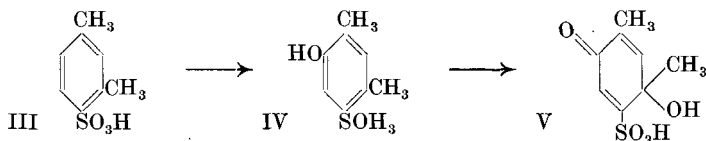
²⁾ Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt und die geringe Abweichung des Schmelzpunktes, der in der Literatur zu 96° C. (korr.) angegeben wird, müssen auf schwer entfernbare Verunreinigungen zurückgeführt werden.

³⁾ *W. Roser*, *B.* **15**, 1318 (1882); *Weidel* und *Schmidt*, *A.* **173**, 101 (1874).

3,426 mg Subst. gaben 7,314 mg CO ₂ und 1,492 mg H ₂ O		
2,692 mg Subst. gaben 5,752 mg CO ₂ und 1,205 mg H ₂ O		
0,0973 g Subst. verbrauchten 15,67 cm ³ 0,1-n. Natronlauge		
C ₉ H ₆ O ₃ Ber. C 57,11	H 4,80%	Äq.-Gew. 63
Gef. „ 58,24; 58,29	„ 4,87; 5,01%	„ 62,09

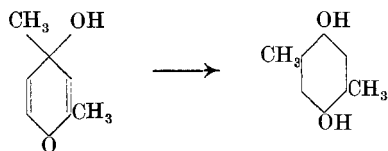
Alle diese Beobachtungen stehen mit der Annahme von Pyrocinchon-säure-anhydrid in guter Übereinstimmung.

Wie lässt sich aber die Bildung von Pyrocinchonsäure-anhydrid aus 1,3-Xylol-4-sulfonsäure durch Oxydation verstehen? Das scheint zunächst völlig ausgeschlossen, da in der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure die Methylgruppen in 1,3-Stellung, im Pyrocinchonsäure-anhydrid aber in 1,2-Stellung stehen. Folgendes wäre ein Weg, um sich die Umlagerung vorzustellen: Wir nehmen an, dass die Oxydation teilweise als Kernhydroxylierung verläuft, wobei die Seitenketten unangegriffen bleiben. Wenn nun das erste Hydroxyl in die 6-Stellung eintritt (in para- zur einen und in ortho- zur andern Methylgruppe), so ist die Möglichkeit zur Bildung eines Chinols geschaffen; nach den Versuchen von *Fr. Fichter* und *P. Müller*¹⁾ am as. m-Xylidin und von *F. Fichter* und *J. Meyer* am 1,3,4-Xylenol²⁾ ist das eine an der Anode leicht verlaufende Reaktion. Wir kommen also von der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure III zu der 1,3-Xylenol-6-sulfonsäure-4 IV und zur 1,3-Dimethylchinol-4-sulfonsäure V:



Die Chinole besitzen nun in saurer Lösung grosse Neigung, sich umzulagern³⁾.

Das 1,3-Dimethylchinol z. B. lagert sich um in das p-Xylohydrochinon



indem zur Rückbildung der benzoiden aus der chinoiden Form eine Methylgruppe wandert.

Versucht man, sich eine ähnliche Umlagerung mit der Chinolsulfonsäure V vorzustellen, so verwehrt dort die vorhandene Sulfogruppe dem Methyl der Chinol-gruppe den Eintritt in die Parastelle zum andern Methyl. Damit eine benzoide Form entstehen kann, muss das

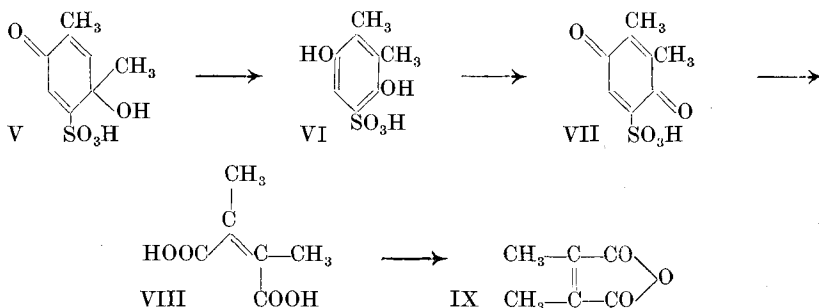
¹⁾ Helv. **3**, 290 (1925).

²⁾ Helv. **3**, 74 (1925).

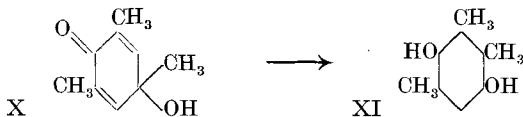
³⁾ Vgl. *E. Bamberger* und Mitarbeiter, B. **33**, 3607 (1900) und spätere Mitteilungen.

Methyl der Chinolgruppe nach der andern Seite ausweichen, d. h. in die Stellung 2, in ortho zum ersten Methyl, gehen, unter Bildung eines Hydrochinonderivats VI. Auf diese Umlagerung folgt dann die Oxydation der o-Xylohydrochinon-sulfonsäure zur o-Xylochinon-sulfonsäure VII, deren Abbau zur Pyrocinchonsäure VIII durchaus natürlich erscheint.

An Stelle der unbeständigen Pyrocinchonsäure VIII entsteht ihr Anhydrid IX:



Die angenommene Umlagerung des Chinols V in das Hydrochinon VI ist in Beziehung auf das Einrücken von Methyl in o-Stellung zu einem vorhandenen vergleichbar der Umlagerung von Mesitylchinol X in Cumohydrochinon XI¹⁾:



Es ist noch zu bemerken, dass die Bildung von Pyrocinchonsäureanhydrid nur dann beobachtet wird, wenn während der Elektrolyse die Temperatur oberhalb 75° C bleibt; man kann dies so deuten, dass die Umlagerung des Chinols V in das Hydrochinon VI eine so hohe Temperatur verlangt.

Die bisherigen Annahmen werden durch die Versuche über die 1,3-Xylenol-6-sulfonsäure-4 und das o-Xylochinon gestützt, von denen im Abschnitt 4 die Rede sein wird.

b) Die durch Bleiacetat nicht fällbaren Sulfosäuren:

Die mit Äther extrahierte Lösung des Elektrolyten wurde durch Kochen mit Bariumcarbonatbrei gegen Kongo neutralisiert und von Schwefelsäure befreit. Aus der so erhaltenen filtrierten bräunlichrot gefärbten Lösung lässt sich mit basischem Bleiacetat ein voluminöser, bariumfreier, blassbraun gefärbter Niederschlag ausfällen. Von seiner weiteren Verarbeitung wird auf Seite 763 die Rede sein.

Das von Bleiionen mit Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wird nun im Vakuum und im Wasserstoffstrom zur Trockne verdampft, um

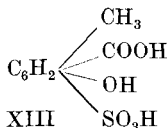
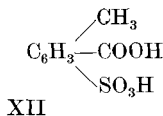
¹⁾ E. Bamberger und A. Rising, B. 33, 3641 (1900).

es von Schwefelwasserstoff und von Essigsäure zu befreien. Es hinterblieb ein hellgelber amorpher Rückstand, der keine Eisen(III)chloridreaktion mehr gab. Aus seiner wässrigen Lösung konnten im Exsikkator hellgelb gefärbte kleine Nadeln erhalten werden, deren Analyse folgendes ergab:

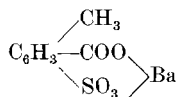
0,1158 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0672 g BaSO₄
 0,0750 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0439 g BaSO₄
 0,1038 g Subst. verloren bei 130° 0,0141 g Wasser
 C₈H₆O₅SBa + 3 H₂O Ber. Ba 33,88 S 7,91 H₂O 13,32%
 Gef. „ 34,45 „ 7,98 „ 13,59%
 Verhältnis Ba : S = 1 : 1,09

0,1471 g Subst., getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0968 g BaSO₄
 0,1109 g Subst., getrocknet wie oben, gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0725 g BaSO₄
 0,1237 g Subst., getrocknet wie oben, gaben nach *Pringsheim* 0,0771 g BaSO₄
 0,1300 g Subst., getrocknet wie oben, gaben nach *Pringsheim* 0,0824 g BaSO₄
 C₈H₆O₅SBa Ber. Ba 38,01 S 8,87%
 Gef. „ 38,81; 38,47 „ 8,56; 8,71%

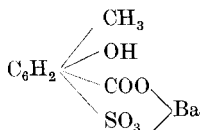
Aus dem Verhältnis von Ba : S und aus der Tatsache, dass der Stoff mit Eisen(III)chlorid keine Farbreaktion gibt, muss man schliessen, dass eine Sulfoarbonsäure XII vorliegt (die Stellung der Substituenten am Benzolkern wird weiter unten diskutiert).



Ich stelle hier nebeneinander die Werte für das Bariumsalz, der Säure XII, sowie diejenigen für das Salz einer Säure XIII mit einer Hydroxylgruppe:



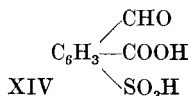
C₈H₆O₅SBa
 Ba 38,01%
 S 8,87%
 C₈H₆O₅SBa + 3 H₂O
 Ba 33,88%
 S 7,91%
 H₂O 13,32%



C₈H₆O₆SBa
 Ba 37,39%
 S 8,73%
 C₈H₆O₆SBa + 3 H₂O
 Ba 32,59%
 S 7,61%
 H₂O 12,82%

Mit der Annahme von Formel XII würden die Analysen des Bariumsalzes befriedigend übereinstimmen; aber eine Beobachtung lässt sich mit Formel XII nicht wohl erklären. Die Substanz reduziert nämlich ammoniakalische Silbernitratlösung und sehr langsam alkalische Cupritartratlösung und enthält demnach eine leicht oxydierbare Gruppe.

Diesem Verhalten werden folgende Möglichkeiten gerecht: entweder besitzt die Substanz die Formel XIV, oder sie ist ein Gemisch von Sulfotoluylsäure XII mit Benzaldehyd-sulfo-carbonsäure XIV, oder die Reduktionswirkung kommt von einer später zu besprechenden Toluylaldehydsulfosäure XXVII (S. 768).



Das Bariumsalz der Benzaldehyd-sulfo-carbonsäure $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{S}\text{Ba}$ würde verlangen:

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{BaS}$	resp.	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{BaS} + 3 \text{H}_2\text{O}$
Ba 37,59%		Ba 32,75%
S 8,57%		S 7,64%
		H ₂ O 12,88%

Um die Möglichkeit des Vorliegens dieser Säure zu prüfen, wurde ein Bariumsalz analysiert, das durch kürzere Elektrolysen (8 Farad/Mol.) gewonnen worden war, und von dem also anzunehmen war, dass die Methylgruppe noch nicht oxydiert sei:

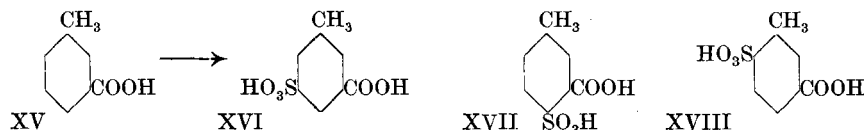
0,0978 g Subst., getrocknet über Schwefelsäure im Vakuum, gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0550 g BaSO_4 .

0,1056 g Subst., getrocknet über Schwefelsäure im Vakuum, gaben nach *Fringsheim* 0,0644 g BaSO_4

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{BaS} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ba 33,88	S 7,91%
	Gef.	„ 33,10	„ 8,38%

Daraus Ba : S = 1 : 1,1

Demnach ist die Annahme, dass in den oben analysierten Salzen ein Gemisch von Sulfotoluylsäure XII mit etwas Benzaldehyd-sulfo-carbonsäure vorliegt, am wahrscheinlichsten. Wir hätten nun gerne die Strukturformel unserer Sulfotoluylsäure XII festgelegt durch Vergleich mit einer auf anderem Wege dargestellten Sulfotoluylsäure. *O. Jacobsen*¹⁾ erhielt durch Sulfurieren von m-Toluylsäure XV mit rauchender Schwefelsäure mehrere Isomere, unter denen nach *A. N. Meldrum* und *W. H. Perkin*²⁾ die 1-Methylbenzol-3-carbonsäure-5-sulfosäure XVI vorwiegt; daneben entstehen die 4-Sulfosäure XVII und die 6-Sulfosäure XVIII:



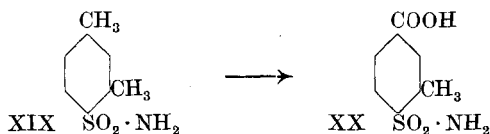
Von diesen Säuren fällt die symmetrische XVI für uns ausser Betracht. Eine genauere Untersuchung der Bariumsalze von XVII hat *C. E. Waters*³⁾ ausgeführt; er beschreibt ein neutrales Salz, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{S}\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$, sehr feine Nadeln oder Prismen, und ein saures Salz $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{S})_2\text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$,

¹⁾ B. 14, 2355 (1887).

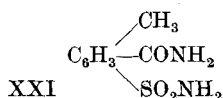
²⁾ Soc. 95, 1889 (1910).

³⁾ Am. 47, 333 (1912).

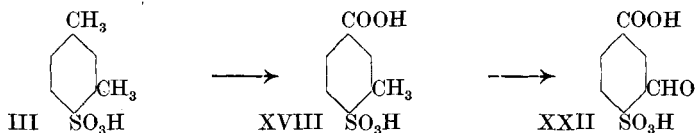
feine, zu kleinen Kugeln vereinigten Nadeln. *Meldrum* und *Perkin* geben keine genauere Charakterisierung der beiden Isomeren XVII und XVIII; dieselben wurden durch fraktionierte Krystallisation der Kaliumsalze getrennt und durch Kalischmelze in die isomeren Oxytoluylsäuren verwandelt. Von der 1-Methylbenzol-3-carbonsäure-6-sulfosäure XVIII beschreiben *Iles* und *Remsen*¹⁾ das Sulfamid XX, das sie durch Oxydation von 1,3-Xylolsulfamid XIX mit Chromtrioxyd erhielten; es bildet lange Nadeln aus Wasser und schmilzt bei 254° C.



In der Hoffnung, das Amid der fraglichen bei der Elektrolyse dargestellten Sulfotoluylsäure zu gewinnen, wurde das Chlorid der Säure dargestellt und ins Amid verwandelt. Aber der erhaltene Stoff, kleine weisse Nadeln, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, chlorfrei, Smp. über 300° C, ist sehr wahrscheinlich das Diamid XXI:



Seine Menge war viel zu klein, um ihn weiter zu untersuchen. So bleibt uns nichts übrig, als nach der wahrscheinlichsten Formel unserer Sulfotoluylsäure zu fragen; und da beim Versuche von *Iles* und *Remsen* (Oxydation von Xylolsulfosäure-amid) die in 1-Stellung befindliche Methylgruppe oxydiert wurde, so nehmen wir einstweilen an, auch an der Anode verlaufe die Oxydation derart; unsere Sulfotoluylsäure besitze also die Strukturformel XVIII, und die ihr beigemengte Benzaldehyd-sulfocarbonsäure XIV die Strukturformel XXII, so dass der Oxydationsverlauf für diesen Teil durch das Schema



wiedergegeben würde.

c) Die durch Bleiacetat fällbaren Sulfosäuren:

Der durch basisches Bleiacetat in Elektrolyten erzeugte Niederschlag, welcher durch Kochen mit Wasser gereinigt wurde, hinterlässt nach der üblichen Fällung des Bleiions mit Schwefelwasserstoff eine gelbgefärbte Lösung, die im Vakuum und im Wasserstoffstrom zur Trockne eingedampft wird. Man erhält dabei einen braunen, leicht zersetzlichen Rückstand, der schwefelhaltig ist und sauer reagiert.

¹⁾ Am. 1, 41 (1373-80).

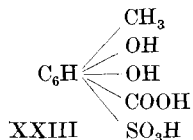
Er wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Bariumcarbonat gegen Kongo neutralisiert. Die gegen Lackmus noch saure Flüssigkeit gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung (sauer), die durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung über Violett (neutral) in Rot (alkalisch) übergeführt wird.

Die das Bariumsalz enthaltende Lösung ergibt beim Einengen einen braunen amorphen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die Barium- und Schwefel-Bestimmungen dieses Salzes, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde, ergaben folgende Werte:

- I. 0,0907 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0625 g BaSO₄ (entsprech. 40,55% Ba)
 0,0706 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0421 g BaSO₄ (entsprech. 8,19% S)
 Daraus Ba : S = 1,13 : 1
- II. 0,0805 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0549 g BaSO₄ (entsprech. 40,04% Ba)
 0,0773 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0361 g BaSO₄ (entsprech. 8,35% S)
 Daraus Ba : S = 1,15 : 1
- III. 0,0511 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0339 g BaSO₄ (entsprech. 38,95% Ba)
 0,0594 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0361 g BaSO₄ (entsprech. 8,35% S)
 Daraus Ba : S = 1,09 : 1
- IV. 0,1726 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1120 g BaSO₄ (entsprech. 38,18% Ba)
 0,1005 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0589 g BaSO₄ (entsprech. 8,01% S)
- V. 0,1397 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0891 g BaSO₄ (entsprech. 37,53% Ba)
 0,1453 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0861 g BaSO₄ (entsprech. 8,14% S)

Die Resultate (I—III) sind mit Präparaten von drei verschiedenen Versuchen, die Resultate (IV—V) sind mit einem Präparat eines andern Versuchs gewonnen worden.

Die Reaktion gegen Kongo und Lackmus, die Eisenchloridreaktion und die Bildung eines schwer löslichen Bleisalzes lassen vermuten, dass es sich um ein Brenzcatechin-derivat handelt. Das Verhältnis von Barium zu Schwefel beweist wieder, dass eine Sulfocarbonsäure vorliegt. Unter Zusammenfassung aller dieser Tatsachen ergibt sie als vermutliche Formel für die Säure XXIII:

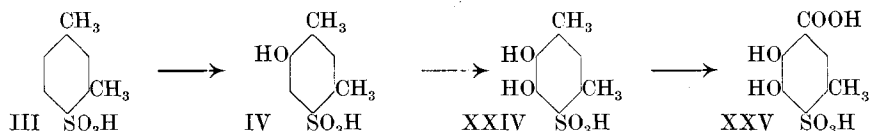


und somit als empirische Formel des neutralen Bariumsalzes C₆H₆O₇SBa. Der Vergleich mit den Analysen lässt aber erkennen, dass grosse Abweichungen vorliegen.

C ₆ H ₆ O ₇ SBa	Ber. Ba 35,83	S 8,36%
	Gef. „ 40,55; 40,04; 38,95;	„ 8,11; 8,15; 8,35;
	38,18; 37,53	8,01; 8,14.

Der zu hohe Bariumgehalt und der zu niedrige Schwefelgehalt sind vielleicht auf Verunreinigung mit einem basischen Salz (bei dessen Bildung die Hydroxylgruppen mitgewirkt haben) zurückzuführen; ein derartiges Salz der Formel $C_8H_4O_7S Ba_2$ z. B. verlangt 52,96% Ba und 6,18% S. Möglicherweise kommt auch eine Beimengung von sulfisophthalsäurem Barium (siehe unten) mit 45,88% Ba und 6,98% S in Betracht.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung der mit Bleiacetat fällbaren Substanz ist die Erkenntnis vom Vorliegen eines Brenzcatechinabkömmlings: seine Entstehung würde zunächst bis zur 1,3-Xylenol-6-sulfosäure-4 IV demselben Weg folgen, der uns zur 1,3-Dimethylchinol-6-sulfosäure-4 V führte, aber, durch Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in ortho-Stellung (Formel XXIV) zur ersten, abzweigen, und dann, unter Oxydation der einen Methylgruppe, die Strukturformel XXV für die Homobrenzcatechin-sulfocarbonsäure XXIII ergeben:



Nun wurde geprüft, welche Folgen eine verlängerte Versuchsdauer und eine niedrigere Temperatur bei der Elektrolyse haben.

$\frac{1}{20}$ Mol. Xylolsulfosäure in 50 cm³ Wasser wurde an der mit Bleidioxid überzogenen Bleicylinderanode bei der anodischen Stromdichte 0,04 Amp/cm², bei 40—50° C, und mit einer Strommenge von 20 Farad/Mol. oxydiert, während die Bleikathode mit ihrer kleinen Tonzelle voll 20-proz. Schwefelsäure zusammen als Rührer dienten.

Der Elektrolyt wurde, nach dem Ausäthern, wie vorher mit Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und die schwach gelblich gefärbte Lösung mit basischem Bleiacetat versetzt. Es fiel ein weisser kleinkristallinischer Niederschlag aus.

Nach der Befreiung von Bleiion konnte aus der Lösung durch Einengen im Vakuum ein gelblich gefärbter Rückstand erhalten werden, der nach einiger Zeit Krystallnadeln ausschied. Der mit wenig Wasser aufgenommene Körper wurde zuerst mit heissem Bariumcarbonatbrei gegen Kongo neutralisiert.

Das Filtrat reagierte noch sauer gegen Lackmus, gab aber mit Eisen(III)chlorid keine Farbreaktion. Nunmehr wurde mit Bariumcarbonatbrei auch gegen Lackmus sorgfältig neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein schwach braun gefärbter Rückstand, der nach der Befreiung von gefärbten Stoffen durch Tierkohle vielmal umkrystallisiert wurde und dann kleine weisse Krystalle lieferte. Diese wurden einer Krystallwasser-, Barium- und Schwefel-Bestimmung unterworfen.

Wie die folgenden Werte zeigen, kann dieser Körper als das Bariumsalz der α -Sulfo-isophthalsäure¹⁾ angesprochen werden.

0,1915 g Subst. verloren bei 160° 0,0290 g Wasser
 0,1044 g Subst., getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben durch Abrauchen mit H₂SO₄ 0,0784 g BaSO₄
 0,0775 g Subst., getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben nach *Pringsheim* 0,0422 g BaSO₄

(C₈H₃O₇S)₂Ba₃ + 9 H₂O²⁾ Ber. H₂O 15,28%
 Gef. „ 15,15%

(C₈H₃O₇S)₂Ba₃ Ber. Ba 45,88 S 6,98%
 Gef. „ 44,09 „ 7,28%

Daraus Ba : S = 1,39 : 1 (statt 1,5 : 1)

Zur näheren Identifizierung wurde noch das Kaliumsalz hergestellt durch Neutralisieren der Säure mit Kaliumcarbonat gegen Lackmus. Aus der Lösung konnten nach Reinigung mit Tierkohle farblose Krystalle des Kaliumsalzes erhalten werden. Die Analyse ergab für Kalium und Schwefel folgende Werte:

0,0742 g Salz, getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0527 g K₂SO₄

0,0807 g Salz, getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben nach *Pringsheim* 0,0429 g BaSO₄

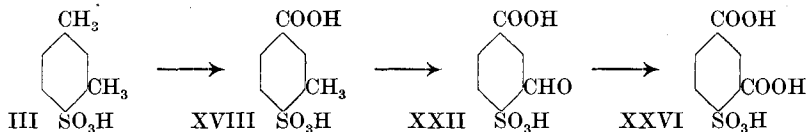
C₈H₃O₇SK₃ Ber. K 32,55 S 8,90
 Gef. „ 31,90 „ 7,31

Die freie Säure konnte durch Umkrystallisation aus verdünnter Salzsäure in kleinen, stark hygroskopischen Krystallnadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt wegen ihrer starken Hygroskopität nicht bestimmbar war.

In der mit Äther extrahierten Substanz liess sich kein Pyrocinchonsäure-anhydrid finden, sondern eine andere weisse Fettsäure; sie schmolz bei über 200° C. Es könnte sich somit vielleicht um Fumarsäure (?) handeln, jedoch war die Substanzmenge zu klein, um eine nähere Identifizierung zu erlauben.

Aus dem Filtrat der mit Bleiacetat erhaltenen Fällung konnte nichts weiteres isoliert werden.

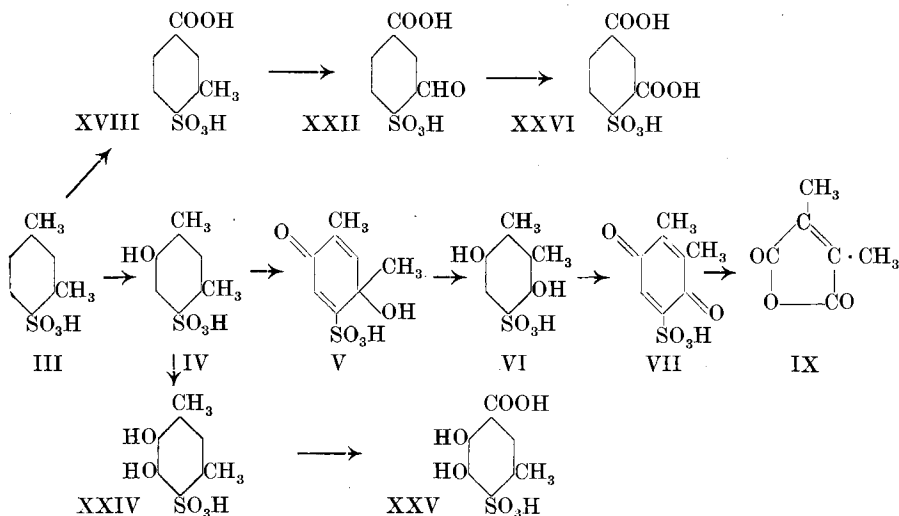
Die Bildung der Sulfo-isophthalsäure XXVI bei längerer Elektrolyse ist leicht verständlich durch fortgesetzte Oxydation der Seitenketten ohne Kernhydroxylierung. Die Sulfo-isophthalsäure schliesst sich den früher besprochenen Oxydationsprodukten Sulfotoluylsäure XVIII und Benzaldehyd-sulfo-carbonsäure XXII als Schlussglied ungezwungen an:



¹⁾ O. *Jacobsen* und H. *Lönnies*, B. 13, 1556 (1880); *Coale* und *Remsen*, Am. 1, 122 (1879); 3, 206 (1881).

²⁾ Dieses neutrale Bariumsalz ist durch *I. Remsen* und *Coale* beschrieben worden, wobei diese Forscher aber im Gegensatz zu uns 3 Mol. Krystallwasser angegeben haben.

Im folgenden soll versucht werden, unter Zusammenfassung aller bisher besprochenen einzelnen Oxydationsreihen ein Gesamtschema für die Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfosäure an Bleidioxidanoden aufzustellen; es lautet:



Die oberste Formelreihe XVIII bis XXVI entspricht reiner Seitenkettenoxydation, die mittlere IV bis IX reiner Kernoxydation, und die unterste XXIV bis XXV einer Verbindung von Kernoxydation und Seitenkettenoxydation. Man versteht leicht, dass bei der Mannigfaltigkeit der Abbauwege (wobei die letzten Stufen Essigsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd noch gar nicht berücksichtigt sind) die Ausbeute an den einzelnen isolierbaren Oxydationsprodukten schlecht und ihre Reinheit infolge der Ähnlichkeit der verschiedenen Körper oft mangelhaft ist.

3. Elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-Sulfosäure an der Platinanode.

200 cm³ einer molaren Lösung von Xylolsulfosäure wurden an der Platinblechanode mit einer Stromdichte von 0,03 Amp/cm² und mit einer Strommenge von 50 Farad/Mol. bei 25—35° C. und ohne Diaphragma oxydiert.

Der Elektrolyt färbte sich während des Versuchs gelb, braun, rot und schliesslich dunkelrot.

Zur Aufarbeitung wurde der Elektrolyt zwanzigmal ausgeäthert, ohne dass die Gelbfärbung des Ätherauszugs schwächer wurde. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine gelbe Flüssigkeit, die in einigen Tagen in eine braune, zerfliessliche Masse überging. Diese besass einen stechenden chinonartigen Geruch, reagierte auf Lackmus stark sauer und erwies sich als schwefelhaltig. Von Alkalilaugen wurde sie mit brauner Farbe gelöst, und mit Ferrichlorid ergab die wässrige Lösung eine Braunfärbung. Aus einer

Kaliumjodidlösung wurde Jod abgeschieden. Durch Reinigung und Behandlung mit Schwefeldioxyd konnte kein einheitlicher Körper erhalten werden. Das durch Sublimation erhaltene Produkt zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt von 143—160° C. Aus den oben angeführten Reaktionen kann mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, dass in dem Gemisch ein Chinon enthalten ist; aber welches Chinon vorliegt, liess sich nicht ermitteln.

Die weitere Aufarbeitung des Elektrolyten wurde in der gleichen Weise wie bei den Versuchen an der Bleidioxidanode vorgenommen.

a) Die durch Bleiacetat fällbaren Sulfosäuren:

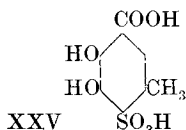
Das Bariumsalz der durch Bleiacetat gefällten Substanz wurde nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure einer Barium- und Schwefel-Bestimmung unterworfen.

0,1192 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0656 g BaSO₄
 0,1185 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0661 g BaSO₄

C ₈ H ₆ O ₇ SBa	Ber. Ba 35,83	S 8,36%
	Gef. „ 32,39	„ 7,66%

 Daraus Ba : S = 1 : 1

Diese Analyse und Eisenchloridreaktion deuten auf ein sulfocarbon-saures Bariumsalz, für das wieder Formel XXIII resp. XXV in Frage käme.



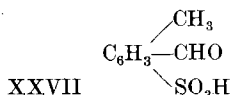
Die gefundenen Werte sind etwas zu klein; als Verunreinigung kommt vielleicht xylenolsulfosaures Barium (IV) in Betracht, dessen Bariumgehalt bedeutend niedriger ist.

(C₈H₉O₄S)₂Ba Ber. Ba 25,46 S 11,89%

b) Die durch Bleiacetat nicht fällbaren Sulfosäuren:

Das Filtrat der durch Bleiion fällbaren Sulfosäure hinterlässt nach der Befreiung vom überschüssigen Bleiacetat einen hellgelben, amorphen Rückstand, der keine Eisen(III)chloridreaktion mehr gibt. Er enthält Barium und Schwefel; die wässrige Lösung scheidet aus ammoniakalischer Silbernitratlösung Silber ab und reduziert langsam alkalische Kupfertartratlösung.

Hierin liegt ein Hinweis auf das Vorhandensein eines Aldehyds, oder also des Bariumsalzes der Toluylaldehyd-sulfosäure XXVII.



Dieser Rückstand, in Wasser gelöst, hinterlässt beim Einengen bellgelbe Krystalle, die nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz folgende Analysenwerte ergaben:

- I. 0,1484 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0659 g BaSO₄
 0,1205 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0986 g BaSO₄
 II. 0,1388 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0618 g BaSO₄
 0,0995 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0775 g BaSO₄

(C ₈ H ₇ O ₄ S ₂) ₂ Ba	Ber. Ba	25,65%	S	11,97%
	Gef. „	26,13; 25,69	„	11,24; 10,71%

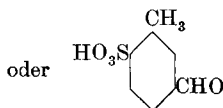
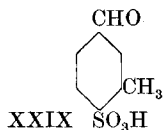
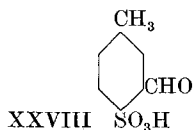
Daraus (I) Ba : S = 1 : 1,85
 (II) Ba : S = 1 : 1,76 (statt 1 : 2)

Dieses Bariumsalz wurde in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat umgesetzt, abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand, in Wasser gelöst, wurde mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade 4 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen entstand ein gelblicher, flockiger Niederschlag, der erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünntem Alkohol, und zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Er gab schöne, gelbliche, blätterige Krystallnadeln. In den Krystallen wurde qualitativ Schwefel (nach *Vohl*) und Stickstoff (nach *Castellana*) nachgewiesen. Auf Grund dieser Beobachtungen ist der Körper als Phenylhydrazon des toluylaldehyd-sulfosauren Natriums zu betrachten. Die Analyse des Salzes nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ergab für Natrium, Schwefel und Stickstoff folgende Werte:

0,2562 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure	0,0411 g Na ₂ SO ₄
0,2363 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,1551 g BaSO ₄
0,3125 g Subst. gaben nach <i>Dumas</i>	26,1 cm ³ N ₂ (23°, 743 mm)
C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N ₂ SNa	Ber. N 8,97 S 10,27 Na 7,37%
	Gef. „ 9,12 „ 9,02 „ 5,21%

Das Phenylhydrazon-Salz ist in Essigsäure, Äther und Alkohol sehr leicht löslich.

Nun galt es, die Strukturformel der Toluylaldehyd-sulfonsäure XXVII zu ermitteln; es kommen zwei Möglichkeiten in Betracht, die 1-Methyl-benzaldehyd-3-sulfonsäure-4 XXVIII und die isomere Sulfonsäure XXIX, 1-Methyl-benzaldehyd-3-sulfonsäure-6.



Die m-Toluylaldehyd-o-sulfonsäure XXVIII ist von der *Société Chimique des Usines du Rhône* im D. R. P. 134987¹⁾ beschrieben worden; wir haben sie folgendermassen dargestellt:

5 g m-Toluylaldehyd, der durch Behandlung von m-Xylol mit Chromylchlorid²⁾ erhalten worden war, wurden tropfenweise in 20 g

¹⁾ Frdl. 6, 131; C. 1902, II. 1083.

²⁾ P. Law und F. M. Perkin, Soc. 91, 258 (1907); *Bornemann*, B. 17, 1464 (1884).

schwach rauchende Schwefelsäure eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur zunächst 10° C nicht übersteigt. Bei dieser Temperatur wurde die Masse so lange gerührt, bis eine Probe sich vollständig in Wasser löste, worauf alles auf Eis gegossen wurde. Die wässrige Lösung wurde mit Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit und vollständig neutralisiert. Aus dem in Nadeln krystallisierenden Bariumsalz (Ausbeute 80—90%) wurde das Natriumsalz mit Natriumcarbonat dargestellt, das indessen nicht gut krystallisiert. Die Analyse des Bariumsalzes ergab folgende Werte:

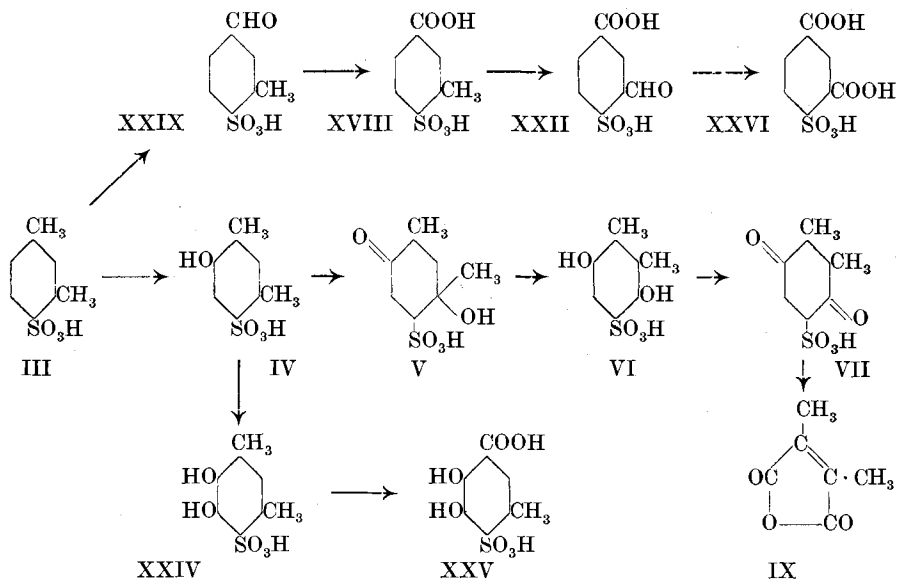
0,3693 g Salz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0,0336 g H ₂ O		
0,1533 g Subst., getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0633 g BaSO ₄		
$(C_8H_7O_4S)_2Ba + 3 H_2O$	Ber. H ₂ O	9,16%
	Gef. „	9,09%
$(C_8H_7O_4S)_2Ba$	Ber. Ba	25,66%
	Gef. „	25,45%

Aus dem erhaltenen Natriumsalz wurde nach der oben geschilderten Methode das Phenylhydrazon dargestellt, das in kleinen, hellgelb gefärbten, prismatischen Nadeln krystallisierte; dieselben sind in Alkohol, Äther und heissem Wasser leicht löslich, und ergaben bei der Analyse folgende Werte:

0,1602 g Subst., getrocknet im Vakuum, gaben nach <i>Dumas</i> 12 cm ³ N ₂ (19°, 768,3 mm)		
0,0979 g Subst., getrocknet im Vakuum, gaben nach <i>Pringsheim</i> 0,0654 g BaSO ₄		
$C_{14}H_{13}O_3N_2SNa$	Ber. N	8,97
	Gef. „	8,68
	S	10,27%
	Gef. „	9,18%

Da dieses Phenylhydrazon sich von dem Phenylhydrazon des elektrochemisch erhaltenen toluylaldehyd-sulfosauren Natriums im Aussehen ziemlich unterscheidet (die Löslichkeit der Salze ist zwar ähnlich, aber das erstere ist heller gelb gefärbt und bildet prismatische Krystallnadeln; das letztere, elektrochemisch dargestellte ist gelb gefärbt und bildet blätterige Krystallnadeln), so nehmen wir an, dass die beiden Körper nicht identisch seien, und dass der elektrochemisch dargestellten Toluylaldehyd-sulfosäure die Formel XXIX zukomme. Diese Formel steht in voller Übereinstimmung mit der Formel XVIII der Sulfotoluylsäure.

Die elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfosäure an Platinanoden hat die Reihe der Oxydationsprodukte um das bisher fehlende Glied der Toluylaldehyd-sulfosäure XXIX vermehrt, so dass das früher aufgestellte Schema (S. 767), jetzt vervollständigt, folgendermassen erscheint:



Von diesen Oxydationsprodukten sind aber beim Arbeiten mit Platinanoden einstweilen nur XXIX und XXV nachgewiesen, wobei wieder die Neigung der Platinanoden zur Bildung von Aldehyden deutlich zum Ausdruck kommt.

4. Elektrochemische Oxydation von 6-Xylochinon und Xylenolsulfonsäure.

Um die Entstehung des Pyrocinchonsäure-anhydrids aus m-Xylo-sulfonsäure aufzuklären, haben wir o-Xylochinon und Xylenolsulfonsäure elektrolytisch oxydiert, denn es ist nach unseren früheren Überlegungen anzunehmen, dass auch diese Substanzen durch die elektrochemische Oxydation Pyrocinchonsäure-anhydrid geben müssen.

a) o-Xylochinon:

Das o-Xylochinon wurde aus o-Xylol (*Kahlbaum*) nach *Noelting* und *Forel* dargestellt¹⁾.

Das nötige vic. o-Nitroxylol wurde teils käuflich (von *Kahlbaum*) bezogen, teils aus o-Xylol (*Kahlbaum*) nach *E. Noelting* und *S. Forel* gewonnen. Zur Reduktion werden 60 g Eisenpulver in einer Schale mit 65 cm³ 5-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Entwicklung von Wasserstoff etwas nachgelassen hat, werden unter dauerndem Rühren 16 g Nitroxylol in kleinen Portionen eingetragen. Es wird etwa 1 ½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann wird der Brei mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurden ca. 10 g einer braun gefärbten Flüssigkeit erhalten.

Zur Reinigung wurde daraus die Acetylverbindung dargestellt.

Man mischt in einem Rundkolben 10 g rohes Xylidin mit 10 g Eisessig. Der Kolben wird auf einem Drahtnetz so erhitzt, dass die Flüssigkeit beständig in schwachem Sieden

¹⁾ B. 18, 2673 (1886).

bleibt. Nach etwa 10 Stunden destilliert man die überschüssige Essigsäure ab; der Rückstand wird vollständig fest. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol besitzt das Acet-o-xylylid den konstanten Schmelzpunkt von 133°.

Zur Verseifung werden 12 g Acet-o-xylylid mit einer Mischung von 150 g rauchender Salzsäure und 120 cm³ Wasser 5 Stunden lang am Rückflusskühler im kräftigen Sieden erhalten. Die Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther extrahiert; nach dem Verdampfen des letzteren erhält man ein etwas bräunlich gefärbtes Öl vom Sdp. 225°.

Zur Oxydation werden 8 g o-Xylydin in 240 cm³ Wasser und 64 g Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 0°–8° abgekühlt und dann während 2 Stunden bei dieser Temperatur 8 g feinst gepulvertes Kaliumdichromat in kleinen Portionen unter stetem Umrühren eingetragen, wobei sich bereits ein schwacher Chinongeruch bemerkbar macht. Man lässt über Nacht stehen und trägt dann erst weitere 21,2 g Kaliumdichromat ein. Man lässt wieder zwei Nächte stehen.

Hierauf wird ausgeäthert, der mit Calciumchlorid scharf getrocknete Äther abdestilliert und so das Chinon als krystallinische, gelbbraun gefärbte Masse erhalten.

Das Rohprodukt ist durch ein rotes Öl verunreinigt, von dem man es am besten durch Abpressen auf dem Tonteller und Sublimieren trennt. Die schön gelb gefärbten Krystalle (Nadeln) schmelzen bei 50°, ihre Menge beträgt ca. 1,9 g. Die Ausbeute ist demgemäss ca. 20%.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2137 g Subst. gaben 0,0552 g CO₂ und 0,0224 g H₂O

0,1421 g Subst. gaben 0,0367 g CO₂ und 0,0146 g H₂O

C ₈ H ₈ O ₂	Ber. C 70,59	H 5,88%
	Gef. „ 70,45; 70,44	„ 6,01; 5,76%

Der elektrolytische Trog bestand aus einem cylindrischen Glasgefäss, welches einen nur lose schliessenden Korkstopfen trug. Der Elektrolyt enthielt 2 g o-Xylochinon in 60 cm³ 20-proz. Schwefelsäure; das Chinon war teilweise gelöst und teilweise fein suspendiert. Es wurde mit einer Bleidioxidanode bei der anodischen Stromdichte 0,05 Amp/cm² oxydiert, während die Zinnkathode mit ihrer kleinen Tonzelle voll 25-proz. Schwefelsäure zusammen als Rührer wirkten und das Ganze durch ein Wasserbad mit elektrischer Heizung auf 45° erhalten wurde.

Der gelb gefärbte Elektrolyt verblasste im Verlauf der Elektrolyse allmählich und war nach etwa 6 Stunden ganz entfärbt. Das Aufhellen des Elektrolyten kann als Beweis für die vollzogene Oxydation des o-Xylochinons gelten.

Die aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte Mischung von Stoffen hinterblieb nach Entfernung des Äthers als eine stechend wie Ameisensäure riechende, braun gefärbte ölige Masse, die nach einigen Tagen in weissen, schönen Krystallnadeln erstarrte, die durch braun gefärbte harzartige Substanzen verunreinigt waren.

Die Nadeln wurden nach der Befreiung vom Harze auf Ton bei 16 mm Druck durch Sublimation fraktioniert: die erste Fraktion sublimierte bei ca. 70°, und die zweite, das Hauptprodukt, bei ca. 100°. Beim wiederholten Sublimieren und Umkrystallisieren aus Wasser

bildeten beide Substanzen feine weisse Nadelchen: die aus der ersten Fraktion erhaltenen Nadelchen schmolzen bei 97—99° (unkorr.), die aus der zweiten Fraktion erhaltenen bei 129—130°.

0,0873 g Subst. (aus der ersten Fraktion) gaben 0,1796 g CO₂ und 0,0325 g H₂O

C ₆ H ₆ O ₃	Ber. C 57,14	H 4,80%
	Gef. „ 56,11	„ 4,17%

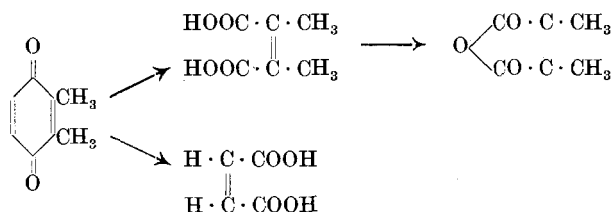
0,1012 g Subst. (aus der zweiten Fraktion) gaben 0,1501 g CO₂ und 0,0365 g H₂O

C ₄ H ₄ O ₄	Ber. C 41,37	H 3,47%
	Gef. „ 40,45	„ 4,04%

Beide Substanzen reagierten sehr stark sauer; diesen und anderen Beobachtungen zufolge (vgl. auch S. 758) kommt für die erste Substanz die Formel des Pyrocinchonsäure-anhydrids (IX), für die zweite die Formel der Maleinsäure in Betracht.

Die Natur der braun gefärbten harzartigen Substanz, von der verhältnismässig viel entsteht, haben wir einstweilen nicht ermitteln können.

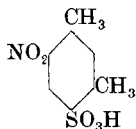
Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich somit folgendes Schema über den Oxydationsverlauf am o-Xylochinon aufstellen:



b) 1,3-Xylenol-6-sulfonsäure-4:

Die 6-Oxy-1,3-dimethyl-benzol-4-sulfonsäure¹⁾ ist von *P. Sartig*²⁾ beschrieben worden; ich habe sie folgendermassen dargestellt.

Aus m-Xylolsulfosäure wurde nach *Ad. Claus* und *E. Schmid*³⁾ die 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-4



gewonnen. 200 g Xylolsulfosäure werden bei Zimmertemperatur in rauchende Salpetersäure (600 g) unter Rühren allmählich eingetragen. Nach dreitägigem Stehen eines solchen Reaktionsgemisches im Eiskasten kristallisiert die Sulfosäure in grossen Nadeln aus; nur ein ganz kleiner Teil der 6-Nitro-m-xylolsulfosäure-4 bleibt noch im Filtrat. Ich habe diesen Teil vernachlässigt, um sicher reine 6-Nitro-m-xylol-sulfosäure-4 zu erhalten.

Die 6-Nitrosäure ist in Benzol unlöslich, in Äther wenig löslich, dagegen in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich.

¹⁾ *Beilstein*, IV. Aufl., Bd. IX, S. 263.

²⁾ *A.* 230, 336 (1885).

³⁾ *B.* 19, 1418 (1886).

Sie ist nicht sehr hygroskopisch und schmilzt bei ca. 121° nach zweimaligem Umkrystallisieren. Das Sulfamid zeigt den Smp. 184—185°.

Zur Reduktion wurden 50 g der Nitrosäure in 500 cm³ konz. Ammoniak gelöst. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff wird sie unter Wärmeentwicklung leicht reduziert. Nach beendigter Reduktion wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig heissem Wasser ausgezogen, die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt und zur Reinigung der Niederschlag nochmals in das Ammoniumsalz verwandelt, dieses mit Tierkohle entfärbt und mit Salzsäure wieder zersetzt, und dann aus Wasser in schönen, kurzen, prismatischen Nadeln krystallisiert.

Die Aminosulfosäure ist unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem Wasser leichter löslich.

Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse ihres Bariumsulfates ergab folgende Werte:

0,2493 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure	0,0991 g BaSO ₄
0,2007 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,1670 g BaSO ₄
0,3266 g Subst. gaben, bei 120° getrocknet,	0,0233 g H ₂ O
(C ₈ H ₁₀ O ₃ NS) ₂ Ba + 2 H ₂ O	Ber. Ba 23,95 S 11,18 H ₂ O 7,90%
	Gef. „ 23,39 „ 11,43 „ 7,13%

Zur Diazotierung der Amino-xyloisulfosäure wird die Substanz sehr fein gepulvert (nur dann ist die Umwandlung vollständig); man suspendiert sie in absolutem Alkohol und leitet einen Strom von Stickstofftrioxyd hindurch.

Nach ungefähr 20 Stunden geseht die Masse zu einem dicken Brei; man filtriert nun die entstandene Diazoverbindung ab und wäscht sie einigemal mit absolutem Alkohol, dann löst man sie in wenig Wasser auf.

Wird die wässrige Lösung mit viel absolutem Alkohol versetzt, so fällt die Diazoverbindung in farblosen mikroskopischen Prismen wieder aus. Sie ist in Wasser leicht löslich, aber unlöslich in absolutem Alkohol. Ammoniak wirkt schon in der Kälte unter schwacher Gasentwicklung ein, während gleichzeitig eine rote Färbung auftritt.

Gegen Alkalien ist die Diazosulfosäure ziemlich beständig, erst beim Erhitzen tritt unter Rotfärbung Stickstoffentwicklung ein. Beim Erhitzen verpufft der Diazokörper auf dem Platinblech, er ist aber nicht schlagempfindlich.

Wasser oder Säuren zerlegen die Diazosulfosäure beim Kochen unter reichlicher Stickstoffentwicklung.

Die durch Kochen mit Wasser zersetzte Lösung der Diazo-xyloisulfosäure scheidet nach dem Einengen im Wasserstoffstrom und im Vakuum beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum-exsikkator einen zerfliesslichen, kaum gefärbten Syrup von Xyloisulfosäure aus. Diese Säure ist auch in Alkohol leicht löslich.

Die Lösung der Säure und ihrer Salze gibt mit Eisen(III)chlorid eine schöne blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Weingeist verschwindet¹⁾.

Das Bariumsulfat krystallisiert in feinen weissen Nadeln; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,2656 g Subst. gaben beim Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,1084 g BaSO ₄
0,2137 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,0838 g BaSO ₄
0,5058 g Subst. verloren bei 120° getrocknet,	0,0326 g H ₂ O
(C ₈ H ₉ O ₄ S) ₂ Ba + 2 H ₂ O ²⁾	Ber. Ba 23,87 S 5,57 H ₂ O 6,26%
	Gef. „ 24,02 „ 5,39 „ 6,43%

Der Elektrolyt bestand aus 15 g Xyloisulfosäure in 100 cm³ Wasser und wurde an einer Bleiblechanode (mit Bleidioxyd überzogen)

¹⁾ *J. Sartig*, A. **230**, 336 (1885).

²⁾ *J. Sartig* findet 1 Mol. Krystallwasser.

mit der Stromdichte $0,5 \text{ Amp/cm}^2$, bei $75\text{--}80^\circ \text{ C}$, mit der Strommenge 10 Farad/Mol. oxydiert, während die Zinnkathode mit ihrer kleinen Tonzelle voll 20-proz. Schwefelsäure zusammen als Rührer dienten.

Die Farbe des Elektrolyten ging nach Stromschluss allmählich über gelb und braun schliesslich in dunkel rötlich-braun über. Schon am Anfang der Elektrolyse gab der Elektrolyt eine Jodabscheidung aus Kaliumjodid, nachdem die mit Äther extrahierbaren Substanzen entfernt worden waren.

Die aus dem Elektrolyten mit Äther etwa zehnmal extrahierte Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren eine braun gefärbte Flüssigkeit, in der ein chinonartiger Geruch erkennbar war. Die Flüssigkeit erstarrte nach einigen Tagen zu Krystallnadeln. Diese wurden nach dem Trocknen auf Ton durch wiederholte Sublimation im Vakuum (13 mm) bei 75° C in Form schöner Nadeln erhalten. Diese Nadeln reagierten auf Lackmus sehr sauer, schmolzen bei $93\text{--}94,5^\circ$ und hatten die gleichen Eigenschaften (den süssen Geschmack, das Verhalten gegen Ferrichloridlösung und gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung, sowie die Löslichkeitsverhältnisse) wie Dimethyl-maleinsäureanhydrid. Eine Analyse war einstweilen wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausführbar.

Die mit Äther extrahierte Lösung des Elektrolyten wurde durch Neutralisieren mit Bariumcarbonatbrei gegen Kongo von Schwefelsäure befreit. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und des überschüssigen Bariumcarbonats liess sich mit basischem Bleiacetat ein voluminöses, blassbraun gefärbtes Bleisalz ausfällen. Nach mehrtägigem Waschen mit heissem Wasser wurde das unlösliche Bleisalz in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt, während ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff hindurchging. Das von Bleionen befreite Filtrat wurde nun im Vakuum und im Wasserstoffstrom zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb die Säure in Form einer braunen, amorphen Masse, welche in Wasser gelöst wurde.

Die wässrige Lösung reagierte stark sauer und gab mit Eisen-(III)chlorid eine tiefgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat durch Violett in Rot überging.

Die wässrige Lösung wurde mit Bariumcarbonat gegen Kongo vorsichtig neutralisiert. Die das Bariumsalz enthaltende Lösung ergab beim Einengen einen braunen, amorphen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisiert wurde.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wurde das Bariumsalz der Analyse unterworfen.

I. Strommenge 4 Farad/Mol.

0,1823 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0846 g BaSO_4 (entsprech. 27,20% Ba)

0,1601 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0734 g BaSO_4 (entsprech. 26,98% Ba)

0,1327 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1064 g BaSO₄ (entsprech. 11,01% S)
 0,1229 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1007 g BaSO₄ (entsprech. 11,25% S)

II. Strommenge 8 Farad/Mol.

0,1003 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0514 g BaSO₄ (entsprech. 30,14% Ba)

0,1396 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0729 g BaSO₄ (entsprech. 30,73% Ba)

0,1411 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1023 g BaSO₄ (entsprech. 10,04% S)

0,1237 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0863 g BaSO₄ (entsprech. 9,58% S)

III. Strommenge 13 Farad/Mol.

0,0978 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0565 g BaSO₄ (entsprech. 33,96% Ba)

0,1352 g Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0763 g BaSO₄ (entsprech. 33,21% Ba)

0,1126 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0745 g BaSO₄ (entsprech. 9,17% S)

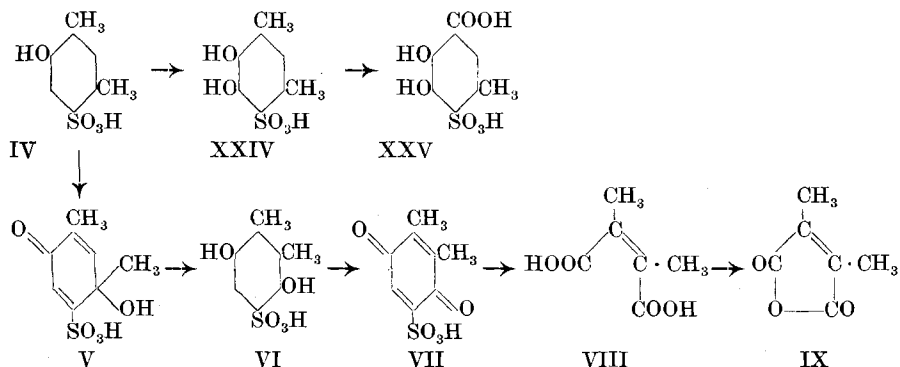
0,1531 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1000 g BaSO₄ (entsprech. 8,97% S)

Die erhaltenen Resultate sind schwer verständlich. Der dritten Analysenserie (Strommenge 13 Farad/Mol.) und der Eisen(III)chloridreaktion nach kann man annehmen, dass die Xylenolsulfonsäure nach der verhältnismässig langen Elektrolyse zur Säure der Formel C₈H₈O₇S (XXV) oxydiert wird.

Die allmähliche Verschiebung der Barium- und Schwefelgehalte mit steigender Strommenge kann man vielleicht auf Beimischung von noch nicht so weit oxydierten Salzen zurückführen; ein Salz der Formel (C₈H₉O₅S)₂Ba, dimethylbrenzcatechin-sulfonsaures Barium XXIV z. B. verlangt 24,04% Ba und 11,22% S. Möglicherweise kommt auch eine Beimischung vom Bariumsalz der Xylenolsulfonsäure (Ausgangsmaterial) mit 25,47% Ba und 11,92% S in Betracht, das ähnlich schwer löslich ist, wie das Bariumsalz der brenzcatechinartigen Substanz.

Die Trennung dieser verschiedenen Salze und die weitere Durchforschung der Oxydation der Xylenol-sulfonsäure sind im Gang.

Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich heute folgendes vorläufige Schema über den Oxydationsverlauf an der 1,3-Xylenol-6-sulfosäure-4 aufstellen:



5. Über die oxydierend wirkende Substanz aus Xylolsulfosäure.

Aus allen unseren Beobachtungen geht hervor, dass die elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfosäure nicht nur sehr verwickelt ist, sondern auch, dass sie sehr schlechte Ausbeuten an wohl charakterisierbaren Substanzen gibt, dass also der zerstörende Abbau eine grosse Rolle spielt. Damit steht nun im Zusammenhang die mehrfach erwähnte Tatsache, dass der Elektrolyt an der Anode gleich zu Anfang des Versuchs mit Kaliumjodidlösung eine starke Jodabscheidung gibt. Dass diese oxydierende Wirkung nicht nur von der Bildung eines Chinons herrührt, ergibt sich daraus, dass der ausgeätherte Elektrolyt immer noch mit Kaliumjodid unter Jodabscheidung reagiert.

Es liegt somit nahe, die primäre Bildung eines Peroxyds oder einer Persäure anzunehmen; dadurch würde der zerstörende Abbau ungezwungen erklärt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die hypothetische 1,3-Dimethyl-chinol-4-sulfosäure (Formel V) das wasserlösliche Oxydationsmittel vorstellt.

Es wurden mehrere Versuche unternommen, um zwischen diesen Annahmen zu entscheiden, indem

A. Messungen des Anodenpotentials,

B. Kinetische Studien über die Entstehungsweise des oxydierend wirkenden Körpers

angestellt wurden.

A) Messungen des Potentials der arbeitenden Anode.

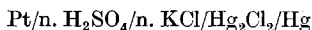
Die Messungen des Anodenpotentials wurden an einer Platinanode mit dem Kapillarelektrometer nach der Kompensationsmethode vorgenommen, unter Verwendung eines *Ostwald's*chen Dekadenrheostats und eines *Weston's*chen Cadmium-Normalelements als Spannungsnormale.

(I) Schwefelsäure als Lösungsmittel.

Der elektrolytische Trog wurde durch einen Kautschukstopfen mit einem nach Angabe von *Löb* gasdicht abgeschlossenen Rührer verschlossen. Zwecks Kondensation des Wasserdampfes wurde ein kleiner *Liebig's*cher Kühler durch eine Bohrung des Stopfens durchgeführt. Die negative Elektrode wurde sorgfältig mit Pergamentpapier eingewickelt.

Alle Versuche wurden in einem Thermostaten bei 25° C vorgenommen, der sich innerhalb $\frac{1}{50}$ Grad regulieren liess; die Temperatur im elektrolytischen Trog wurde auf $\frac{1}{10}$ Grad konstant gehalten. Binnen ca. 5 Minuten nach Anfang der Elektrolyse stieg sie aber etwas an; diese höhere Temperatur wurde zur Versuchstemperatur gemacht.

Nach Stromschluss wurde die E. M. K. der Kette



gemessen, bis nach ca. 50 Minuten Konstanz erreicht war. Darauf wurde die Xylolsulfonsäure in den Trog gegeben, und die Messungen in kurzen Zeitabständen (je 5 Minuten) fortgesetzt.

Die Tabellen enthalten die E. M. K. der Kette mit der arbeitenden Anode, in der dritten Kolonne die Differenz Δ gegenüber dem konstanten, durch Polarisation vorher erreichten Wert, und in der vierten Kolonne die Potentialsprünge in der Zeiteinheit.

Tabelle 1.

Pt/n. H₂SO₄/n. KCl/Hg₂Cl₂/Hg
1,6576 Volt.
Platinierte Platinblechanode (6 cm²);
Platinblechkathode (mit Pergamentpapier
eingewickelt) (4 cm²).
Temp. 25° C; D_A: 0,05 Amp/cm².
Zugesetzte Xylolsulfonsäure zu 70 cm³
n. H₂SO₄: 12,5 g.

Dauer in Min. (Z)	E. M. K. (E)	Δ	dE/dZ
0	1,6651	0,0075	
5	1,6768	0,0192	0,00234
10	1,6791	0,0215	0,00046
15	1,6799	0,0223	0,00016
20	1,6817	0,0241	0,00036
25	1,6817	0,0241	0,00000
30	1,6820	0,0244	0,00006
35	1,6830	0,0254	0,00020
40	1,6841	0,0265	
45	1,6842	0,0266	
50	1,6858	0,0272	
55	1,6860	0,0284	
60	1,6866	0,0290	
65	1,6866	0,0290	
70	1,6871	0,0295	
75	1,6882	0,0306	
80	1,6883	0,0307	
85	1,6884	0,0308	
90	1,6884	0,0308	

Tabelle 2.

Pt/n. H₂SO₄/n. KCl/Hg₂Cl₂/Hg
1,6724 Volt.
Platinierte Platinblechanode (6 cm²);
Platinblechkathode (4 cm²) (mit Perga-
mentpapier eingewickelt);
Temp. 25,5° C; D_A: 0,1 Amp/cm².
Zugesetzte Xylolsulfonsäure zu 70 cm³
n. H₂SO₄: 12,5 g.

Dauer in Min. (Z)	E. M. K. (E)	Δ	dE/dZ
0	1,6848	0,0124	
5	1,6968	0,0246	0,00244
10	1,7006	0,0282	0,00072
15	1,7032	0,0308	0,00058
20	1,7036	0,0312	0,00008
25	1,7044	0,0320	0,00016
30	1,7064	0,0340	0,00040
35	1,7077	0,0353	0,00026
40	1,7085	0,0361	
45	1,7107	0,0383	
50	1,7119	0,0395	
55	1,7128	0,0404	
60	1,7147	0,0423	
65	1,7158	0,0434	
70	1,7164	0,0440	
75	1,7173	0,0449	
80	1,7183	0,0459	
85	1,7183	0,0459	
90	1,7189	0,0465	
95	1,7198	0,0475	
100	1,7206	0,0482	
105	1,7211	0,0487	
110	1,7214	0,0490	
115	1,7219	0,0495	
120	1,7224	0,0500	
125	1,7230	0,0506	
130	1,7230	0,0506	
135	1,7230	0,0506	
140	1,7254	0,0530	

Tabelle 3.

Pt/n. H₂SO₄/n. KCl/Hg₂Cl₂/Hg
 1,8020 Volt.
 Platinierte Platinblechanode (6 cm²);
 Platinblechkathode (4 cm²) (mit Pergamentpapier eingewickelt);
 Temp. 27,5° C; D_A: 0,5 Amp/cm².
 Zugesezte Xylolsulfonsäure zu 70 cm³
 n. H₂SO₄: 12,5 g.

Dauer in Min. (Z)	E. M. K. (E)	Δ	dE/dZ
0	1,8334	0,0314	
5	1,8480	0,0460	0,00292
10	1,8518	0,0498	0,00076
15	1,8547	0,0527	0,00058
20	1,8567	0,0547	0,00040
25	1,8584	0,0564	0,00034
30	1,8597	0,0574	0,00020
35	1,8605	0,0585	0,00018
40	1,8618	0,0598	0,00014
45	1,8636	0,0616	
50	1,8655	0,0635	
55	1,8672	0,0652	
60	1,8685	0,0665	
65	1,8693	0,0673	
70	1,8699	0,0679	
75	1,8706	0,0686	
80	1,8714	0,0694	
85	1,8721	0,0701	
90	1,8728	0,0708	
95	1,8736	0,0716	
100	1,8740	0,0720	
105	1,8742	0,0722	
110	1,8747	0,0727	
115	1,8753	0,0733	
120	1,8758	0,0738	
125	1,8763	0,0743	
130	1,8771	0,0751	
135	1,8775	0,0755	
140	1,8780	0,0760	

Tabelle 4.

Pt/n. H₂SO₄/n. KCl/Hg₂Cl₂/Hg
 1,9371 Volt.
 Platinierte Platinblechanode;
 Platinkathode (mit Pergamentpapier eingewickelt);
 Temp. 33,5° C; D_A: 0,9 Amp/cm².
 Zugesezte Xylolsulfonsäure zu 70 cm³
 n. H₂SO₄: 12,5 g.

Dauer in Min. (Z)	E. M. K. (E)	Δ	dE/dZ
0	1,9622	0,0251	
5	1,9831	0,0460	0,00418
10	1,9978	0,0607	0,00294
15	2,0062	0,0691	0,00168
20	2,0117	0,0746	0,00110
25	2,0138	0,0767	0,00042
30	2,0166	0,0795	0,00056
35	2,0182	0,0811	0,00032
40	2,0187	0,0816	
45	2,0187	0,0816	
50	2,0188	0,0817	
55	2,0188	0,0817	
60	2,0188	0,0817	
65	2,0188	0,0817	
70	2,0187	0,0816	
75	2,0189	0,0818	
80	2,0193	0,0822	
85	2,0194	0,0823	
90	2,0196	0,0825	
95	2,0203	0,0831	
100	2,0210	0,0839	
105	2,0218	0,0847	
110	2,0219	0,0848	
115	2,0221	0,0850	
120	2,0223	0,0852	
125	2,0228	0,0857	
130	2,0230	0,0859	
135	2,0232	0,0861	
140	2,0233	0,0862	

(II) Wasser als Lösungsmittel.

Tabelle 5.

Elektrolyt 70 cm³ Wasser + 12,5 g Xylolsulfonsäure
 Platinierte Platinblechanode (6 cm²);
 Platinblechkathode (mit Pergamentpapier eingewickelt) (4 cm²).
 Temp. 25° C; D_A : 0,05 Amp/cm².

Dauer in Min. (Z)	E. M. K. (E)	dE/dZ
0	1,5714	0,00572
5	1,6051	0,00234
10	1,6168	0,00194
15	1,6265	0,00080
20	1,6305	0,00072
25	1,6341	0,00060
30	1,6370	0,00040
35	1,6391	
40	1,6413	
45	1,6425	
50	1,6445	
55	1,6457	
60	1,6470	
65	1,6478	
70	1,6487	
75	1,6496	
80	1,6505	
85	1,6512	
90	1,6520	
95	1,6524	
100	1,6533	
105	1,6541	
110	1,6545	
115	1,6549	
120	1,6554	
125	1,6558	
130	1,6564	
135	1,6570	
140	1,6576	

Tabelle 6.

Elektrolyt 70 cm³ Wasser + 12,5 g Xylolsulfonsäure
 Platinierte Platinblechanode;
 Platinblechkathode (mit Pergamentpapier eingewickelt);
 Temp. 25,3° C; D_A : 0,1 Amp/cm².

Dauer in Min. (Z)	E. M. K. (E)	dE/dZ
0	1,6007	
5	1,6372	0,00730
10	1,6497	0,00250
15	1,6582	0,00170
20	1,6669	0,00174
25	1,6712	0,00086
30	1,6725	0,00026
35	1,6737	0,00024
40	1,6767	
45	1,6784	
50	1,6800	
55	1,6813	
60	1,6826	
65	1,6842	
70	1,6854	
75	1,6863	
80	1,6884	
85	1,6892	
90	1,6892	
95	1,6892	
100	1,6900	
105	1,6904	
110	1,6917	
115	1,6921	
120	1,6930	
125	1,6950	
130	1,6967	
135	1,6967	
140	1,6967	

Tabelle 7.

Elektrolyt 70 cm³ Wasser + 12,5 g Xylolsulfonsäure
 Platinierte Platinblechanode (6 cm²);
 Platinblechkathode (mit Pergamentpapier eingewickelt (4 cm²);
 Temp. 32,5° C; D_A : 0,7 Amp/cm².

Dauer in Min. (E)	E. M. K. (E)	dE/dZ	Dauer in Min. (E)	E. M. K. (E)	dE/dZ
0	1,8669		75	1,9648	
5	1,9031	0,00724	80	1,9649	
10	1,9192	0,00322	85	1,9650	
15	1,9297	0,00210	90	1,9650	
20	1,9363	0,00132	95	1,9652	
25	1,9415	0,00104	100	1,9653	
30	1,9461	0,00092	105	1,9653	
35	1,9494	0,00066	110	1,9653	
40	1,9512		115	1,9653	
45	1,9558		120	1,9656	
50	1,9579		125	1,9659	
55	1,9596		130	1,9661	
60	1,9615		135	1,9663	
65	1,9640		140	1,9663	
70	1,9643				

In diesen Tabellen erfährt das Potential sogleich nach Zugabe der Xylolsulfosäure eine Steigerung durch anodische Polarisation. Etwa 20 Minuten nach dem Anfang der Elektrolyse ist ein grosser Sprung zu beobachten, während dieser Zeit steigt das Potential sehr rasch an. Je grösser die Stromdichte sich erhebt, desto grösser ist der Betrag des Sprungs. Später erfolgt der Anstieg langsamer, und das Potential hält sich dann längere Zeit fast konstant.

Dieses rasche Anwachsen des Potentials wird verständlich, wenn man annimmt, die Sulfosäure gehe an der Anode in ein Peroxyd oder eine Persäure oder eine Chinolsulfosäure über. Die nach etwa 35 Minuten langsamer werdende Steigerung und das schliessliche Wiedersinken des Potentials können auf die Zerstörung der sauerstoffreichen Körper oder auf die Entstehung guter Depolarisatoren¹⁾ (wie Hydrochinonderivate, brenzcatechinartige Körper usw.) zurückgeführt werden.

Der Versuch mit der wässrigen Lösung gibt die Verhältnisse klarer wieder, weil die Mitelektrolyse von Schwefelsäure vermieden wurde.

¹⁾ Fr. Fichter und R. Stocker, B. 47, 2003 (1914); Fr. Fichter und F. Ackermann, Helv. 2, 587 (1919).

Tabelle 8.

Versuch mit Diaphragma.

Anolyt: ca. 0,5-n. Schwefelsäure 60 cm³;

Katholyt: ca. 0,5-n. Schwefelsäure 70 cm³;

Anode: Platinblech (nicht platinirt);

Kathode: Bleiblech;

Anoden- und Kathoden-Raum wurden durch ein Ton-Diaphragma getrennt.

Temp. 17° C; D_A ca. 0,05 Amp/cm²;

Zugesetzte Xylolsulfonsäure: $\frac{1}{30}$ Mol. (= 6,2 g)

Die E. M. K. der Kette Pt/ca. 0,5-n. H₂SO₄/n. KCl/Hg₂Cl₂/Hg ist 2,1626 Volt.

Zeit in Min. (Z)	E. M. K. (E)	Δ	dE/dZ
0	2,0852	-0,0774	0,00110
5	2,0797	-0,0829	0,00044
10	2,0775	-0,0851	0,00034
15	2,0757	-0,0868	0,00046
20	2,0736	-0,0891	0,00040
25	2,0715	-0,0911	0,00028
30	2,0701	-0,0925	0,00012
35	2,0645	-0,0981	0,00076
40	2,0607	-0,1019	
50	2,0524	-0,1102	
60	2,0510	-0,1116	
120	2,0480	-0,1146	
140	2,0315	-0,1311	

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen (Tabelle 1—7) sinkt das Potential konstant. Diese Beobachtung ist unerwartet. Die Bildung von Peroxyden oder Persäuren oder Chinolsulfosäuren hätte auch hier durch Potentialsteigerung zum Ausdruck kommen sollen.

Die Differenz zwischen den beiden Arten der Versuchsanordnung ist vermutlich auf die Benützung des Tondiaphragmas und auf die niedrige Konzentration von Xylolsulfosäure und Schwefelsäure zurückzuführen.

Was man als Potential misst, ist die Resultante aus den Einzelpotentialen aller vorhandenen und durch Oxydation entstehenden Körper nach ihrer Konzentration; es ist nicht nur möglich, sondern auch qualitativ nachweisbar, dass gleichzeitig ein Brenzkatechinderivat und ein Peroxyd oder ein chinonartiger Stoff zugegen sind; der Einfluss des Brenzkatechinderivates überwiegt offenbar beim vorliegenden Versuche den des Peroxyds.

B) Kinetische Studien über die Entstehungsweise der peroxydartigen Substanz.

Dass der ausgeätherte Elektrolyt mit Kaliumjodidlösung eine starke Jodabscheidung gibt, haben wir erklärt durch das Vorliegen einer:

peroxydartigen, in Äther unlöslichen Substanz an der Anode. Durch folgende Messungen wurde versucht, eine Beziehung zwischen die Strommenge und der Bildung der peroxydartigen Substanz zu finden.

Tabelle 9.

Anode: Bleiblech (mit PbO_2 überzogen); Kathode: Bleicylinder.

Anolyt: 0,5-n. Xylolsulfonsäure 150 cm^3 ; Katolyt: 0,5-n.

Schwefelsäure 120 cm^3 .

D_A : 0,05 Amp/ cm^2 ; Temp. 16° C

Anolyt und Katolyt waren durch eine Tonzelle getrennt.

Während der Elektrolyse wurde der Anolyt stark gerührt.

Zur Messung wurde je 1 cm^3 Lösung aus dem Anolyt entnommen und, nachdem die ätherlöslichen Substanzen entfernt waren, mit 0,005-n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Zeit in Min.	Vol. (cm^3) des 0,005-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Zeit in Min.	Vol. (cm^3) des 0,005-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0	0	140	3,5
10	0,5	210	3,8
20	0,8	230	4,6
30	1,2	250	5,0
40	1,4	280	5,6
60	2,2	310	6,1
80	2,3	350	6,2
100	2,8	500	7,8

Tabelle 10.

Anode: Platinblech; Kathode: Platinblech;

Elektrolyt: 0,5-n. Xylolsulfosäure 150 cm^3 ;

D_A : 0,05 Amp/ cm^2 ; Temp. 27° C

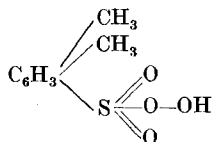
Dieser Versuch wurde ohne Diaphragma durchgeführt. Während der Elektrolyse wurde der Elektrolyt gerührt.

Zeit in Min.	Vol. (cm^3) des 0,005-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Zeit in Min.	Vol. (cm^3) des 0,005-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0	0	315	2,70
15	0,32	420	3,40
30	0,42	500	3,50
60	0,80	635	4,60
120	1,20	720	4,75
215	1,40	840	5,20
255	1,90	960	6,57

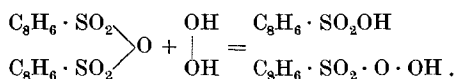
Man muss wohl annehmen, die Bildungsgeschwindigkeit des oxydierend wirkenden Stoffes sei von der Konzentration der Xylolsulfosäure an der Anode abhängig, seine Zersetzungsgeschwindigkeit dagegen von seiner eigenen Konzentration.

Die Bildungsgeschwindigkeit ist daher zu Anfang der Elektrolyse verhältnismässig gross, aber sie nimmt mit der Zeit ab. Dagegen ist die Zersetzungsgeschwindigkeit am Anfang gering, um erst allmählich anzuwachsen.

Was nun endlich die Natur des peroxyartigen Stoffes betrifft, so kommt unter Berücksichtigung der Beobachtungen von *F. Fichter* und *E. Stocker*¹⁾ an der Benzolsulfosäure vielleicht in Betracht eine 1,3-Xylol-4-sulfopersäure der Formel



Um sie darzustellen und um ihre Eigenschaften und ihre Zersetzung mit dem elektrolytischen Produkt zu vergleichen, müsste man ausgehen vom Anhydrid der 1,3-Xylol-4-sulfosäure, das mit wasserfreiem Hydroperoxyd die Persäure liefern sollte nach

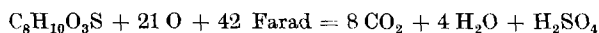


Aber die sonst so bequeme Darstellung der Sulfosäure-anhydride aus den Sulfosäuren mit Thionylchlorid nach *Hans Meyer* und *Karl Schlegl*²⁾ versagt leider hier, indem nur das Xylolsulfosäure-chlorid erhalten wurde.

6. Die Bildung von Kohlendioxyd in Abhängigkeit von der Strommenge.

Ein dickwandiges kleines Elektrolysiergefäss, mit einem nach Angabe von *Löb* gasdicht abgeschlossenen Rührer versehen, wird mit dem Elektrolyten gefüllt. In die Flüssigkeit tauchen 2 Elektroden, die im Stopfen eingekittet sind. Das Gasableitungsrohr wird zunächst mit einem mit Kohlendioxyd behandelten Calciumchloridrohr versehen, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten. An das Trocknungsrohr wird der Kaliapparat angeschlossen, der am anderen Ende wiederum durch ein Calciumchloridrohr vor der Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

Die Kohlendioxydentwicklung nimmt also regelmässig zu mit steigender Strommenge, dagegen erreicht sie auch bei langen Elektrolysen bei weitem nicht die Werte, die bei völligem Abbau nach der Gleichung



zu erwarten sind. Im zweitletzten Versuch kommen 1423,3 Amp.-Min. auf $\frac{1}{50}$ Mol., also 105,3% der nach obiger Gleichung berechneten Gesamtstrommenge; aber von der theoretischen Ausbeute an CO_2 (7,04 g aus 3,72 g Xylolsulfosäure) ist erst 1% gebildet. Das kommt einer-

¹⁾ Helv. 7, 1064 (1924).

²⁾ M. 34, 561 (1913).

seits von der unvollkommenen Stromausnutzung, anderseits von der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen, im Vorstehenden geschilderten Abbauprodukte.

Tabelle 11.

Elektrolysebedingungen:

Anode: Platinblech; Kathode: Platinblech;
 Elektrolyt: $\frac{1}{50}$ Mol. Xylolsulfosäure in 40 cm³ Wasser.
 D_A : 0,05 Amp/cm².

Ampère-Minuten	Farad pro Mol.	Gesamt-CO ₂ in g	Zuwachs an CO ₂ in g
0	0	0	
53,1	1,65	0,0018	0,0018
104,6	3,25	0,0033	0,0015
161,6	5,02	0,0054	0,0021
209,7	6,52	0,0073	0,0019
307,5	9,55	0,0129	0,0056
413,8	12,86	0,0195	0,0066
516,0	15,94	0,0261	0,0066
620,8	19,20	0,0326	0,0065
819,0	25,36	0,0424	0,0098
1020,5	31,62	0,0527	0,0103
1219,2	37,80	0,0625	0,0098
1423,3	44,15	0,0707	0,0082
2053,3	59,74	0,0766	0,0059
2624,3	77,5	0,0792	0,0026

Zusammenfassend können wir sagen, dass die erwartete glattere Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfosäure im Vergleich zum m-Xylol selbst durchaus nicht eingetreten ist. Im Gegenteil haben sich augenscheinlich infolge der Gegenwart der Sulfogruppe die Verhältnisse verschlechtert, die Bildung eines peroxydartigen Stoffes hat die Oxydationskraft der Anode gesteigert, und einerseits den Abbau bis zur Pyrocinchonsäure, andererseits die völlige Sättigung der Seitenketten mit Sauerstoff und die durchgreifende Hydroxylierung des Kerns unter Bildung schwer charakterisierbarer Oxy-sulfo-carbonsäuren erleichtert.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung diese Arbeit in Basel im Jahre 1924 begonnen wurde, für seine zahlreichen Ratschläge und sein stetes Interesse herzlichst zu danken. Die Untersuchung wurde später in Yokohama vervollständigt und abgeschlossen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, und
 Yokohama, Technische Hochschule, März 1929.

Rectification au sujet du mémoire :
Sur la nitration des méthane- et éthanesulfonyl-p-phénétidines ¹⁾

par **Frédéric Reverdin.**

(21. V. 29.)

Depuis la publication ci-dessus indiquée, j'ai eu connaissance d'un mémoire²⁾, qui m'avait échappé, de *W. Autenrieth* et *R. Bernheim*, dans lequel sont décrits des produits que j'avais mentionnés, à tort, comme ne l'ayant pas encore été.

Ce sont: l'éthanesulfonyl-p-phénétidine, fusible à 83° (*A.* et *B.*: 80—81°), un dérivé mononitré en 2, fusible d'après *A.* et *B.* à 179°, au sujet duquel une vérification paraît cependant nécessaire, et l'acétyl-éthanesulfonyl-p-phénétidine, fusible à 81° (*A.* et *B.*: 78°). En outre la détermination cristallographique, insérée, par suite d'une erreur de pagination de mon manuscrit, au bas de la page 117, doit être placée après la page 118, à la suite des analyses concernant la nitro-2-éthanesulfonyl-p-phénétidine.

La désignation des dérivés mono- et dinitrés, ainsi que les formules des pages 118 et 119, doivent être accompagnées, vu le résultat des analyses, d'un (?).

Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés IV.
Ozonation de l'acétylène

par **É. Briner** et **R. Wunenburger.**

(24. V. 29.)

L'ozonation de l'acétylène a fait l'objet jusqu'à présent de peu de recherches. Dans l'ouvrage de *Fonrobert*³⁾, il est dit à ce sujet que le mélange d'ozone et d'acétylène donne lieu à de violentes explosions. Cette explosivité pouvait d'ailleurs être prévue en raison des propriétés de l'ozone et de l'acétylène. Ces deux corps sont l'un et l'autre très endothermiques (chaleur de formation de la molécule-gramme de C_2H_2 —54,2 Cal.; chaleur de formation de la molécule-gramme de O_3 —34 Cal.); ils sont même explosifs à l'état liquide, l'ozone l'étant déjà à l'état gazeux concentré. Ainsi le mélange de ces deux corps, dont l'un constitue le combustible et l'autre le comburant, représente un des systèmes chimiques les plus riches en énergie. D'après leurs chaleurs de formation indiquées plus haut, on calcule que la combustion de l'acétylène en acide carbonique et en eau dégage 375 Cal. Par volume, le système $C_2H_2-O_3$ renferme 3 fois plus d'énergie que le gaz tonnant.

¹⁾ *Helv.* **12**, 113 (1929).

²⁾ *Arch. Pharm.* t. **242**, p. 579 (1904).

³⁾ *E. Fonrobert, Das Ozon*, 1916.

Dans la littérature des brevets, nous avons trouvé deux indications. D'après un brevet français¹⁾, l'action de l'ozone sur un mélange d'acétylène et d'hydrogène à basse température (-80°) formerait de l'alcool. Un brevet allemand²⁾ revendique l'obtention du glyoxal par mise en présence d'ozone et d'acétylène. Pour éviter les explosions, les auteurs de ce brevet insistent sur la nécessité d'opérer l'ozonation en mélange très dilué d'ozone et d'acétylène (1,5% d'acétylène). A côté du glyoxal, ils ont reconnu la formation d'acide formique.

Après avoir étudié méthodiquement l'ozonation des hydrocarbures non saturés à double liaison, éthylène, propylène et butylènes, nous avons jugé utile de consacrer quelques essais au système $C_2H_2-O_3$ en vue surtout d'élucider le mécanisme de l'ozonation d'un hydrocarbure à triple liaison.

L'ozonation des hydrocarbures de la série de l'éthylène s'opère, comme *Harries* l'a montré, par la formation préalable d'ozonides. Ces ozonides sont des systèmes instables qui, selon des processus que nous avons étudiés³⁾, se transforment plus ou moins vite en corps stables qui sont principalement des aldéhydes et des acides. Ces acides et aldéhydes renferment toujours un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui de l'hydrocarbure soumis à l'ozonation; la transformation s'opère donc avec scission des molécules. Nous nous sommes demandé si, pour l'acétylène, hydrocarbure à triple liaison, la réaction d'ozonation débute aussi par la formation d'un ozonide, et nous avons cherché à préparer ce corps⁴⁾.

Dans quelques essais préliminaires, effectués en collaboration avec *R. Meier*, nous avons examiné tout d'abord l'ozonation en phase gazeuse de l'acétylène et reconnu la très grande explosivité du système, car nous avons eu à enregistrer plusieurs explosions dans des conditions de dilution où des explosions ne se sont jamais produites avec l'éthylène, le propylène et les butylènes. Dans ces essais, nous avons reconnu la formation de glyoxal, confirmant ainsi les résultats du brevet allemand. Puis, dans un autre essai préliminaire, nous avons opéré l'ozonation d'une petite quantité d'acétylène en milieu liquide de chlorure de méthyle et à froid. Le dissolvant ayant été évaporé rapidement, il est resté quelques cristaux qui, lors de leur manipulation, ont explosé.

Ces essais nous ont conduits au mode opératoire que nous avons suivi dans notre tentative de préparer et d'isoler un ozonide d'acétylène. Tenant compte des risques d'explosion et présumant que l'ozonide d'acétylène serait plus dangereux à manipuler que les ozonides des hydrocarbures de la série de l'éthylène qui sont déjà très explosifs, nous avons opéré d'après la méthode d'ozonation à froid et en solution de chlorure de méthyle, telle qu'elle a été décrite dans les mémoires précédents, mais en employant quelques précautions supplémentaires. L'ozonide pouvant être décomposé rapidement par l'humidité⁵⁾, nous avons pris notamment soin de dessécher les substances en présence,

¹⁾ Brevet français, n° 321 863.

²⁾ *A. Wohl* et *K. Bräuning*, D. R. P. 324 202, 1920.

³⁾ Voir les articles précédents: *E. Briner* et *P. Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 et 181 (1929); *E. Briner* et *R. Meier*, *ibid.* **12**, 529, (1929).

⁴⁾ Selon *Fonrobert*, *Das Ozon*, p. 154, on ne connaît pas d'ozonide d'hydrocarbures à triple liaison.

⁵⁾ Nous rappelons ici la transformation rapide, déjà à la température de 0° , de l'ozonide de propylène en présence d'eau. *Helv.*, loc. cit. 544.

lors de l'ozonation par passage sur du pentoxyde de phosphore (chlorure de méthyle-acétylène) ou par circulation dans un serpentín plongé dans le mélange neige carbonique-alcool (oxygène ozoné).

Le chlorure de méthyle a été condensé dans un ballon de 50 cm³, placé dans une éprouvette Dewar contenant le mélange alcool-neige carbonique (température -80°). L'acétylène et l'oxygène ozoné (7% O₃) ont été introduits ensuite alternativement jusqu'à saturation dans le chlorure de méthyle refroidi.

Après chaque saturation, on a balayé le gaz restant au-dessus du liquide par un courant d'air bien séché. Le gaz sortant du ballon traversait un barboteur à baryte, en vue de reconnaître la formation d'acide carbonique, l'acétylène et l'oxygène ozoné ayant été débarrassés au préalable des traces d'anhydride carbonique qu'ils pouvaient contenir.

Au début de l'opération, la saturation en ozone a été vérifiée par la coloration bleue de la solution, puis nous avons constaté que la solution prenait peu à peu une coloration jaune-verdâtre persistante, et devenait trouble. En même temps, nous avons noté la production d'anhydride carbonique par l'abondant précipité formé dans le laveur à baryte. Après un nombre de passages d'acétylène et d'ozone suffisant pour la préparation de la quantité du produit d'ozonation nécessaire à l'analyse, le chlorure de méthyle a été éliminé par évaporation lente à -50° au moyen du vide.

Il est resté dans l'appareil une petite quantité d'un liquide transparent, très visqueux et légèrement coloré en jaune. Porté à la température ordinaire, ce liquide ne s'est pas volatilisé. Il est caractérisé par une odeur nettement piquante, donc très différente de celle que nous avons rencontrée chez les ozonides des hydrocarbures éthyléniques. De plus, il a été impossible de le faire détonner au marteau, alors que les ozonides des hydrocarbures éthyléniques se sont montrés très explosifs et que celui de l'acétylène aurait dû l'être encore davantage.

Si un tel ozonide s'est formé préalablement, nous n'avons obtenu que son produit de transformation plus ou moins complète. D'ailleurs la production de l'anhydride carbonique prouve qu'une partie du carbone de l'acétylène a été oxydée. Cela étant, et comme nous l'avons reconnu dans l'ozonation des hydrocarbures éthyléniques, il faut admettre qu'une partie aussi de l'hydrogène a été oxydée en eau.

Analyse du produit.

Analyse qualitative.

Le produit brut (environ 0,9 gr.) a été dilué dans un volume donné d'eau, dissolvant dans lequel il est entièrement soluble. La présence de glyoxal a été révélée par la formation des hydrazones de ce corps: cristaux jaunes de di-phénylhydrazone, température de fusion 175°; cristaux rouges de di-nitro-phénylhydrazone, température de fusion 306°. C'est d'ailleurs au glyoxal ou à ses polymères que l'on doit la coloration jaune-verdâtre et le trouble constatés dans la solution de chlorure de méthyle lors de l'ozonation. Le glyoxal se dissout en effet en donnant des solutions jaunes dans les dissolvants anhydres, tandis que les polymères du glyoxal, qui ont toujours tendance à se former, sont difficilement solubles.

L'acide formique a été décelé par la réaction du bichlorure de mercure (précipitation de calomel).

Des traces d'aldéhyde formique ont été identifiées par la réaction du résorcinate de sodium¹⁾.

La présence d'oxygène actif, disparaissant assez rapidement, a été mise en évidence par la formation d'iode par addition d'une solution d'iodure de potassium.

Analyse quantitative.

Le glyoxal, analysé par pesées de sa nitro-phénylhydrazone, s'est montré le produit prépondérant:

trouvé: 3,32 gr. de nitro-phénylhydrazone correspondant à 0,73 gr. de glyoxal.

Acidité totale 10,8 cm³ NaOH 0,1-n. correspondant à 0,05 gr. acide formique.

Acide formique déterminé par la méthode au calomel de *Greife*²⁾.

20,6 cm³ bromate 0,1-n. correspondant à 0,047 gr. d'acide formique.

La concordance de ces deux derniers chiffres prouve qu'il n'y a pas d'autres acides que l'acide formique.

En rapportant aux 0,9 gr. de produit obtenu, on trouve:

glyoxal	81 %
acide formique	5,6 %
reste	13,4 %
	100 %.

Comme nous avons déjà été conduits à l'admettre dans l'ozonation des hydrocarbures de la série éthylénique, ce que nous appelons: reste, correspond sans doute à l'eau résultant de la combustion d'une partie de l'acétylène. Il faut remarquer en outre que le carbone oxydé dans cette combustion se retrouve en partie tout au moins dans l'acide carbonique retenu dans la solution de baryte; il est bien probable en effet que, comme nous l'avons reconnu dans les ozonations des autres hydrocarbures, un peu d'oxyde de carbone se soit formé.

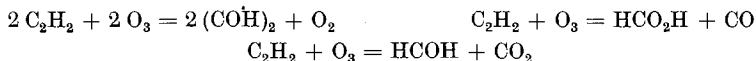
Ainsi, en opérant dans des conditions dans lesquelles nous avons réalisé la production des ozonides d'éthylène, de propylène et de butylène, nous n'avons pas obtenu un ozonide d'acétylène nettement caractérisé mais un mélange renfermant surtout du glyoxal et un peu d'acide formique. Nous en concluons que l'ozonide de l'acétylène est très instable et que le système acétylène-ozone est à évolution plus rapide que les systèmes hydrocarbures éthyléniques-ozone. Cependant deux raisons nous font croire que cette évolution passe aussi par un ozonide: d'abord l'obtention d'une petite quantité d'un produit explosif lors d'une évaporation rapide³⁾ du dissolvant dans lequel s'est effectuée l'ozonation,

¹⁾ Des recherches effectuées il y a quelques années par l'un de nous (*E. B.*) en collaboration avec *R. Riondel* (voir *R. Riondel*, thèse, Genève 1926) sur l'oxydation de l'acétylène par l'oxygène en présence de divers catalyseurs (oxydes de cuivre, de molybdène et de vanadium) ont mis en évidence la formation de petites quantités d'aldéhyde formique et d'un acide qui doit être de l'acide formique. Ces constatations sont à rapprocher de nos observations actuelles.

²⁾ Voir dans les mémoires précédents la description de la méthode.

³⁾ Durant l'élimination par évaporation lente du dissolvant (mode opératoire que nous avons adopté pour éviter les risques d'explosion dans l'essai de préparation d'une certaine quantité d'ozonide d'acétylène) l'ozonide a pu se décomposer.

ensuite la présence d'oxygène actif disparaissant rapidement dans la solution aqueuse du produit de l'ozonation. Mais l'impossibilité d'obtenir l'ozonide et d'en étudier la réactivité nous empêche de nous prononcer avec certitude sur le mécanisme de l'évolution du système acétylène-ozone, qui aboutit aux produits stables constatés. A titre de simple indication, nous nous bornons à donner ci-dessous quelques équations chimiques qui peuvent rendre compte de cette formation:



En comparant avec l'ozonation des hydrocarbures à double liaison, il convient de souligner pour l'acétylène la formation d'un aldéhyde (glyoxal) renfermant un même nombre d'atomes de carbone. Ainsi, pour l'acétylène tout au moins, dans l'évolution du système hydrocarbure-ozone, la présence de la triple liaison a maintenu entre les atomes de carbone, la liaison qui est rompue dans le cas des hydrocarbures éthyléniques.

Du point de vue pratique, la formation du glyoxal avec des rendements favorables, par ozonation de l'acétylène peut présenter un certain intérêt du fait que l'acétylène est un gaz industriel ou fait partie de mélanges gazeux industriels (gaz de cracking, gaz de cokeries, etc.).

Ces recherches ont bénéficié des subventions accordées par l'Aluminium-Fonds, Neuhausen. Nous nous permettons d'exprimer ici nos plus vifs remerciements au Comité de cette Fondation.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique.
Mai 1929.

Pflanzenfarbstoffe XIV¹⁾.

Über einen Carotinoidfarbstoff aus Mais: Zeaxanthin

(1. Mitteilung)

von P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli.

(25. V. 29.)

In einer Arbeit „Results of researches on Luteine and the spectra of yellow organic substances, contained in animals and plants“²⁾ hat *Thudichum* zum ersten Mal darauf hingewiesen, dass im Mais ein Farbstoff vorkommt, der mit denjenigen aus *Corpus luteum*, aus Carotten, Blättern u.s.w. verwandt ist, der also, entsprechend unserer heutigen

¹⁾ XIII. Mitteilung, vergl. *Helv.* XII, 741 (1929).

²⁾ *Proc. Roy. Soc. London* 17, 253—256 (1869).

Terminologie, als Carotinoid zu bezeichnen wäre. Später¹⁾ (1914) haben sich *L. S. Palmer* und *C. H. Eckles* mit der Frage des Maisfarbstoffes beschäftigt; sie kamen zu dem Resultat, dass er fast vollständig aus Xanthophyll besteht, dem ein wenig Carotin beigemischt ist. Spektroskopisch stimmte dieses Xanthophyll mit demjenigen aus Blättern überein, aber seine Löslichkeit und Adsorptionseigenschaften waren von letzterem verschieden; es wurde weder aus Petroläther noch aus Schwefelkohlenstoff durch Calciumcarbonat absorbiert und schien ebenso leicht aus 80-proz. Alkohol durch Petroläther, wie aus letzterem durch neuen 80-proz. Alkohol extrahiert zu werden. Endlich hat auch *H. H. Escher* nach freundl. privater Mitteilung im Jahre 1923 Versuche gemacht, den Maisfarbstoff zu isolieren und hierbei kleine Mengen von Krystallen gewonnen, die im Mikroskop als gelbe, langgestreckte Blättchen erschienen, sich aber in Farbe und Form deutlich von denjenigen des Blätterxanthophylls und Dotterluteins unterschieden.

Die Maisfarbstoffe haben nicht nur an und für sich Interesse, sondern besonders auch weil sie mit dem Mais in bedeutender Menge in den menschlichen und tierischen Organismus gelangen und hier event. Wirkungen entfalten können. *Steenbock* und *Boutwell*²⁾ vermuteten, dass beim Mais eine Beziehung zwischen der Farbe und dem Gehalt an Vitamin-A bestehe.

Aus diesen Gründen haben wir die Bearbeitung der Maisfarbstoffe begonnen, und machen im folgenden Mitteilung über die Isolierung eines solchen, der, obwohl auch nur in sehr kleiner Menge anwesend, doch die Hauptmenge des gelben Pigmentes zu sein scheint. Wir nennen ihn *Zeaxanthin*.

Zu seiner Gewinnung wird der Mais in geeigneten Apparaten mit Äthylalkohol ausgezogen, und der Alkohol hierauf mehrmals mit viel Petroläther ausgeschüttelt. Der stark gelb gefärbte Petroläther-Extrakt hinterlässt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bedeutende Mengen von Fetten, die man durch Verseifung (in Stickstoffatmosphäre) entfernt. Hernach wird das Zeaxanthin in Äther gezogen und daraus nach dem Abdestillieren des Äthers durch Petrolätherzusatz zur Krystallisation gebracht.

0,009035 g Subst. gaben 0,027910 g CO₂ und 0,007945 g H₂O

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C 84,44	H 9,93%
	Gef. „ 84,25	„ 9,84%

Zeaxanthin besitzt die Zusammensetzung C₄₀H₅₆O₂ und gehört somit in die Gruppe der Xanthophylle. Es krystallisiert aus Methylalkohol in hellgelben, breiten Täfelchen, die bisweilen keine scharfen Umrisse besitzen; daneben kommen langgestreckte schmale Blättchen mit scharfwinkligen Begrenzungsflächen vor. Die für Blätterxanthophyll charakteristischen „Schwalbenschwanzformen“ treten hier höchstens

¹⁾ Missouri Agr. Exp. Sta. Res. Bull. 10, 339, uff.

²⁾ J. Biol. Chem. 41, 81—96 (1920).

andeutungsweise auf. Auch erscheinen die Krystalle dort, wo sie sich überlagern, nicht wie Xanthophyllkrystalle gelbrot, sondern nur dunkler gelb. Vom Blätterxanthophyll und dem Eidotter-Lutein unterscheidet sich Zeaxanthin ferner darin, dass es aus methylalkoholischer Lösung nicht mit Methylalkohol krystallisiert, endlich im Schmelzpunkt, der bei Xanthophyll nach den bisherigen Angaben der Literatur 173—174°, bei Lutein 193° und beim Zeaxanthin 201—202° beträgt. Die Luftbeständigkeit des Zeaxanthins ist eine viel grössere als diejenige der beiden anderen Xanthophylle.

Petroläther löst reines Zeaxanthin auch beim Kochen fast gar nicht; in heissem Methylalkohol ist seine Löslichkeit geringer als diejenige des Blattxanthophylls und des Luteins; ziemlich leicht wird es von Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet es sich nach Zusatz genügender Mengen Petroläther in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen aus, die roter aussehen als die aus Methylalkohol krystallisierten Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt aber gleich hoch wie derjenige der Methylalkoholpräparate.

In konz. Schwefelsäure erzeugt Zeaxanthin eine tiefblaue, ziemlich beständige Färbung.

Mit dem Zeaxanthin ist ein weiterer natürlicher Xanthophyllfarbstoff $C_{40}H_{56}O_2$ bekannt geworden; es scheint, dass diese Gruppe gelber Pigmente recht grosse Mannigfaltigkeit zeigt, was bereits *Tswett*, wenn auch in etwas anderer Richtung, vermutete¹⁾, indem er im Blätterxanthophyll nicht weniger als vier Komponenten annahm.

Auch wir sind von der Einheitlichkeit des Blätterxanthophylls keineswegs überzeugt; die bisher reinsten, am häufigsten aus absolutem Methylalkohol umkrystallisierten Xanthophyllpräparate schmelzen nicht bei 173—174°, sondern bei 186—187°²⁾ (unkorr.) und der Mischschmelzpunkt mit Eierlutein (Smp. 193°) war bei ca. 190° (unscharf). — Unklar sind noch die Beziehungen des Rhodoxanthins von *N. A. Monteverde* und *Lubimenko*³⁾, welches in den Samenhüllen der Eibe (*Taxus baccata*), in *Potamogeton natans* und im Winter in *Thuja orientalis* vorkommen soll, zu der Gruppe der Xanthophylle, da bisher weder eine Analyse noch ein Schmelzpunkt dieser Verbindung bekannt geworden ist.

Neben dem Zeaxanthin enthält der Mais in kleiner Menge noch einen alkalilöslichen, gelben Farbstoff, vielleicht ein Flavon oder Flavonolderivat; ob und event. in welcher Menge Carotin darin enthalten ist, bildet den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Warschau 1910.

²⁾ Die betreffenden Versuche hat Herr *A. Helfenstein* ausgeführt.

³⁾ Bl. Acad. St. Petersburg 1913, 1007, 1105.

Formeln für die sensibilisierte Photolyse

von Emil Baur.

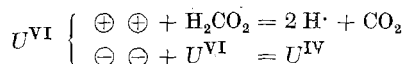
(28. V. 29.)

Unter sensibilierter¹⁾ Photolyse verstehe ich eine solche, bei der die vom Lichtempfänger gespeicherte Lichtenergie in einem Oxydations-Reduktionsprozess — also durch Abgabe und Wiederaufnahme von (negativen) Ladungen — verausgabt wird. Die alsdann für die Umsatz-Zeit-Kurve in Betracht kommenden Gleichungen sollen nachfolgend abgeleitet werden.

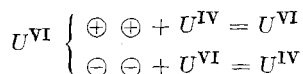
I. Aufstellung der Gleichungen.

Ich lege der Ableitung ein Beispiel zugrunde und wähle hiezu die von *E. C. Hatt*²⁾ (1917) sehr ausführlich und genau untersuchte Photolyse des Uranylformiates.

Wir schreiben die Umsatzgleichung nach der von mir³⁾ (1918) gegebenen Theorie in der Gestalt:



Im Verlauf der Photolyse wird durch die Folgereaktion



die Ausbeute dauernd verringert. Die Aufgabe ist, unter diesen Umständen den zeitlichen Verlauf der Photolyse zu bestimmen. Wir setzen voraus, dass das eingestrahelte, photochemisch wirksame Licht vollständig absorbiert wird. Dann ist die photolytische Gesamtstromstärke v (die Lichtwirkung in der Zeiteinheit) durch die Lichtstärke L gegeben:

$$v = \lambda L,$$

wo λ die Quantenempfindlichkeit bedeutet. Wir nehmen an, dass die Quantenempfindlichkeit des Systems während des Ablaufs der Photolyse konstant bleibe. Im übrigen kann sie gleich, kleiner oder grösser als Eins sein (die Quantenempfindlichkeit 1 bedeutet: Verbrauch von 1 Quantum je Valenz — *Einstein's* Äquivalenzgesetz). Die Grösse v setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

$$v = v_1 + v_2.$$

¹⁾ Auf ausdrücklichen Wunsch des Verf. drucken wir „sensibilisiert“, „Sensibilator“ und „Desensibilierung“, obschon weder *Duden* noch *Jansen* diese Formen kennen, und obschon wir der Ansicht sind, man sollte nicht der Kürze zuliebe richtig gebildete Wortformen verändern. *Red.*

²⁾ *Z. physikal. Ch.* **92**, 513 (1918).

³⁾ *E. Baur*, Photolyse und Elektrolyse, *Helv. I*, 186 (1918).

v_1 ist die Oxydationsgeschwindigkeit des Formations (oder der Ameisensäure); dieselbe ist gleich der Bildungsgeschwindigkeit des Uranoions:

$$v_1 = + \frac{dU}{dt},$$

(U = Konzentration des Uranoions). — v_2 ist die Bildungsgeschwindigkeit von U^{VI} . Bezüglich dieser Geschwindigkeit müssen wir eine Annahme machen. Die einfachste Annahme ist die, dass die fragliche Geschwindigkeit proportional U ist (die Stoffsymbole sollen nach Bedarf zugleich Konzentrationen bedeuten). Für elektrolytische Depolarisation pflegt man diesen Ansatz gewöhnlich zu machen. Er ist aber nicht notwendig. Die Erfahrung lehrt vielmehr, dass bei sensibilisierten Photolysen oft kleine Mengen eines Depolarisators verhältnismässig stärker wirken als grosse; ja, dass es einen Konzentrationswert gibt, oberhalb dessen die Depolarisation merklich konstant bleibt. Wir behandeln zuerst den einen, dann den anderen Fall, schliesslich einige Sonderfälle.

1. Starke Hemmung. Es sei:

$$v_2 = + \frac{dU^{VI}}{dt} = k \cdot U.$$

Dann folgt:

$$\frac{dU}{dt} + kU = \lambda L. \quad (1)$$

Wir setzen

$$\lambda L = k \cdot A,$$

dann ist

$$\frac{dU}{A-U} = k \cdot dt,$$

oder integriert:

$$\ln(A-U) = -kt + C.$$

Für $t = 0$ sei $U = 0$, dann ist

$$C = \ln A$$

$$\text{und } \ln \frac{A-U}{A} = -kt, \text{ oder } U = A(1 - e^{-kt}).$$

Nach Rückeinsetzung:

$$U = \frac{\lambda L}{k} (1 - e^{-kt}). \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt, dass U einen Grenzwert U_{gr} besitzt, welcher ist:

$$U_{gr} = \frac{\lambda L}{k}.$$

Während sich λL bestimmen lässt aus der Anfangsgeschwindigkeit:

$$\left(\frac{dU}{dt} \right)_{t=0} = \lambda L.$$

durch Differentiation von (2) erhält man:

$$\frac{dU}{dt} = \lambda L e^{-kt}, \quad (3)$$

welche Gleichung dazu dienen kann, aus gemessenen Geschwindigkeiten k zu berechnen.

Die Umsatzzeitkurve läuft also in einen horizontalen Ast aus und entspringt mit endlicher, der Lichtstärke proportionalen, Neigung.

Der Grenzwert U_{gr} bestimmt eine Lichtstärke, welche für das betreffende System den Schwellenwert seiner Lichtempfindlichkeit darstellt. Es gibt dann für jede Lösungszusammensetzung eine bestimmte Lichtstärke, unterhalb der ein Umsatz im Licht ausbleibt.

2. Mässige Hemmung. Wenn die Wirkung des Depolarisators U verzögert wächst und schliesslich konstant wird — ein erfahrungsgemäss häufig vorkommender Fall —, so muss an Stelle von kU in (1) ein Ausdruck treten von der Gestalt:

$$\frac{\alpha U}{1 + \beta U}$$

Die Differentialgleichung lautet dann

$$\frac{dU}{dt} = \lambda L - \frac{\alpha U}{1 + \beta U}. \quad (4)$$

Für genügend kleine Werte von U geht (4) in (1) über; für grosse Werte von U , wenn 1 gegen βU zu vernachlässigen ist, bekommen wir einen Grenzwert der Geschwindigkeit

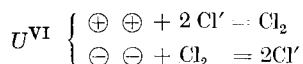
$$\left(\frac{dU}{dt} \right)_{\text{Grenze}} = \lambda L - \frac{\alpha}{\beta}.$$

Die Umsatzzeitkurve besteht aus einem nahe linearen Stück am Anfang, einem genau linearen Stück am Ende und einem beide verbindenden Kurvenast in der Mitte. Zur Berechnung der dreikonstantigen Kurve braucht man natürlich drei Messungen: die Anfangsgeschwindigkeit liefert λL , die Endgeschwindigkeit $\frac{\alpha}{\beta}$, schliesslich liefert eine mittlere Geschwindigkeit $\frac{1}{\beta}$.

3. Keine Hemmung. Dieser Fall tritt ein, wenn keines der primären Photolysenprodukte zu depolarisieren vermag. Die Reaktionskurve ist dann natürlich eine Gerade (Reaktion nullter Ordnung).

4. Desensibilierung. Man kann dem Uranylformiat verschiedenlei Zusätze machen, die den Erfolg haben, dass die Lichtempfindlichkeit abnimmt, während die Zusätze selbst unverändert aus der Photolyse hervorgehen. Die Zusätze wirken also antikatalytisch. Dieser Einfluss findet statt, wenn der Zusatz einen neuen zirkulären,

photolytischen Nebenschluss öffnet. Z. B. haben wir bei Zusatz von Chlorion:



Nun setzt sich die photolytische Gesamtstromstärke v aus drei Summanden zusammen:

$$v = v_1 + v_2 + v_3,$$

von denen v_1 und v_2 die frühere Bedeutung haben, während v_3 die Geschwindigkeit der anodischen Chlorentwicklung ist, deren oberer Grenzwert durch λL gemessen wird. Man wird anzunehmen haben, dass der photolytische Stromanteil des Cl' um so grösser wird, je höher die Konzentration von Cl' ist. Es wird eine maximale Konzentration Cl'_{\max} geben, wo Cl' die konkurrierenden Anodenprozesse völlig verdrängt hat. Daher wird man dem Summanden v_3 die Gestalt geben:

$$v_3 = \lambda L \frac{Cl'}{Cl'_{\max}}.$$

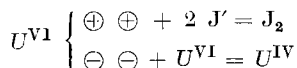
Somit wird die Differentialgleichung für die Uranylformiat-Photolyse mit Chlorion-Desensibilierung:

$$\frac{dU}{dt} + kU = \lambda \left(1 - \frac{Cl'}{Cl'_{\max}} \right) J. \quad (5)$$

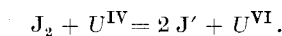
Das heisst, Zusatz von Cl' wirkt so, wie wenn die Quantenempfindlichkeit der reinen Lösung herabgesetzt wäre, worin sich eben die Verdrängung ausspricht.

Mit $Cl' = Cl'_{\max}$ wird das Gebilde lichtunempfindlich. Das heisst, es gibt einen Schwellenwert des Zusatzes, der die Lichtempfindlichkeit (für alle Lichtstärken) aufhebt.

5. Stationärer Zustand. Der anodische Teilvorgang der Uranylformiatphotolyse (die Oxydation des Formiations) ist nicht umkehrbar; das heisst, das entstandene Kohlendioxyd CO_2 kehrt unter den Versuchsbedingungen nicht mehr in den reduzierten Zustand HCO'_2 zurück. Wäre dies der Fall, so müssten wir zu einem Stationär-Zustand gelangen. So ist es z. B. bei der Photolyse von Uranylsulfat mit Zusatz von Jodion. Wir haben dann die Photolyse:



und die Dunkelreaktion:



Für die Photolyse gilt Gleichung (1), nämlich

$$+ \left(\frac{dU}{dt} \right)_{\text{Licht}} = \lambda L - k_L U.$$

Für die Dunkelreaktion mag gelten:

$$-\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\text{Dunkel}} = k_D \cdot J_2 \cdot U.$$

also muss im stationären Zustand sein

$$\lambda L - k_L \cdot U - k_D \cdot J_2 \cdot U = 0.$$

Da nun, wenn ursprünglich nur U^{VI} und J' vorhanden war, stöchiometrisch

$$U = J_2$$

sein muss, so folgt:

$$(J_2)_{\text{stat.}} = \frac{\lambda L}{k_L + k_D \cdot J_2} \quad (6)$$

Ist k_D gross gegen k_L , so wird praktisch herauskommen

$$(J_2)_{\text{stat.}} = \text{prop.} \sqrt{L}.$$

Hier ist jedoch noch nicht der photolytische Nebenschluss

$$U^{\text{VI}} \begin{cases} \oplus \oplus + 2 J' = J_2 \\ \ominus \ominus + J_2 = 2 J' \end{cases}$$

berücksichtigt. Führen wir diesen nach (5) ein, so erhalten wir für die Bildungsgeschwindigkeit von U im Licht:

$$\lambda L - k_L U - \lambda L \frac{J_2}{J_{2\text{max}}} = \left(\frac{dU}{dt}\right)_L,$$

während für die Zersetzungsgeschwindigkeit von U im Dunkel immer noch anzusetzen ist:

$$-\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\text{Dunkel}} = k_D (J_2)^2.$$

Somit wird im stationären Zustand:

$$\lambda L - k_L U - \mu L J_2 = k_D (J_2)^2$$

oder

$$\frac{\lambda L}{k_L + k_D J_2 + \mu L} = (J_2)_{\text{stat.}} \quad (7)$$

Da man schon weiss, dass J_2 nur langsam wächst, so wird man wohl gegebenenfalls für (7) genähert schreiben dürfen

$$\frac{L}{a + bL} = (J_2)_{\text{stat.}}$$

das heisst, bei steigender Lichtstärke wächst die stationäre Jodkonzentration immer langsamer. Die Kurve, welche den Zusammenhang von $(J_2)_{\text{stat.}}$ mit L darstellt — ihre Gestalt ist aus einer bekannten Gleichung der Adsorptionslehre geläufig —, nimmt in ihrem mittleren Teil ungefähr parabolischen Verlauf.

II. Vergleich mit der Erfahrung.

An einigen Beispielen soll die Anwendbarkeit der aufgestellten Beziehungen dargetan werden.

1. Der Schwellenwert nach Formel (2). Eine von der Zusammensetzung und der Lichtstärke abhängige Schwelle für die Lichtempfindlichkeit ist schon lange von *H. Schiller* (1912) bei der Photolyse des Ferrikaliumoxalates¹⁾ aufgefunden worden. Da die Beobachtung mehr nebenher gemacht worden ist, behalte ich mir eine Nachprüfung vor.

2. Prüfung der Formel (2) und (3). a) In der Arbeit von *Burgherr* (1927) über die Lichtwirkung auf Systeme, bestehend aus sensibilatorischen Farbstoffen, Silbernitrat und Rohrzucker²⁾, findet sich eine Anzahl von Kurven, von denen ich zwei auf Figur 1 wiedergebe.

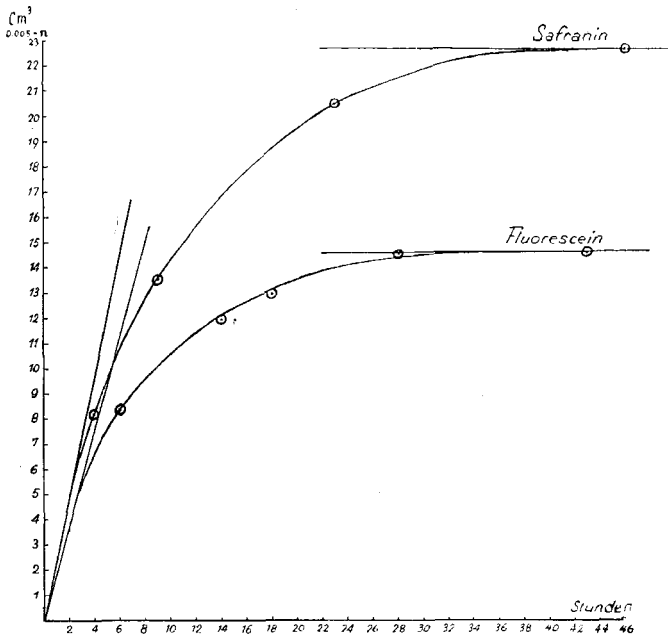
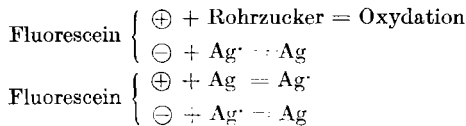


Fig. 1.

Primär- und Folgereaktion sind zu schreiben:



¹⁾ *H. Schiller*, Über den Becquerel-Effekt bei komplexen Eisen- und Uransalzen. *Z. physikal. Ch.* **80**, 647 (1912).

²⁾ *K. Burgherr*, *Z. wissenschaft. Photogr.* **24**, 393 (1927), vergl. S. 402—403.

Ebenso mit Safranin. Die Berechnung der Kurven enthält Tabelle 1. Aus der Anfangsgeschwindigkeit und der Grenzkonzentration ergibt sich für Fluorescein:

$$k = \frac{\lambda L}{Ag_{Grenze}} = \frac{1,875}{14,7} = 0,1279,$$

ebenso für Safranin

$$k = \frac{\lambda L}{Ag_{Grenze}} = \frac{2,467}{22,7} = 0,10866.$$

Tabelle 1.

50 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ + 50 cm ³ 0,2-m. Rohrzucker + 2 cm ³ Fluorescein (1 g/L), aufgefüllt mit Wasser zu 225 cm ³ . 3000 Kerzen-Glühlampe im Abstand von ½ m		
Zeit t in Stunden	Ausgeschiedenes Ag in cm ³ 0,005 n. Ammonium-rhodanid	Ag berechnet nach Ag = 14,7 (1 - e ^{-0,1279 t})
6	8,4	—
14	12,0	12,2
18	13,0	13,2
28	14,6	14,7
41	14,7	—
40 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃ + 40 cm ³ 0,2-m. Rohrzucker + 2 cm ³ Safranin (1 g/L), aufgefüllt mit Wasser zu 150 cm ³ . 3000 Kerzen-Glühlampe im Abstand von ½ m		
Zeit t in Stunden	Ausgeschiedenes Ag in cm ³ 0,005-n. Ammonium-rhodanid	Ag berechnet nach Ag = 22,7 (1 - e ^{-0,10866 t})
4	8,2	—
9	13,6	14,1
23	20,5	20,8
43	22,7	—

Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

b) Der Arbeit von *Eggert* und *Noddack* (1923) „Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten“¹⁾ entnahm ich die Werte der Tabelle 11 auf Seite 312 a. a. O., zeichnete nach denselben eine Kurve der Silberausscheidung, bestimmte an der Kurve die Anfangsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit an drei passend gewählten Stellen der Kurve, berechnete nach Gleichung (3):

$$\frac{d Ag}{d t} = A \cdot e^{-k t}$$

¹⁾ Z. Physik **20**, 299 (1923) und **31**, 939 (1925).

Werte für k , und bekam als Mittel $k = 0,0727$. Mit diesem Mittelwert rechnete ich die Ag-Werte zurück. Die Gegenüberstellung mit den gefundenen Werten enthält Tabelle 2.

Für die Photolyse schreiben wir:

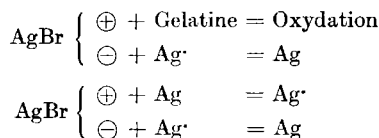
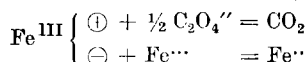


Tabelle 2.

Platte „Reproduktion“ nach Eggert und Noddack		
Anzahl je cm ² ein- gestrahlte $h\nu \times 10^{16}$ (oder Zeit t)	mg Ag titriert auf 400 cm ²	mg Ag berechnet mit $\text{Ag} = \frac{0,0600}{0,0727} (1 - e^{-0,0727 t})$
0,95	0,06	—
3,40	0,20	0,18
6,40	0,35	0,33
11,40	0,51	0,46
30,00	0,70	0,73
∞	—	0,8253

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Indessen dürfte es sich nur um eine Annäherung handeln; denn nach allem, was wir von photographischen Emulsionen wissen, wird der Grenzwert, der hier extrapoliert wird, in Wirklichkeit überschritten. Das heisst, wir hätten strenger nach Gleichung (4) rechnen sollen. Immerhin scheint man mit der untersuchten Emulsion fast einen Grenzwert zu erreichen.

c) In einer Untersuchung über die „Lichtreaktion zwischen Eisenchlorid und Oxalsäure“ ist von G. Kornfeld (1928) für die Photolyse



Gleichung (3), nämlich:

$$\frac{d \text{Fe}^{\cdot}}{dt} = A \cdot e^{-kt}$$

mit einem Grenzwert für eine von der Lichtstärke abhängige Fe^{\cdot} -Konzentration empirisch gefunden worden¹⁾. Verfasserin war ausserstande, ein „Modell dieses Reaktionsverlaufes aufzufinden“. Ich bemerkte in der Diskussion zu ihrem Vortrag auf der Münchener Bunsen-Versammlung, mein eigener, zeitlich unmittelbar nachfolgender Vortrag über „sensibilisierte Photolysen“²⁾ könnte den Schlüssel zur Erklärung liefern. Die hier gegebenen Darlegungen mögen dies beweisen.

Über das Quadratwurzengesetz der Lichtstärke bei der in Rede stehenden Photolyse siehe weiter unten.

¹⁾ Z. El. Ch. 34, 598 (1928).

²⁾ Ebenda, S. 595.

3. Prüfung der Formel (4). a) Aus der Arbeit von *E. C. Hatt* über die Photolyse des Uranylformiates gebe ich auf Fig. 2 einen Belichtungsversuch¹⁾ wieder (5 cm³ n. HCOOH + 5 cm³ UO₂SO₄ (= 31,58 cm³ 0,02-n.); 500 Lux Hg-Lampe), welcher den Verlauf einer Photolyse unter der Herrschaft der Formel (4) zeigt. Die Kurve beginnt mit

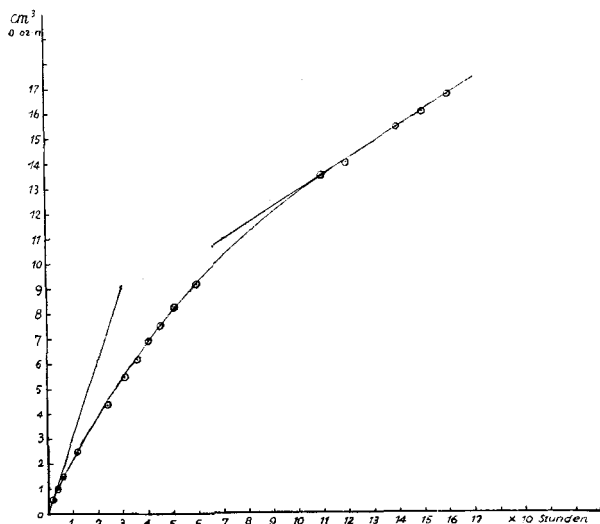


Fig. 2.

einem nahe linearen Ast und geht in ihrem mittleren Teil durch eine Krümmung in einen wirklich linearen Ast über, um schliesslich — etwa im letzten Drittel der Umsetzung — wenn die Lichtabsorption aufhört, vollständig zu sein, allmählich in die Reaktionskurve erster Ordnung auszulaufen.

Anfang- und Endgeschwindigkeit der Kurve Fig. 2 liefern die Konstanten $\lambda L = 3$ und $\frac{\alpha}{\beta} = 2,365$ der Formel (4), während durch Anpassung $\frac{1}{\beta} = 1,5$ gefunden wurde. Die Kurve der Fig. 3, welche ein Geschwindigkeit-Konzentrations-Diagramm ist, ist also gezeichnet mit

$$\frac{dU}{dt} = 3 - \frac{2,365 U}{1,5 + U}$$

Die eingezeichneten Kreuze sind Geschwindigkeiten, die mit den Bestimmungspunkten der Kurve Figur 2 berechnet wurden, was freilich nur wenig genau geschehen kann. Wie man sieht, ist der beobachtete Geschwindigkeitsverlauf mit der obigen Gleichung verträglich. Wichtiger scheint, dass wir imstande sind, den qualitativen Charakter der Kurvenart der Fig. 2 zu verstehen.

¹⁾ a. a. O., S. 527.

Die Proportionalität der Anfangsgeschwindigkeit zur Lichtstärke ist von *Hatt* im Bereich von 220 bis 500000 Lux geprüft und bestätigt worden.

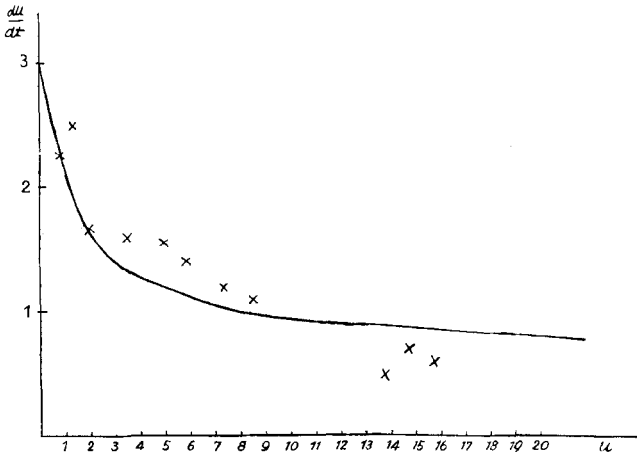


Fig. 3.

b) Kurven von demselben Typus wie Fig. 2 sind vielfach beim Ausbleichen von Farbstoffen unter der Wirkung von Sensibilatoren erhalten worden. So von *Neuweiler* bei Systemen mit Zinkoxyd als Sensibilator¹⁾ und von *Böhi* bei solchen mit Chlorophyll als Sensibilator²⁾. Zur Anschauung gebe ich auf Fig. 4 *Neuweilers* Kurven für die Bleichung von Malachitgrün wieder. Es handelt sich um die folgenden Photolysen:

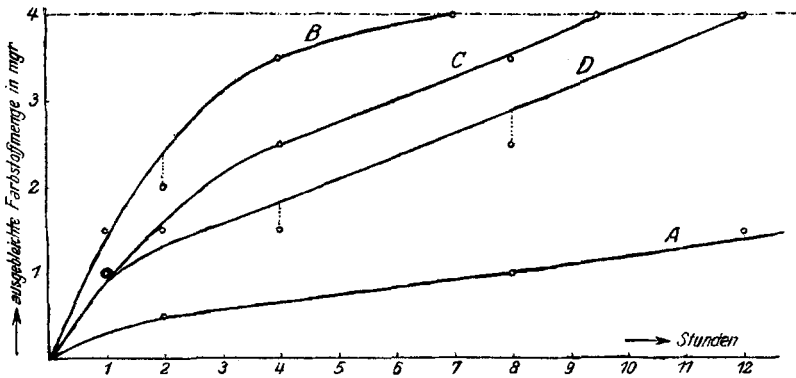
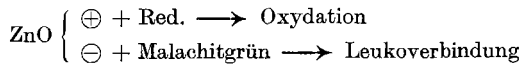


Fig. 4. Umsatz-Zeitkurven ZnO → Malachitgrün

Fig. 4.

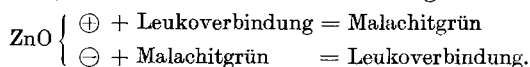
¹⁾ *C. Neuweiler*, Über die Vertretbarkeit von Zinkoxyd und Farbstoffen bei der optischen Sensibilierung. *Z. wiss. Photogr.* **25**, 187 (1928).

²⁾ *J. Böhi*, Zinkoxyd und Chlorophyll als optische Sensibilatoren. *Helv.* **12**, 121 (1929).

Als Red. fanden Verwendung:

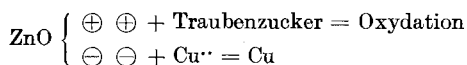
Kurve A: Malachitgrün selbst
 Kurve B: Traubenzucker
 Kurve C: Rohrzucker
 Kurve D: Benzidin

Die Grösse der Ausbleicheffekte ist ein Mass für die Depolarisationskraft des genommenen Reduktionsmittels. Wenn sowohl der anodische, wie der kathodische Zweig der Photolyse nichtumkehrbar wären, so müsste die Kurve eine Gerade sein. Nun ist aber die Leukoverbindung rückoxydierbar, so dass wir die Folgereaktion bekommen:



Dieser Nebenschluss bedingt eine progressive, aber schliesslich konstant werdende Hemmung, wie die Kurven zeigen.

4. Nullte Ordnung. Einen Fall, wo beide primären Photolysenprodukte nichtumkehrbar sind, finden wir bei *Böhi*¹⁾. Er untersuchte das System:



und fand erwartungsgemäss bis zu 80% Umsatz streng linearen Verlauf der Photolyse.

5. Desensibilierung. Beispiele dafür finden sich zahlreich bei *Hatt*. Durch Zusatz von 0,01-n. Cl' zu der unter Ziffer 3 angegebenen Uranylformiatlösung wird die Empfindlichkeit auf etwa 13% herabgesetzt; mit viel Chlorid wird sie völlig aufgehoben²⁾. Es ist wohl damit zu rechnen, dass auch in den weiter oben herangezogenen Versuchen von *G. Kornfeld* das Chlorion schädigend wirkte, obwohl dort noch eine Überquantenempfindlichkeit festgestellt wurde.

Eine nähere Prüfung der Formel (5) steht noch aus.

6. Stationärer Zustand. Bei Reaktionszyklen fordert die Theorie nach den Formeln (6) und (7), dass der stationäre Zustand mit steigender Lichtstärke eine immer geringer werdende Verschiebung erleide. So fand *Hatt* im System Uranylsulfat und Jodion, dass die stationäre Jodmenge zwischen 8000 und 500000 Lux nur mit der Kubikwurzel aus der Lichtstärke zunimmt³⁾.

Immer, wenn eine Photolyse mit einer gebrochenen Potenz der Lichtstärke fortschreitet, wird man Vorschaltung eines stationären Reaktionszirkels anzunehmen haben. Die allgemein parabolische Gestalt der Lichtstärkekurve kommt eben dann zustande, wenn eine Dunkel-Gegenreaktion von zweiter oder höherer Ordnung gegeben ist, deren Reaktionspartner in stöchiometrischen Verhältnissen auftreten. Zweifellos ist das Quadratwurzelgesetz, das in den Versuchen von *G. Kornfeld*⁴⁾

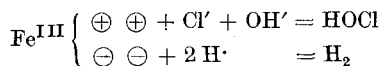
1) a. a. O., S. 132.

3) a. a. O., S. 555.

2) a. a. O., S. 539.

4) a. a. O., S. 600.

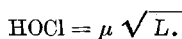
am System Eisenchlorid-Oxalsäure, sowie in mehreren Arbeiten von *A. Berthoud* und Mitarbeitern am System Jod-Oxalsäure und anderen¹⁾ gefunden worden ist, auf vorgelagerte Reaktionszirkel zurückzuführen. Um die stöchiometrische Gleichheit zu gewährleisten, müssen die primären Produkte des Zirkels andere sein als diejenigen, die bei der Photolyse am Ende erscheinen. Für das System Eisenchlorid-Oxalsäure könnte man z. B. annehmen:



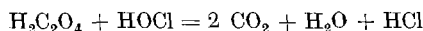
Dunkelreaktion:



Stationär:



Folgereaktion:



Geschwindigkeit:

$$-\frac{d \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{dt} = \nu \sqrt{L}.$$

Dieser Geschwindigkeit muss die Bildungsgeschwindigkeit

$$+ \frac{d \text{Fe}^{\cdot\cdot}}{dt}$$

gleich sein, da sich nach Voraussetzung das kathodische Primärprodukt (H_2) nicht anreichern soll. Die so bestimmte Geschwindigkeit ist um die photolytische Hemmung, die wir wie in Gleichung (1) proportional $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ansetzen wollen, zu vermindern, so dass wird:

$$\frac{d \text{Fe}^{\cdot\cdot}}{dt} = \nu \sqrt{L} - k \text{Fe}^{\cdot\cdot}$$

Dies ist die Formel von *G. Kornfeld*.

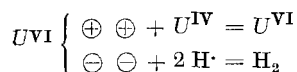
7. Becquerel-Effekt. Die sensibilisierte Photolyse erklärt den *Becquerel*-Effekt und umgekehrt. Dessen Zweiseitigkeit, unterschieden als positiver und negativer *Becquerel*-Effekt (*Trümpler* 1915, *Staechelín* 1920)²⁾, entspricht dem anodischen und kathodischen Zweige der sensibilisierten Photolyse. In quantitativer Beziehung gelten für den *Becquerel*-Effekt zwei Gesetze (*Titlestad* 1910)³⁾, nämlich: 1. der Maximal-Effekt ist proportional zum Logarithmus der Lichtstärke; 2. die Anklingung ist proportional zur Lichtstärke. Diese Gesetze ergeben sich folgendermassen (im Prinzip findet sich die Ableitung schon bei *Hatt* 1917):

¹⁾ *Berthoud* und *Bellenot*, *J. chim. phys.* **21**, 308 (1924); *Berthoud* und *Nicolet*, *Helv.* **10**, 475 (1927); *Berthoud* und *Béraneck*, *J. chim. phys.* **24**, 313 (1927); *Berthoud* und *Nicolet*, *Helv.* **10**, 417 (1927).

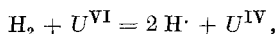
²⁾ *G. Trümpler*, *Z. physikal. Ch.* **90**, 383 (1915); *E. Staechelín*, ebenda **94**, 542 (1920).

³⁾ *Z. physikal. Ch.* **72**, 257 (1910).

Wir betrachten den Negativ-Effekt z. B. in Uranylsulfat. Derselbe folgt aus der Photolyse:



Anschliessende Dunkelreaktion:



daher:

$$+ \frac{d H_2}{d t} = \lambda L$$

und

$$- \frac{d H_2}{d t} = k H_2,$$

(weil U^{VI} konstant).

Stationär:

$$(H_2)_{\text{stat.}} = \frac{\lambda}{k} \cdot L.$$

Bei der Messung des (negativen) *Becquerel*-Effektes zeigt die Elektrode durch ihr Potential die Konzentration $(H_2)_L$ an. Es ist:

$$\pi_L - \pi_D = \frac{R T}{n F} \ln \frac{(H_2)_L}{(H_2)_D}$$

$(H_2)_D$ ist derjenige Wert, der durch das Potential der in eine gegebene U^{VI}/U^{IV} -Lösung tauchenden Elektrode im Dunkeln vorgeschrieben ist. Im stationären Zustand erhalten wir demnach:

$$\pi_L - \pi_D = A + B \ln L.$$

Das heisst, von einem Schwellenwert L_0 , der durch

$$\frac{A}{B} = -\ln L_0$$

gegeben ist, wächst der *Becquerel*-Effekt proportional zum Logarithmus der Lichtstärke.

Der zeitliche Zuwachs von π_L ist gegeben durch:

$$\frac{d \pi_L}{d t} = a \cdot \frac{d \ln H_2}{d t} = \frac{a}{H_2} \frac{d H_2}{d t}.$$

Für den Kurvenanfang ist H_2 gegeben durch das Dunkelpotential, sodass folgt:

$$\left(\frac{d \pi_L}{d t} \right)_{t=0} = \text{prop} \frac{d H_2}{d t} = \text{prop} L.$$

Das heisst, die Anklingsgeschwindigkeit ist proportional zur Lichtstärke, was zu beweisen war.

Der Nutzen, den wir aus dem *Becquerel*-Effekt ziehen können, besteht darin, dass er uns verborgene photolytische Reaktionszyklen enthüllt, deren Stationär-Konzentrationen sich wegen ihrer Kleinheit der unmittelbaren analytischen Kennzeichnung entziehen.

Ich möchte diese Abhandlung nicht schliessen, ohne zu betonen, dass der eigentliche Beweis der hier vertretenen Theorie der sensibilisierten Photolyse nicht in dem Stimmen dieser oder jener Formel zu erblicken ist, sondern in der beträchtlichen Menge qualitativer Tatsachen, die in meinen und meiner Schüler Beiträgen zur Photochemie zusammengetragen worden sind. Es scheint indessen, dass Herr *Berthoud*¹⁾ vielleicht richtig bemerkt hat, dass meine Theorie wenig beachtet worden sei. Irre ich nicht, so hat man eine durchgeführte rechnerische Behandlung vermisst. Diesem Mangel wollte ich durch die vorstehenden Entwicklungen abhelfen.

Zürich, Physik.-chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule.
Mai 1929.

Recherches sur l'azoturation du manganèse

par L. Duparc, P. Wenger et Ch. Cimerman.

(1. VI. 29.)

INTRODUCTION.

Plusieurs auteurs ont étudié la question de l'azoturation du manganèse avec des intentions différentes, en employant diverses méthodes et un matériel de départ de constitution variable; ils sont arrivés à des conclusions divergentes.

Tous les auteurs ont étudié un ou plusieurs des trois facteurs ci-dessous:

1. Composition et provenance du manganèse.
2. Température.
3. Durée de la réaction.

Personne, à notre connaissance, n'a étudié les facteurs pression et catalyseur.

Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude des trois facteurs déjà connus et d'étudier surtout les deux facteurs nouveaux: pression et catalyseur, en espérant apporter quelques faits nouveaux.

¹⁾ *A. Berthoud*, La sensibilisation photochimique. Conseil Solvay. 3e Conseil de chimie. Bruxelles 1928. S. 151.

Dans la première partie de ce mémoire, nous donnons une très brève étude bibliographique de la question.

Dans la deuxième partie, nous décrivons nos expériences personnelles. Le premier chapitre est consacré à la préparation et à l'analyse des métaux utilisés, à l'appareillage et à l'analyse de l'azoture de manganèse.

Le second chapitre traite l'étude des cinq facteurs cités. Enfin, une conclusion résume l'ensemble des résultats acquis.

Remarque. Ce mémoire présente un résumé très succinct d'un long travail effectué pendant trois semestres, et les chiffres donnés représentent les moyennes de plusieurs essais concordants faits dans les mêmes conditions.

Première Partie.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

La première étude sur l'azoturation du manganèse date de 1894 et est due à *Prelinger*¹⁾. *Prelinger* a étudié la fixation d'azote par le manganèse pyrophorique. Il a obtenu un manganèse pyrophorique en électrolysant une solution de chlorure de manganèse avec une cathode de mercure et en distillant l'amalgame obtenu dans un courant d'hydrogène.

En chauffant ce manganèse au rouge dans un courant d'azote, il a obtenu un produit à 9,18 % d'azote et il a attribué à ce produit la formule Mn_5N_2 ; en chauffant dans un courant d'ammoniac il a fixé 13,59 % d'azote et a donné à ce composé la formule Mn_3N_2 .

En 1905, *Haber* et *Oordt*²⁾ ont préparé d'après les indications de *Prelinger*, un amalgame de manganèse qu'ils ont distillé dans un courant d'azote. En chauffant ensuite le manganèse résiduel, dans un bain de plomb fondu, toujours dans une atmosphère d'azote, ils ont obtenu un azoture. D'après ces auteurs, cet azoture présente probablement un mélange $Mn + Mn_3N_2$, ou bien $Mn + Mn_5N_2$, ou encore $Mn_5N_2 + Mn_3N_2$.

En 1908, *Wedekind* et *Veit*³⁾ ont fait une étude sur les propriétés magnétiques de l'azoture de manganèse. Ils ont préparé, d'après *Prelinger*, les azotures Mn_5N_2 et Mn_3N_2 , mais au rouge blanc, dans une atmosphère d'ammoniac, ils ont obtenu un troisième azoture Mn_7N_2 .

En 1910, *Schukof*⁴⁾ a étudié l'action de l'azote sur différents métaux dont le manganèse. Il a employé un manganèse technique à 99,2 % de manganèse et indique que le manganèse commence à absorber l'azote à 850—875° et fixe jusqu'à 12 % d'azote. Le pour cent d'azote fixé a été calculé d'après le volume d'azote absorbé.

Schukof suppose que, par l'action de l'azote sur le manganèse, il se forme des solutions d'azote dans le métal ou d'un azoture dans le métal.

¹⁾ *Prelinger*, M. 15, 391 (1894).

²⁾ *Haber* et *Oordt*, Z. anorg. Ch. 44, 370 (1905).

³⁾ *Wedekind* et *Veit*, B. 41, 3769 (1908).

⁴⁾ *Schukof*, Ж. 42, 40 (1910).

L'azoture de manganèse ne présente pas de tension de dissociation constante à une température constante, ce qui confirme d'après *Schukof*, la divariance du système.

En 1915, *Tschichevski*¹⁾ a étudié l'azoturation du manganèse en fonction de la température. Il indique que les courbes d'absorption croissent avec la température, passent par un maximum, puis décroissent régulièrement.

En 1928, *Valensi*²⁾ faisant des recherches à propos de l'action des gaz sur les métaux en général, a étudié, en particulier, l'action de l'azote sur le manganèse. Il a employé différents manganèses: pyrophorique, aluminothermique et „Moissan“.

Voici les résultats de ses recherches.

1. Les quantités d'azote, absorbées par le manganèse pyrophorique décroissent régulièrement depuis 15,4 gr. par 100 gr. de manganèse à 390°, seuil expérimental de la réaction, jusqu'à 6 gr. à 1030°.

2. Le manganèse aluminothermique présente une anomalie, puisqu'il fixe à 1000°, 13,8 gr. pour 100 gr. de manganèse, au lieu de 6,8 gr. Cette anomalie s'explique si l'on admet la dissolution des azotures dans le métal; les azotures de fer et de silicium susceptibles de se former modifieraient la solubilité de l'azoture de manganèse.

3. La dissociation isotherme de l'azoture de manganèse montre qu'on a à faire à un système divariant.

Deuxième Partie.

EXPÉRIENCES PERSONNELLES.

Chapitre I.

I. Préparation et analyse des métaux utilisés.

Nous avons employé un manganèse pyrophorique et deux manganèses techniques, que nous appellerons A et B.

Manganèse pyrophorique.

Nous avons obtenu un manganèse pyrophorique par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse, additionnée de sulfate d'ammonium avec une cathode de mercure, en employant comme anolyte, le sulfate d'ammonium seul; puis en distillant l'amalgame obtenu dans un courant d'hydrogène sous pression réduite. L'emploi de sulfate de manganèse au lieu de chlorure de manganèse, est préférable parce qu'on évite ainsi le dégagement de chlore. Pour l'électrolyse nous avons suivi les indications données par *Campbell*³⁾.

¹⁾ *Tschichevski*, J. Iron Steel Inst. (London) **92**, 47 (1915).

²⁾ *Valensi*, Thèse de doctorat, 1929, Paris, série A, N° 1180, numéro d'ordre 2045.

³⁾ *Campbell*, Soc. **125**, 1713 (1924).

Manganèses techniques.

Manganèse A. Composition chimique:

Mn	97,11 %
Fe	1,27 %
Al	0,88 %
Si	0,43 %
C	traces

Manganèse B. Composition chimique:

Mn	96,75 %
Fe	1,36 %
Al	0,49 %
Si	1,14 %
C	0,08 %
P	0,18 %

L'analyse du manganèse B nous a été donnée avec le métal. L'analyse du manganèse A a été faite par nous avec les méthodes gravimétriques ordinaires. Nous avons dissous la substance dans l'acide chlorhydrique pour isoler la silice que nous avons ainsi séparée et dosée ensuite comme SiO_2 ; le fer + aluminium ont été séparés du manganèse par la méthode à l'acétate; puis le fer d'avec l'aluminium par fusion avec le carbonate de sodium, les deux étant finalement dosés comme oxydes Fe_2O_3 et Al_2O_3 ; le manganèse a été précipité comme sulfure, redissous et reprécipité comme phosphate ammoniaco-manganeux, dosé comme $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

II. *Description des appareils.*

a) *Appareil sans pression.*

La figure No. 1 schématise cet appareil dont voici les parties essentielles:

A = Gazomètre, contenant l'azote, qui provient d'une bombe.

B = Flacons laveurs avec de l'hydrate ferreux en suspension dans l'eau.

C = Tube en verre d'Éna contenant du cuivre réduit. L'hydrate ferreux et le cuivre réduit, porté au rouge, ont pour but de fixer les petites quantités d'oxygène que l'azote peut contenir.

D = Tube en verre rempli de chlorure de calcium avec deux „bouchons“ de calcium métallique pour la dessiccation du gaz.

E = Tube à réaction, en porcelaine, où se place la nacelle en porcelaine avec le manganèse à azoturer.

F = Four électrique à résistance.

G = Couple thermo-électrique.

H = Robinet permettant la sortie du gaz.

J = Galvanomètre indiquant la température.

La jonction de ces différentes parties se fait au moyen de tubes en verre, de tuyaux et de bouchons en caoutchouc.

L'appareil est tout à fait étanche.

b) *Appareil avec pression.*

La figure No. 2 schématise cet appareil:

A = Bombe d'azote.

B = Tube en acier contenant du cuivre réduit pour retenir l'oxygène de l'azote.

C = Rampe à gaz pour porter le cuivre au rouge.

D = Tube en acier rempli de chlorure de calcium avec des „bouchons“ de calcium métallique pour la dessiccation du gaz.

E = Tube de réaction en acier, où l'on place la nacelle en porcelaine avec le manganèse à azoturer.

F = Enroulement de fil de platine par lequel passe le courant électrique.

G = Manomètre indiquant la pression.

H = Dispositif pour la sortie du gaz.

J = Couple thermo-électrique.

K = Galvanomètre indiquant la température.

La jonction de ces différentes parties se fait au moyen de tubes en cuivre, de joues et de boulons en acier.

III. *Méthode d'azoturation.*

On pèse 1 gr. de manganèse pulvérisé et tamisé avec un tamis de „120“ dans une nacelle de porcelaine, on la place dans le tube à réaction; on chasse l'air avec un courant d'azote, on ferme l'appareil et on chauffe dans une atmosphère d'azote à la température et pendant le temps voulus.

Après l'opération, on déplace le four électrique pour refroidir le plus vite possible.

Remarque. Le refroidissement brusque n'était possible qu'avec l'appareil sans pression.

IV. *La détermination de la teneur en azote de l'azoture de manganèse.*

La teneur en azote dans chaque essai a été faite par un dosage d'ammoniac, au moyen de la micro-méthode de Kjeldahl¹⁾, en employant des solutions $\frac{n}{35}$ d'acide chlorhydrique et de soude caustique, en se servant de rouge de méthyle comme indicateur.

Pratique du dosage. On pèse 0,1 gr. d'azoture dans un godet en verre, on le fait glisser dans un matras, ferme avec un bouchon traversé par un entonnoir à robinet, on laisse couler par cet entonnoir 6 cm³ d'eau distillée, puis 2 cm³ d'acide sulfurique concentré goutte à goutte

¹⁾ Derrien et Fontes, *Chimie biolog. méd.*, Edit. Baillière, Paris, 1926, p. 203.

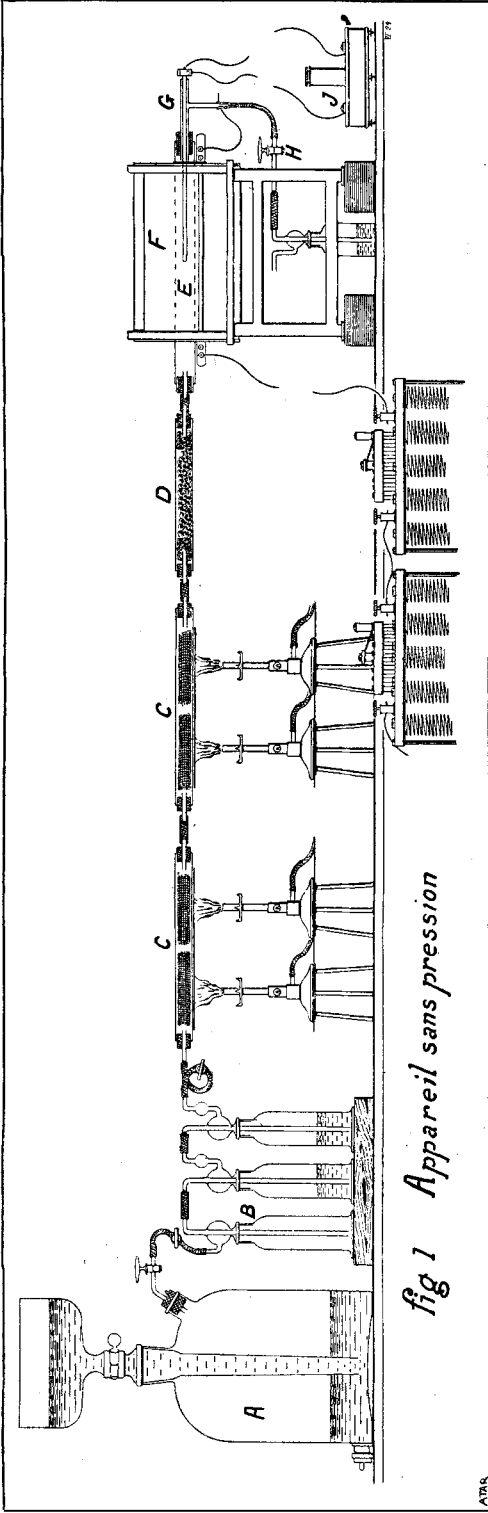


fig 1 Appareil sans pression

ATAR

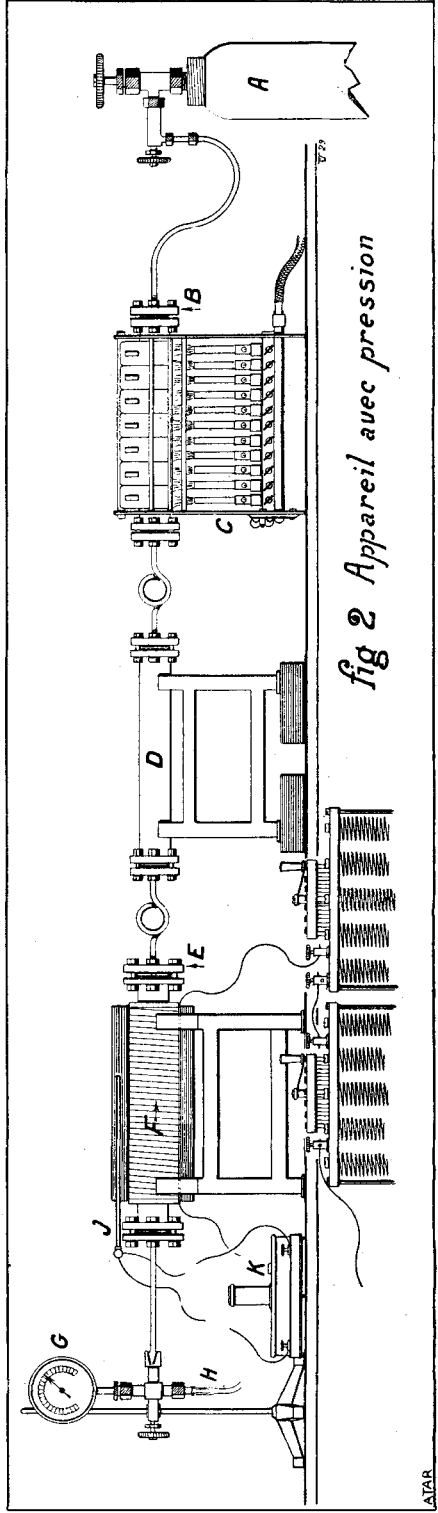


fig 2 Appareil avec pression

ATAR

La substance s'attaque très vivement. On chauffe doucement, jusqu'à dissolution complète. L'azote est transformé en azote ammoniacal. On déplace l'ammoniac par de la soude caustique à 30 % et on reçoit dans l'acide chlorhydrique $\frac{n}{35}$ en excès. Cet excès est titré par la soude caustique $\frac{n}{35}$.

Chapitre II.

Etude des facteurs.

Facteur I. Composition et provenance du manganèse.

Manganèse pyrophorique. Le manganèse pyrophorique s'oxyde instantanément à l'air et on ne peut l'azoturer à moins de chasser le mercure de l'amalgame dans un courant d'azote.

Remarque. Le travail de *Valensi* ayant paru au moment où nous avons commencé les essais avec le manganèse pyrophorique, nous n'avons pas poursuivi d'essais quantitatifs avec ce produit.

Manganèse technique. Des essais ont été faits soit avec le manganèse A, soit avec le manganèse B pour déterminer les seuils d'absorption d'azote.

Pour cela nous avons utilisé une méthode très simple, que voici :

1 gr. de manganèse est introduit dans une nacelle de porcelaine dans le tube à réaction, puis chauffé dans une atmosphère d'azote, après avoir chassé complètement l'air, l'appareil étant fermé. Le gaz dans l'appareil se dilatant par la chaleur, exerce une pression sur le liquide des flacons laveurs, fait remonter celui-ci dans la direction du gazomètre. Quand l'absorption commence, la pression dans l'appareil diminue et le liquide des flacons laveurs redescend. Le moment où le liquide commence à redescendre, correspond à une certaine température et cette température est le seuil d'absorption d'azote.

Ainsi nous avons déterminé dans une série d'essais le seuil d'absorption pour le manganèse A, soit 500° C, et pour le manganèse B, soit 740° C.

Le seuil de la réaction varie avec le manganèse employé. Ce fait a été également signalé par *Valensi*.

Le seuil de la réaction du manganèse employé par *Schukof* était à 850—875°, de ceux employés par *Valensi* (aluminothermique et „Moissan“) à 460°.

La teneur un peu plus faible en silice et un peu plus forte en aluminium du manganèse A, par rapport au manganèse B, serait pour nous la cause de l'abaissement du seuil d'absorption du manganèse A.

Facteur II. Température.

Nous avons étudié l'azoturation de deux manganèses en fonction de la température.

Voici les résultats moyens de nos essais.

N ^o	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h	% azote fixé	Observ.
<i>Essais avec le manganèse A.</i>					
1	1	500	1	2,93	L'absorption commence à 500° C.
2	1	580	1	5,81	
3	1	620	1	7	
4	1	660	1	7,81	
5	1	680	1	8,14	
6	1	700	1	8,18	
7	1	740	1	8,02	
8	1	780	1	7,88	
9	1	860	1	7,42	
<i>Essais avec le manganèse B.</i>					
10	1	740	1	6,24	L'absorption commence à 740° C.
11	1	780	1	7,12	
12	1	820	1	6,93	
13	1	860	1	6,63	
14	1	900	1	6,52	
15	1	920	1	6,51	
16	1	940	1	—	

Ces essais nous montrent que l'absorption, la température du maximum et la quantité maxima d'azote fixé varient avec le manganèse employé. Nous voyons la cause de ces variations dans la différence de teneur en silicium et aluminium.

Valensi a également signalé que de petites quantités d'impuretés peuvent exercer une action catalytique, d'une part en déplaçant le seuil d'absorption, d'autre part en modifiant la vitesse de réaction entre 600° et 1000°.

Dans ces deux cas, néanmoins, on obtient des courbes qui présentent la même allure (voir Fig. 3, courbes II et III). Les courbes passent toutes les deux par un maximum et sont presque parallèles. A partir du maximum, on constate la dissociation de l'azoture: les courbes descendent. *Tschichewski*, dans ses recherches, a également obtenu des courbes passant par un maximum, ce qui est conforme à nos expériences. Nos chiffres ne concordent pas avec ceux de *Schukof* et de *Valensi*. Cela tient probablement à la différence de constitution des produits originels.

(Les courbes descendent probablement plus rapidement que nous ne l'avons constaté, la dissociation réelle étant plus forte que la dissociation enregistrée, car en passant, par refroidissement, par la température du maximum, il se fixe vraisemblablement de nouveau de l'azote et nos chiffres sont supérieurs aux chiffres réels.)

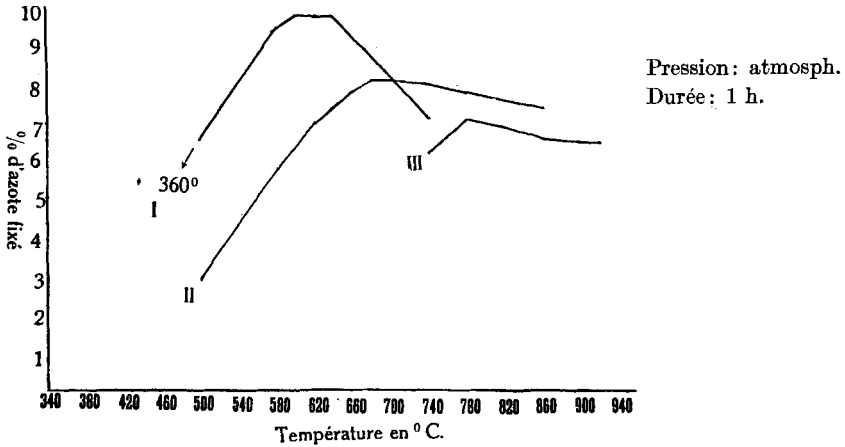


Fig. 3.

Azotation du manganèse en fonction de la température.

Facteur III. Durée de la réaction.

Des essais ont été faits pour observer si la fixation d'azote augmente avec la durée de la réaction. Voici les résultats de ces expériences:

N°	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h	% azote fixé
<i>Essais avec le manganèse A</i>				
17	1	680	1	8,14
18	1	680	2½	8,34
<i>Essais avec le manganèse B</i>				
19	1	740	1	6,24
20	1	740	2½	7,38
21	1	780	1	7,12
22	1	780	2½	7,12

Ces essais nous montrent qu'avec le manganèse A il y a une légère augmentation de fixation avec la durée, tandis qu'avec le manganèse B, à la température maxima, il n'y en a pas.

A une température inférieure à celle du maximum, il se fixe encore de l'azote. Cela est dû au fait que la tension de dissociation est probablement plus faible que la pression, qui règne dans l'appareil.

Nous confirmons l'indication de *Schulof* et d'autres auteurs, c'est qu'avec le manganèse, l'équilibre est atteint au bout d'une à deux heures.

Remarque. *Valensi* indique que c'est le cas seulement avec le manganèse „Moissan“.

Les essais suivants ont été faits pour voir si la croûte d'azoture qui se forme au début empêche ou non l'azoturation ultérieure: nous avons azoturé le manganèse B pendant une heure, puis déterminé la teneur en azote. Ensuite cet azoture pulvérisé a été soumis encore pendant une heure et demie à l'action de l'azote à la même température. La teneur en azote après ce temps est restée la même (à 0,1 % près). Ces essais nous montrent donc que la croûte n'est pas imperméable à l'azote et n'empêche pas l'azoturation.

Des essais du même genre ont été réalisés par *Schukof* qui l'ont amené à la même constatation.

Facteur IV. Pression.

Nous avons expérimenté avec le manganèse B à la température du maximum, c'est-à-dire à 780° pour nous rendre compte de l'influence de la pression sur l'azoturation.

Voici les résultats.

N°	Poids en gr.	Temp. en degrés C	Durée en h	Pression en atm.	% d'azote fixé
<i>Essais avec le manganèse B</i>					
23	1	780	1	sans	7,08
24	1	780	1	10	7,14
25	1	780	1	20	7,52
26	1	780	1	40	8,72
27	1	780	1	60	9,46

On voit, par ces essais, que la fixation d'azote augmente avec la pression. Malheureusement notre appareil ne se prêtait pas à une étude des pressions plus élevées.

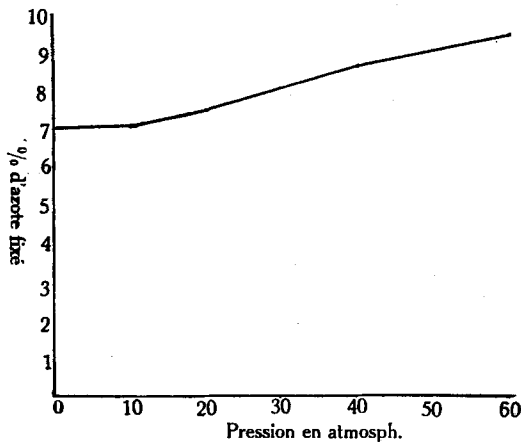


Fig. 4.

Azoturation du manganèse en fonction de la pression.
Essais avec le manganèse B à 780° C. Durée: 1 h.

Néanmoins déjà, les expériences jusqu'à 60 atmosphères montrent l'influence positive de la pression sur l'azoturation.

Valensi a tenté l'azoturation jusqu'à 1½ atmosphère, mais sans accroître sensiblement les quantités d'azote fixé. Cela concorde parfaitement avec nos expériences. La courbe (voir fig. No. 4) montre qu'entre 0—10 atmosphères il n'y a presque pas d'augmentation; l'augmentation sensible commence seulement entre 10—20 atmosphères.

Facteur V. Catalyseur.

Le catalyseur employé était l'azoture de lithium contenant 28,9 % d'azote. Nous avons préparé un mélange quantitatif de 90 % de manganèse B + 10 % d'azoture de lithium avec lequel nous avons déterminé le seuil d'absorption d'azote et étudié l'azoturation en fonction de la température. Voici les résultats:

Seuil d'absorption: 360° C.

N°	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h	% azote fixé	Observ.
<i>Essais.</i>					
28	1	500	1	6,63	L'absorption commence à 360° C.
29	1	580	1	9,51	
30	1	600	1	9,75	
31	1	620	1	9,70	
32	1	640	1	9,70	
33	1	740	1	7,11	

Ces chiffres représentent le % d'azote ramené au manganèse B seul (100%) d'après l'équation $\frac{(x-y)10}{9} = \%$ d'azote,

où x = % d'azote fixé par le mélange (90 % de manganèse B + 10 % d'azoture de lithium).

y = % d'azote d'azoture de lithium.

Des expériences d'azoturation ont été poursuivies avec l'azoture de lithium seul pour voir s'il y a lieu d'apporter des corrections à nos chiffres, parceque nous pouvions supposer:

1. Que l'azoture de lithium n'est pas au maximum d'azote.
2. Que l'azoture de lithium est déjà dissocié à des températures supérieures à 400°.

Dans le premier cas, les chiffres calculés pour le manganèse seul devraient être plus petits; dans le second cas, plus grands. En déterminant la teneur d'azote de l'azoture de lithium, après les essais d'azoturation, nous sommes toujours retombés à peu près sur la teneur en azote initiale, ce qui indique que l'azoture de lithium est au maximum d'azote et qu'il n'y a pas de corrections à faire.

L'azoture de lithium est probablement déjà en partie dissocié à des températures supérieures à 400°, mais il fixe vraisemblablement de nouveau l'azote en passant par refroidissement par des températures inférieures à 400°, ce qui se passe aussi pendant l'azoturation du mélange.

Ces essais nous montrent l'influence positive du catalyseur, azoture de lithium: il abaisse le seuil d'absorption, augmente la fixation de l'azote et accélère la dissociation (voir fig. 3, comparer les courbes I et III).

On peut supposer, qu'il joue ici le rôle d'un catalyseur chimique. Comme l'azoture de lithium se dissocie à une température inférieure à celle de l'azoture de manganèse, l'azote naissant (pour ainsi dire) se fixe sur le manganèse et le lithium se réazoture, puis se dissocie de nouveau et ainsi de suite.

CONCLUSION.

Les résultats de nos recherches ont été:

1. De montrer l'influence des cinq facteurs cités sur l'azoturation du manganèse.

a) Influence de la composition chimique du manganèse technique sur le déplacement du seuil d'absorption de l'azote et de la température correspondant au maximum d'azote fixé.

b) La non influence de la durée de la réaction.

c) La relation entre l'absorption d'azote et la température.

d) L'influence positive de la pression et du catalyseur.

2. De mettre en évidence, en particulier, l'influence positive de l'azoture de lithium sur l'azoturation du manganèse et la dissociation du produit formé.

Cette étude est une contribution aux recherches entreprises par MM. *Duparc*, *Wenger* et *Urfer* sur la synthèse de l'ammoniac, et dans un second mémoire nous indiquerons les résultats obtenus lors de la décomposition de cet azoture de manganèse par l'hydrogène.

Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.
Genève Mai 1929.

Note sur la destruction des matières organiques pour le dosage des constituants des cendres

par **Emile Cherbuliez.**

(4. VI. 29.)

Pour doser les cendres de matières organiques, on a préconisé de nombreuses méthodes de destruction de ces dernières. Dans la plupart de ces méthodes, comme par exemple dans l'oxydation au moyen de chlore naissant (par le gaz chlorhydrique en présence de chlorate de potassium), on introduit dans la substance à analyser des corps non volatils; lorsqu'il s'agit de la recherche de constituants des cendres qui ne sont présents qu'en très petite proportion, cette augmentation du résidu minéral a souvent de sérieux inconvénients. Un certain nombre de méthodes, telle l'incinération par calcination directe ou la destruction par l'acide sulfo-nitrique, ne présente pas cet inconvénient. Mais il suffit de devoir travailler avec des quantités un peu considérables de matières organiques — une dizaine de grammes de tissu musculaire par exemple — pour constater que l'incinération complète devient une opération compliquée: les sels facilement fusibles (sels alcalins) englobent toujours de la matière non entièrement oxydée; il faut reprendre à l'eau, filtrer sur un filtre analytique, incinérer le résidu sur le filtre, répéter éventuellement ces opérations, bref cela devient parfaitement onéreux. L'oxydation avec le mélange sulfo-nitrique est infiniment plus simple: on chauffe la substance dans de l'acide sulfurique en présence d'acide nitrique fumant; mais cette manière de procéder présente d'autres inconvénients: tout d'abord des torrents de gaz nitreux qui se dégagent, puis la violence de la réaction au début, qui exige une surveillance attentive de l'opération, enfin la difficulté d'obtenir une oxydation intégrale des substances organiques¹⁾.

On a préconisé, il y a quelques années, l'emploi de l'acide perchlorique comme adjuvant dans les dosages d'azote selon *Kjeldahl*, en présence de sulfate de cuivre comme agent catalysant²⁾. L'emploi d'un catalyseur est rendu nécessaire par la très grande stabilité de l'acide perchlorique. Un hasard m'a montré que le sulfate de cuivre pouvait être remplacé par l'acide nitrique fumant; on a ainsi une méthode rapide de destruction des substances organiques, donnant une solution sulfurique exempte de toute substance étrangère non volatile, et ceci par

¹⁾ Ainsi, *Billeter et Marfurt*, *Helv.* **6**, 771 (1923), préconisent la combinaison d'une oxydation préalable au mélange sulfo-nitrique avec une fusion subséquente au carbonate et perchlorate!

²⁾ *J.-G. Parker et J.-T. Terrell*, *Am. chem. Abstracts* **16**, 1163 (1922).

des opérations qui s'accompagnent d'un très faible dégagement de gaz délétères.

On procède comme suit :

La matière organique introduite dans un ballon *Kjeldahl*, est additionnée de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, de 10 cm³ d'acide perchlorique à 20% et de 1 cm³ d'acide nitrique fumant. On chauffe à très petit feu pendant un quart d'heure, puis à l'ébullition jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. Lorsqu'il s'agit de quantités de matière organique dépassant deux grammes, la solution est généralement encore colorée; on laisse alors refroidir, on ajoute une seconde fois les acides perchlorique et nitrique dans les mêmes proportions, etc. jusqu'à obtention d'un liquide absolument incolore. Il est très facile de régler la marche de la décomposition; si on veut détruire une quantité un peu considérable de matière, cette destruction exige une répétition de la dernière opération, qui est très facile à exécuter; on obtient finalement un petit volume d'une solution sulfurique renfermant la totalité des constituants minéraux. J'ai pu oxyder ainsi 25 gr. de foie, séchés à 110°, après 5 additions d'acides perchlorique et nitrique, et j'ai obtenu une solution sulfurique d'environ 15 cm³. La diminution de la quantité d'acide sulfurique est due au fait que cet acide participe à l'oxydation de la substance organique. Il va de soi que, lorsque le volume du liquide diminue par trop, on n'a qu'à ajouter une petite quantité d'acide sulfurique avec l'acide perchlorique.

Quant au mécanisme de la réaction, il n'a pas fait l'objet d'une étude spéciale; c'est probablement l'acide nitrosylsulfurique formé à partir des acides sulfurique et nitreux (de l'acide nitrique fumant) qui réduit l'acide perchlorique. Pour mettre en évidence le rôle de l'acide nitreux, il suffit de constater que le remplacement de l'acide nitrique fumant par l'acide nitreux (par exemple par introduction de nitrite de sodium) produit le même effet.

On constate d'autre part, lors de la chauffe douce qui suit l'introduction des acides perchlorique et nitrique, un dégagement de chlore; le bioxyde de chlore, qui doit se former en premier lieu, n'est pas stable aux températures auxquelles cette réaction débute (au-dessus de 100°), de sorte qu'il ne semble pas y avoir la possibilité de la formation de ce corps explosif en une concentration dangereuse; sa formation intermédiaire expliquerait le pouvoir oxydant très énergique du mélange qui oxyde par exemple très facilement le noyau aromatique si résistant (essais avec les acides phtalique ou benzène-sulfonique).

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Bemerkungen zur Arbeit von Fr. Ebel und E. Bretscher über „Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen Molekeln“

von G. Schwarzenbach.

(5. VI. 29.)

In den letzten beiden Veröffentlichungen von *Fr. Ebel* und *E. Bretscher*¹⁾, in ihrer Untersuchung der Haftfestigkeit, wird der Begriff der wirksamen Bindungsfestigkeit eingeführt. Die Verfasser tun dieses aus der Schwierigkeit heraus, die Ergebnisse der physikalischen Chemie mit den Erfahrungen der Organiker in Übereinstimmung zu bringen. Die rechnerischen Auswertungen der Verbrennungswärmen organischer Kohlenwasserstoffe, die namentlich den Namen *Fajans* tragen²⁾, haben ergeben, dass die Bindungsfestigkeit z. B. zweier C-Atome oder eines C-Atomes mit einem H-Atom in kleinen Grenzen dieselben bleiben.

Fr. Ebel und *E. Bretscher* glauben dieses Resultat nicht annehmen zu können.

Meine Absicht ist es, hier zu bemerken, dass die Erfahrungen der organischen Chemie (verschiedene Association der organischen Radikale, Geschwindigkeit von Reaktionen) nicht dazu zwingen, diese Ergebnisse der thermochemischen Rechnungen abzuweisen. Das Einzige, wozu ich mich entschliessen möchte, ist eine Einschränkung des Satzes der Konstanz der Bindungsfestigkeiten. Ich würde ihn in den folgenden Worten ausdrücken:

Die Trennungsenergie einer Bindung, derselben Art und derselben Natur, hat innerhalb derselben Wertigkeitsstufe der beteiligten Atome, unabhängig von der Lage und dem Vorhandensein anderer Bindungen und Atome in der Molekel, einen nahezu konstanten Wert.

Unter „derselben Art“ verstehe ich, dass man nicht einfache Bindungen mit Doppelbindungen oder Benzolbindungen vergleichen darf. Unter „derselben Natur“ deute ich an, dass nicht homöopolare Bindungen mit heteropolaren gleichgesetzt werden können.

So viel ich weiss, ist es noch nie klar ausgesprochen worden, dass die Bindungsfestigkeiten zweier Atome verschieden sind in verschiedenen Wertigkeitsstufen. Die Behauptung ist aber nicht unbegründet. Wir brauchen nur an das verschiedene Verhalten der Chloratome im Blei(II)chlorid und Blei(IV)chlorid zu denken oder uns an die Acidität der verschiedenen Stickoxyde zu erinnern. Weiter wissen wir, dass ein Atom in verschiedenen Wertigkeitsstufen verschiedene Edelgastypen nachzuahmen versucht, und so verschiedenen Bindungstypen angehört.

Diese Annahme behebt unsere Schwierigkeiten. Sie zeigt uns, dass wir die Haftfestigkeit eines Sauerstoffatoms im Kohlendioxyd nicht bestimmen können aus der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds. Sie lässt uns erkennen, dass die Bildungswärme des Phosphoroxychlorids aus Phosphortrichlorid und Sauerstoff nicht Aufschluss gibt über die Festigkeit der P-O-Bindung im Phosphoroxychlorid, da in diesem die P-Cl-Bindungsstärken andere sein werden als im Phosphortrichlorid.

Die Umlagerung, welche in der Kohlendioxyd-Molekel stattfindet und verantwortlich ist für die Ablösung von nur einem Sauerstoffatom bei der Dissoziation, können wir ausdrücken als das Bestehen der Kohlenmonoxyd-Oxyd-Form im Gleichgewicht mit der symmetrischen Kohlendioxydform. Sie bedarf wohl keiner Rechtfertigung und ist befriedigender ausgedrückt als in den Worten „Hin- und Herfluten der Energie in der Molekel“, welche *Fr. Ebel* und *E. Bretscher* gebrauchen.

¹⁾ Helv. **12**, 443 und 450 (1929).

²⁾ Siehe Zusammenstellung der Literatur in angeführter Arbeit.

Wir können sogar das Hexaphenyläthan-Problem anpacken. Es ist klar, dass in diesem Körper eine Beeinflussung der C-C-Bindung durch die sechs Phenylreste sehr bemerkbar sein kann, eine Tatsache, die auch *Fajans* in Betrachtung zieht durch die vorsichtige Definition seines Gesetzes, indem er die sogenannten Kantenbindungen in Rechnung zieht¹⁾. Dass aber der Einfluss vielleicht überschätzt wird, zeigen die Bestimmungen der Verbrennungswärmen von Benzol, Toluol, Äthylbenzol und Propylbenzol von *Th. W. Richards*²⁾, welche den Zuwachs, bedingt durch eine neu hinzukommende CH₂-Gruppe, überraschend konstant angeben.

Es ist mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden, die C-C-Bindung des Hexaphenyläthans als nahezu so stark anzusehen wie diejenige im Äthan selber. Wir müssen nur annehmen, dass die Bindungsstärken der Phenylreste an den Methyl-Kohlenstoff im freien Radikal viel fester sind als im assoziierten Ausgangsprodukt. Der Grund der scheinbaren Lockerheit der Äthanbindung im Hexaphenyläthan liegt in der Stabilität des Triphenylmethyls. Die drei Phenylreste des freien Radikals geben den freigelegten Elektronen, welche zur Bindung der Reste dienen, eine Gelegenheit, anderweitig unterzukommen. Es bietet sich eine Möglichkeit der Bildung eines ganz neuen Systems.

Chemical Department, University College, London.

Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure

von **Fr. Fichter** und **Israel Stein**.

(5. VI. 29.)

*C. Mettler*³⁾ hat vor etwa 20 Jahren gefunden, dass Benzoesäure sich in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Benzylalkohol reduzieren lässt. Das Verfahren wurde patentiert⁴⁾, es ist ferner in das bekannte Büchlein von *K. Elbs*, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate⁵⁾ aufgenommen worden. *V. Décans* und *J. Dufour* haben später gezeigt⁶⁾, dass man Benzoesäure auch ohne Alkoholzusatz elektrolytisch reduzieren kann, wenn man in der Wärme arbeitet, wobei wiederum Benzylalkohol als Hauptprodukt entsteht.

Es war darum überraschend, dass bei einer erneuten Untersuchung dieser Reduktion durch *E. Baur* und *Emil Müller*⁷⁾ überhaupt kein Benzylalkohol gefunden wurde, sondern ein hydroaromatisches Produkt, dessen Natur durch eine kürzlich erschienene, ebenfalls aus dem *Baur-*

¹⁾ Z. physikal. Ch. **99**, 395 (1921).

²⁾ Zusammenstellung B. **53**, 650 (1920).

³⁾ B. **38**, 1745, 1748 (1905).

⁴⁾ D. R. P., 177 490 v. 18./11. 1904; Frdl. **8**, 148.

⁵⁾ 2. Aufl., S. 126 (1911).

⁶⁾ Bl. [4] **37**, 1167 (1925).

⁷⁾ Z. El. Ch. **34**, 98 (1928).

schen Laboratorium stammenden Publikation von *F. Somló*¹⁾ als Äthylester der $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzoesäure aufgeklärt wurde. Demnach ist also nicht die Carboxylgruppe, sondern der aromatische Kern angepackt worden, unter Aufnahme von allerdings nur 2 Wasserstoffatomen. Mit Vorliebe erfolgt bekanntlich die Kernhydrierung, wenn man die Salze aromatischer Säuren in alkalischer Lösung reduziert.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, nachzuprüfen, ob bei Befolgung der ursprünglichen Vorschrift von *C. Mettler* Benzylalkohol erhalten wird oder nicht, und berichten im folgenden über unsere Versuche.

Elektrochemische Reduktion der Benzoesäure.

20 g Benzoesäure wurden in 70 g Alkohol gelöst, mit 30 g konz. Schwefelsäure versetzt, und in eine gründlich gereinigte²⁾ Tonzelle als Kathodenraum gebracht. Die Tonzelle war durch einen Kork verschlossen, welcher ein Gasableitungsrohr, ein Thermometer und den die Kathode mit der Stromquelle verbindenden Bleistreifen trug. Durch die mittlere Bohrung ging die Achse eines gasdicht eingesetzten Rührers. Als Kathode diente ein gelochter Bleicylinder, der nach dem Abreiben mit Seesand und nach dem Abwaschen mit heisser Kalkmilch eine Stunde lang in 20-proz. Schwefelsäure mit 0,02 Amp/cm² anodisch oxydiert worden war, um Fremdmetalle aus der Oberfläche herauszulösen. Bekanntlich sind elektrochemische Reduktionsversuche äusserst empfindlich gegen Verunreinigungen der Bleikathoden; es stellte sich auch gleich beim ersten Versuch heraus, dass der geringe Eisengehalt des Kathodenbleis jede Reduktionswirkung lahm legte. Die Kathode wurde darum nach der sogenannten Präparierung frisch verbleit, wobei zur Erzielung eines homogenen Überzugs eine Kaliumplumbitlösung³⁾ und eine Stromdichte von 0,004 Amp/cm² benützt wurde. Nach 2½ Stunden war unter lebhaftem Rühren ein gleichmässiger Bleiüberzug entstanden, der nur an den Rändern etwas schwammig war.

Mit dieser Kathode konnte nun die Benzoesäurelösung glatt reduziert werden, mit der Stromdichte 0,1 Amp/cm². Als Anolyt diente 30-proz. Schwefelsäure, als Anode eine präparierte Bleischlange, durch die kaltes Wasser zirkulierte, um die Temperatur des Elektrolyten auf 30° zu halten.

Den gleichen Reduktionseffekt gab ein Apparat mit einer als Rührer dienenden Bleikolben-Kathode, die ihrerseits ebenfalls sorgfältig präpariert und frisch verbleit worden war.

¹⁾ Z. El. Ch. **35**, 264 (1929). In dieser Abhandlung ist in der ersten Spalte ein Druckfehler stehen geblieben, indem die Formel des Äthylesters der $\Delta^{3,5}$ -Dihydrophthal-säure $C_{12}H_{16}O_4$ und nicht $C_{22}H_{16}O_4$ lauten muss.

²⁾ Durch Auswaschen mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge, dest. Wasser, Schwefel-säure und schliesslich mit Alkohol.

³⁾ *L. Glaser*, Z. El. Ch. **7**, 385 (1900); *G. Grube*, Z. El. Ch. **28**, 278 (1922).

Nachdem auf 20 g Benzoesäure¹⁾ 45—48 Amp.-Std. hindurchgesandt worden waren²⁾, wurde die Kathodenflüssigkeit in Wasser gegossen, worauf sich ein Öl abschied. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers destilliert. Auf einen geringen Vorlauf (von 80—90° siedend) folgte unter raschem Anstieg des Thermometers die Hauptmenge der Substanz, die zwischen 180 und 220° als ganz schwach gelbes, würzig aromatisch riechendes Öl überging; ein unerheblicher, gelber etwas dickflüssiger Rest folgte von 250—280° und roch deutlich nach Benzaldehyd. Der dickölige Rückstand im Kolben war gering.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die einzelnen Versuche:

Tabelle 1.

Kathodische Stromdichte durchweg 0,1 Amp./cm²

Vers.-No.	Kathode	Strommenge Amp.-Std.	Lösung	Fraktion I	Fraktion II
1	Cylinder	48	20 g C ₇ H ₆ O ₂ , 70 g C ₂ H ₅ OH, 30 g H ₂ SO ₄	180—220° 7 g	250—280° 5 g
2	„	48	„	„ 13 g	„ 1 g
3	„	48	„	„ 12 g	„ 1 g
4	Kolben	45	„	175—210° 11 g	250—270° 1 g
5	„	45	„	190—210° 10 g	250—280° 0,5 g
6	Cylinder	65	30 g C ₇ H ₆ O ₂ , 100 g C ₂ H ₅ OH, 45 g H ₂ SO ₄	180—220° 24 g	250—280° 1,5 g
7	„	65	„	„ 25 g	„ 1 g

Untersuchung des Hauptproduktes der elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure.

Die zwischen 180° und 220° siedenden Fraktionen von mehreren Versuchen wurden vereinigt und zur Verseifung etwa vorhandener Ester einige Stunden mit 2-n. Kaliumhydroxydlösung unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt, dann wieder mit Äther aufgenommen, getrocknet und von neuem fraktioniert, wobei, abgesehen vom ätherhaltigen Vorlauf bis 80°, folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

1. 160—195°, bewegl. Öl, farblos, würzig aromatisch riechend, ca. 2 g
2. 196—203°, „ „ „ „ „ „ „ 60 g
3. 204—210°, bewegl. farbloses Öl, etwas unangenehm aromatisch riechend „ 4 g

¹⁾ Dem Katolyten nach *Mettler* noch weitere 20 g Benzoesäure hinzuzufügen, erwies sich als weniger vorteilhaft, da sich die zweite Säureportion nur mangelhaft löste, und der entstandene Brei unvollkommen reduziert wurde.

²⁾ *Elbs* verwendet 40 Amp.-Std., *Mettler* schreibt das 2- bis 3-fache der theoretischen Strommenge (17,58 Amp.-Std. für 20 g C₇H₆O₂) vor.

Ein Rückstand war dann im Kolben nicht mehr vorhanden.

Zur weiteren Untersuchung diente die Hauptfraktion vom Sdp. 196—203° (nicht korr.; Barometerstand 750 mm).

a) das spezifische Gewicht des Öles beträgt 1,041 bei 15° (Benzylalkohol¹⁾ $D_{15,4} = 1,0507$).

b) die Bestimmung des Brechungsindex²⁾ ergab $n_D^{20} = 1,5269$ (Benzylalkohol $n_D^{20} = 1,53866$).

c) Elementaranalysen.

0,1722 g Subst. gaben 0,4900 g CO₂ und 0,1174 g H₂O

0,2129 g Subst. gaben 0,6020 g CO₂ und 0,1448 g H₂O

0,1502 g Subst. gaben 0,4284 g CO₂ und 0,1062 g H₂O

0,1600 g Subst. gaben 0,4561 g CO₂ und 0,1140 g H₂O

C₇H₈O Ber. C 77,73

H 7,46%

Gef. „ 77,59; 77,11; 77,78; 77,74 „ 7,63; 7,71; 7,91; 7,97%

d) Natriummetail in einer Mischung des Reduktionsproduktes mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers erzeugte eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, und nach Auflösung der auf Benzylalkohol berechneten Menge durch Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrte die ganze Menge zu einem dicken weissen Brei. Das Verhalten ist charakteristisch für Benzylalkohol³⁾.

e) Calciumchlorid löst sich auf, und nach gelindem Erwärmen erstarrt die ganze Mischung. Charakteristisch für Benzylalkohol⁴⁾.

f) Salpetersäure gibt beim Erwärmen starken Geruch nach Benzaldehyd⁵⁾.

g) Chromsäure, in Schwefelsäure gelöst, gibt weisse, in Äther lösliche Flitterchen, die sich in Alkali leicht auflösen und daraus mit Salzsäure wieder gefällt werden; sie sublimieren schon bei 100°, schmelzen bei 122°, und geben sich als Benzoesäure⁶⁾ zu erkennen. 3,08 g Reduktionsprodukt lieferten bei der Oxydation 2,56 g Benzoesäure, entsprechend 76,3% der theoretischen Ausbeute.

h) Die Darstellung von Benzyl-benzoat erzielte *Cannizzaro*⁷⁾ durch Destillation des Benzylalkohols mit Benzoylchlorid. Wir haben die Veresterung ebenfalls nach dieser Methode durchgeführt; viel besser aber gelingt die Benzoylierung nach *Schotten-Baumann*, unter Verwendung von Pyridin⁸⁾. Das erhaltene Benzyl-benzoat siedete bei 314,6° (735 mm) statt 316°. Unter 13 mm Druck siedete der Ester bei 199°.

¹⁾ *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. VI, S. 429; Sdp. 206,5° (korr.) unter 751 mm.

²⁾ Wir danken sowohl Herrn Prof. Dr. *A. Hagenbach* als Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* bestens für die Erlaubnis, diese Messungen in ihren Instituten durchführen zu dürfen.

³⁾ *C. W. Lowe*, A. **241**, 374 (1887).

⁴⁾ *R. Meyer*, B. **14**, 2395 (1881).

⁵⁾ *Cannizzaro*, A. **88**, 129 (1853).

⁶⁾ *Cannizzaro*, A. **88**, 129 (1853).

⁷⁾ A. **90**, 254 (1854).

⁸⁾ *H. Erdmann*, *P. Huth*, J. pr. [2] **56**, 14 (1897); *A. Einhorn*, A. **301**, 95 (1898).

i) Beim Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid nach *C. A. Bischoff* und *A. v. Hedenstroem*¹⁾ erhält man aus Benzylalkohol neben-einander den Phtalsäure-monobenzylester und den Phtalsäure-dibenzyl-ester. Unser Reduktionsprodukt verhielt sich genau so: der als Hauptprodukt erhaltene Phtalsäure-monobenzylester krystallisierte aus Benzin und zeigte den Smp. 101—102°, während die oben genannten Autoren 102—103° angeben²⁾.

0,1545 g Subst. gaben	0,3971 g CO ₂	und	0,0675 g H ₂ O
0,1940 g Subst. gaben	0,4990 g CO ₂	und	0,0791 g H ₂ O
C ₁₅ H ₁₂ O ₄	Ber. C 70,29	H 4,72%	
	Gef. „ 70,09; 70,14	„ 4,89; 4,56%	

Auf Grund der angeführten Analysen und Reaktionen glauben wir nicht fehlzugehen mit der Feststellung, dass sich nach *C. Mettler* aus Benzoesäure an Bleikathoden tatsächlich *Benzylalkohol* gewinnen lässt, und zwar in einer Ausbeute von über 80%, wie dies *Elbs* angibt.

Im Hinblick auf die oben zitierte Abhandlung von *F. Somló*, der als Hauptprodukt der Reduktion Dihydrobenzoesäure-ester fand, haben wir die zur Verseifung des Rohproduktes³⁾ verwendete Kalilauge mit Salzsäure stark angesäuert, und so die nach der Reduktion vorhandenen Säuren zurückgewonnen. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert und die erhaltene bräunliche, zuerst ölige, nach und nach krystallinisch werdende Masse der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die Hauptmenge der so erhaltenen Säure war zweifellos unveränderte Benzoesäure, welche den richtigen Smp. 122° besass. Eine Andeutung der Gegenwart von $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzoesäure wurde insofern gefunden, als die erst übergehenden Säureanteile in alkalischer Silber-diamminsalzlösung eine schwache Reduktion hervorriefen. Andere Reaktionen der Dihydrobenzoesäure, z. B. die Bildung des grünen, in Ammoniak grün löslichen Kupfersalzes, liessen sich nicht beobachten.

Versuch einer Erklärung der verschiedenen Reduktionswege bei der Benzoesäure.

Zum Schluss erhebt sich die Frage, warum unter den Bedingungen der Reduktionsversuche von *E. Baur* und *E. Müller* der Kern der Benzoesäure hydriert wird, während die von *C. Mettler* vorgeschriebenen Bedingungen zur Reduktion der Carboxylgruppe ohne Hydrierung im Kern führen.

E. Baur und *E. Müller* haben weniger energisch reduziert: ihre Stromdichte betrug nur 0,01 Amp/cm², während *Mettler* und *Elbs* 0,1 Amp/cm² vorschreiben; die verwendete Lösung war verdünnter,

¹⁾ B. 35, 4093 (1902).

²⁾ *Walbaum* fand Smp. 106—107°, J. pr. [2] 68, 242 (1903).

³⁾ das fast stets Benzoesäure-äthylester enthält, der durch die Wirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf Benzoesäure entsteht.

20 g Benzoesäure auf 175 g Alkohol + 75 g Schwefelsäure, während *Mettler* und *Elbs* 20 g bzw. 40 g Benzoesäure auf 70 g Alkohol + 30 g Schwefelsäure vorschreiben.

Ist die kathodische Reduktion genügend energisch, so packt sie sofort die Carboxylgruppe an und reduziert diese, unter raschem Durchlaufen der Aldehydstufe, bis zum Alkohol, der indes nicht im Kern hydriert wird. Genügen jedoch Kathodenpotential und Konzentration nicht, so bleibt die Carboxylgruppe unberührt, dafür wird aber nun der Kern hydriert. Dass die Gegenwart der Carboxylgruppe die Hydrierung des Kerns erleichtert, dafür sprechen die bekannten Untersuchungen von *A. v. Baeyer* über die Hydrierung der Phtalsäuren, denen sich die Erfahrungen von *Mettler*¹⁾ und von *Somló* über elektrolytische Reduktion in der Phtalsäuregruppe unter Verwendung saurer Lösungen anschliessen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Mai 1929.

¹⁾ B. 39, 2935 (1906).

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Elementare Einführung in die Wellenmechanik, von Dr. *Karl K. Darrow*, übers. und ergänzt durch Dr. *E. Rabinowitsch*, mit Vorwort von Prof. Dr. *E. Schrödinger*. Verlag von S. Hirzel in Leipzig, 1929, Kartoniert RM. 5.—.

Verdringing van de Aldehyd-groep in Piperonal en Derivaten, door *Albert Hendrik Parijs*. Proefschrift Leiden 1928.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1929.

Janvier.

1. *Acklin (Oskar)*. Zur Biochemie des *Penicillum glaucum*. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ. — Bioch. Z. **204**, 253.
2. *Blom (A. V.)*. Über die Alterungsvorgänge bei Anstrichen. Zürich. — Farben-Zeitg., **34**, 892.
3. *Boller (W.)*. Ein Beitrag zur Bestimmung des Wassers durch Destillation mit Kohlenwasserstoffen. Oerlikon. — Ch. Z. **53**, 70.
4. *Curtis (Cecil)*. Künstliche organische Pigmentfarben (Berlin) Zürich.
5. *Fierz-David (H. E.)*. Über die Verwendung von Jod-Eisen als Chlorüberträger. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. T. H. — Naturwiss. **17**, 13.
6. *Rosenthaler (L.)*. Mikrochemisches von den officinellen Alkaloiden. Bern. — Apotheker-Zeitg., **44**, 40.
7. *Schmidt (Julius)*. Traité de chimie organique. Traduction de André Marfort (Paris).
8. *Staudinger (H.)*, *Brunner (M.)*, *Frey (K.)*, *Garbsch (P.)*, *Signer (R.)* und *Wehrli (S.)*. Über das Polystyrol, ein Modell des Kautschuks. Zürich. Chem. Lab. d. T. H. — B. **62**, 241.
9. *Staudinger (H.)*, *Geiger (E.)* und *Huber (E.)*. Über die Reduktion des Polystyrols. Zürich. Chem. Lab. d. T. H. — B. **62**, 263.
10. *Wiegner (Georg)* und *Marshall (C. E.)*. Die Elektrolytkoagulation stäbchenförmiger Kolloide. Die rasche perikinetische Koagulation. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. T. H. — Z. physikal. Ch., Abt. A., **140**, 1.
11. *Wiegner (Georg)* und *Marshall (C. E.)*. Die Elektrolytkoagulation stäbchenförmiger Kolloide. Die langsame perikinetische Koagulation. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. T. H. — Z. physikal. Ch., Abt. A., **140**, 39.

Février.

12. *Abelin (I.)*. Über den Einfluss der Elektrolyse auf den Zuckerstoffwechsel. Bern. Physiol. Inst. d. Univ. — Bioch. Z. **205**, 457.
13. *Baur (Emil)*. Über das Verhältnis von stationärem Zustand und Gleichgewicht. Zürich. — Z. physikal. Ch., Abt. A., **140**, 194.
14. *Böhi (Jakob)*. Zinkoxyd und Chlorophyll als optische Sensibilisatoren. Zürich. Prom.-Arbeit d. T. H. (Prof. Baur) und Helv. **12**, 121.
15. *Bosshard (E.)* und *Jaag (E.)*. Untersuchungen über Adsorption von Gasen und Dämpfen durch verschiedene Sorten von Silica-Gel. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. T. H. — Helv. **12**, 105.
16. *Briner (E.)* et *Schnorf (P.)*. Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. Ozonation de l'éthylène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 154.
17. *Briner (E.)* et *Schnorf (P.)*. Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. Ozonation du propylène et d'un gaz de cracking. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 181.
18. *Brunner (Ernst)*. Über die Oxydation des Kobalt(II)sulfats und Kaliumkobalt-(II)oxalats mit Ozon. Basel. Anstalt f. anorg. Ch. — Helv. **12**, 208.

19. *Ebel (F.)*. Synthese und Abbau in der Reihe des Tetrahydro-diphenylenoxydes. Zürich. Lab. f. allg. und anal. Ch. an der T. H. — Helv. **12**, 3.
20. *Ebel (Fr.)*, *Brunner (R.)* und *Mangelli (P.)*. Norcaran. Zürich. Lab. f. allg. und anal. Ch. an der T. H. — Helv. **12**, 19.
21. *Ebel (F.)*, *Huber (F.)* und *Brunner (A.)*. Über Abkömmlinge des Bz-Tetrahydro-cumarons. Zürich. Lab. f. allg. und anal. Ch. an der T. H. — Helv. **12**, 16.
22. *Eichenberger(Ernst)*. Über den Ersatz aromatischer Aminogruppen durch Halogene. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
23. *Escher (H. H.)*. Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ. — Helv. **12**, 27.
24. *Escher (H. H.)*. Bemerkungen über die Destillation höherer ungesättigter Fettsäuren. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ. — Helv. **12**, 99.
25. *Escher (H. H.)*. Überführung höherer Fettsäuren in ihre Bariumseifen. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ. — Helv. **12**, 103.
26. *Fichter (Fr.)* und *Brunner (Ernst)*. Oxydationen mit Fluor. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Thallium, Mangan, Kupfer und Blei. Basel. Anstalt f. anorg. Ch. — Helv. **12**, 214.
27. *Gessner (Hermann)*. Einige Untersuchungen über das Abbinden von Zement. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. T. H. — Koll. Z. **47**, 65 und 160.
28. *Häussler (E. P.)* und *Brauchli (E.)*. Eine spezifische Farbenreaktion auf Ergosterin und seine Umwandlungsprodukte. Basel. Lab. der F. Hoffmann-LaRoche & Co., A.-G. — Helv. **12**, 187.
29. *Heckendorn (A.)*. Chinoxaline aus Campherchinon und aromatischen ortho-Diaminen. Lausanne. Org. Lab. d. Univ. — Helv. **12**, 50.
30. *Kuhn (Richard)* und *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Über Autoracemisierung. Zürich. Lab. f. allg. und anal. Ch. d. T. H. — Naturwiss. **17**, 103.
31. *Kuhn (Richard)*, *Winterstein (Alfred)* und *Karlovitz (Laszlo)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Bestimmung der Seitenketten in Bixin und Crocetin. Zürich. Lab. f. allg. und anal. Ch. d. T. H. — Helv. **12**, 64.
32. *Läuchli (A.)*. Zur Absorption der ultravioletten Strahlen im Ozon. Zürich. Physikal. Inst. d. Univ. — Z. Physik, **53**, 92.
33. *Lüdy (F.)*. Alchemistische und chemische Zeichen (Stuttgart). Burgdorf.
34. *Naegeli (C.)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Zürich. Chem. Inst. d. Univ. Helv. **12**, 205.
35. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Zur Bestimmung des Vanillins und einiger ihm verwandter Aldehyde. Basel. — Pharm. Acta Helv. **4**, 15.
36. *Reverdin (Frédéric)*. Sur la nitration des méthane- et éthane-sulfonyl-p-phénétidines. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 113.
37. *Ruggli (Paul)* und *Merz (Emil)*. Über Derivate des 2-Methyl-anthrachinons und des Anthraflavons. Basel. Anstalt f. org. Ch. — Helv. **12**, 71.
38. *Rupe (H.)* und *Gassmann (Alois)*. Aldehyde aus Acetylen-carbinolen. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexylden-3-acetaldehyd. Basel. Anstalt f. org. Ch. — Helv. **12**, 193.
39. *Sack (Anna)*. Quantitative Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in Radix und Succus Liquiritiae und Beiträge zur Morphinbestimmung im Opium. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
40. *Schwaef (F.)*. Über die Bildung von Acetaldehyd aus Alanin in Gegenwart von Brenzcatechin. Zürich. Dermatol. Klinik d. Univ. — Bioch. Z. **205**, 449.
41. *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Ersatz der Hydroxylgruppe in Oxyssäure-estern durch Chlor mittels Phosphoroxychlorid und Pyridin (Sterischer Verlauf der Substitution). Zürich. Lab. f. allg. und anal. Ch. d. T. H. — Helv. **12**, 61.
42. *Widmer (Otto)*. Über Bildung und Zerfall der Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, Phloroglucincarbonsäure und ihrer Kaliumsalze. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur). A. P.

Sur une méthode d'analyse qualitative rapide.

II. Méthode d'analyse rapide „à la touche“ des cations et anions les plus usuels

par Grégoire Gutzeit.

(12. IV. 29.)

INTRODUCTION.

„Der schwerfällige Gang der qualitativen Analyse, mit seinen zahlreichen Fehlerquellen muss ja nur darum in der Makro- und Mikroanalyse beibehalten werden, weil wir derzeit noch über viel zu wenig spezifische und Spezialreaktionen verfügen, um durchgreifende, und in allen Mischungsverhältnissen zum Ziel führende Vereinfachungen anzubringen. Trotzdem sehen wir schon heute eine Möglichkeit, die künftige qualitative und quantitative Analyse durchgreifend zu vereinfachen; sie besteht in der zielbewussten Aufsuchung und in der systematischen Anwendung komplex-chemischer, spezifischer und Spezialreaktionen, mit Hilfe organischer Verbindungen.“¹⁾

Le nombre de réactions spécifiques dont dispose le chimiste est assez restreint. C'est ce qui l'oblige à recourir aux classiques séparations, utilisées dans l'analyse qualitative et quantitative habituelle. Toutefois, depuis quelques années, divers auteurs se sont livrés à la recherche systématique de nouvelles réactions caractéristiques, se basant sur la formation de complexes organo-métalliques.

D'autre part, la micro-chimie fait des progrès continuels et remarquables. L'idée n'était donc pas éloignée, de combiner ces diverses données, et d'introduire dans la marche de l'analyse qualitative courante des réactions colorées « à la touche », s'exécutant sur papier-filtre ou plaque de porcelaine à godets, dont la simplicité et l'élégance est faite pour tenter le chimiste.

Parmi ceux qui ont le mérite d'avoir ouvert cette voie, il convient de citer en premier lieu *F. Feigl*²⁾, dont les recherches m'ont été d'un précieux secours dans l'élaboration du présent travail. Un analyste russe, *N. Tananaeff*³⁾, a également publié diverses études dans ce domaine. Il ne m'a malheureusement pas été donné de consulter tous ses travaux originaux.

¹⁾ *W. Fresenius* commentant un article de *F. Feigl* (Z. anal. Ch. **63**, 410 (1923).

²⁾ *Publications de F. Feigl consultées*: Ch. Z. **38**, 1265 (1914); **44**, 689 (1920); **47**, 561 (1923). — Z. anal. Ch. **57**, 135 (1918); **60**, 1, (1921); **61**, 454 (1922); **62**, 369 (1923); **73**, 290 (1927). — Oesterr. Ch. Z. **22**, 123 (1919); **26**, 74 (1923). — Kolloid-Z. **35**, 344 (1924). — *Mikrochemie* **1**, 74 (1923); **2**, 186 (1925).

³⁾ *Publications de N. Tananaeff consultées*: Z. anorg. Ch. **140**, 320; Z. anal. Ch. **67**, 162 (1925); **70**, 472 (1927); C. **1926**, II, 271.

En 1922, un hasard me fit découvrir une réaction sur papier-filtre, permettant de caractériser trois anions avec le même réactif, par séparation capillaire des colorations obtenues, sous forme d'anneaux concentriques. Encouragé par mon maître, je poussai plus loin cette étude. Au printemps 1927, j'avais construit une méthode complète d'analyse qualitative, me basant sur les trois principes suivants :

- 1) Utilisation de réactions autant que possible spécifiques;
- 2) Application des séparations capillaires sur papier-filtre;
- 3) Emploi de quantités minimales de substances.

Toutefois, avant de publier les résultats de ces travaux, il convenait d'en contrôler la valeur pratique. Aussi, pendant trois semestres, moi-même et de nombreux étudiants travaillant sous ma direction avons fait un grand nombre d'analyses, parfois fort complexes.

Les résultats obtenus étaient satisfaisants; la méthode « à la touche » permettait parfois de déceler nettement des corps dont la présence paraissait douteuse par les réactions habituelles. Ces essais m'ont également permis de modifier certains points, et de parfaire ce travail, de telle sorte que la présente méthode s'écarte souvent de celle décrite dans ma première publication¹⁾.

Comme je l'ai déjà signalé plus haut, le nombre de réactions spécifiques dont nous disposons, est malheureusement insuffisant. Aussi est-il indispensable, pour caractériser certains ions, d'avoir recours à des séparations. Or, en utilisant le pouvoir absorbant du papier-filtre, il est possible de réduire celles-ci à leur plus simple expression. C'est à *Goppelsroeder*²⁾ que revient le mérite d'avoir introduit dans le domaine de la chimie analytique l'utilisation des phénomènes capillaires, pour effectuer certaines séparations. Sa technique consistait à tremper une bande de papier-filtre dans la solution à analyser, puis, après un temps assez long, à caractériser les divers niveaux par des réactifs colorés. On sait que la hauteur d'ascension capillaire est directement proportionnelle à la concentration du liquide, et inversement proportionnelle à la température. Mais en outre, elle est fonction de la nature du liquide ou du corps dissous. Comme l'a montré *Wo. Ostwald*, il y a relation inverse entre la puissance d'absorption de la substance considérée, et la hauteur d'ascension capillaire. Selon cet auteur, on peut poser $H = Kt^m$, où t représente le temps, K et m étant des constantes caractéristiques pour la solution envisagée³⁾. Grâce au pouvoir absorbant

¹⁾ *Gr. Gutzeit*, Sur une méthode rapide d'analyse qualitative (Communication préliminaire). — C. r. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, vol. 45, 64 (1928).

²⁾ *Goppelsroeder*, Kapillaranalyse (Ed. Steinkopf, Dresde 1910); Kolloid-Z. 4, 5 et 6 (1910). Verhandl. Naturf. Ges. Bâle, 1917. Voir également: Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden (Prof. Dr. E. Abderhalden). Article „Kapillaranalyse“ (*J. Traube*).

³⁾ *Wo. Ostwald*, Kolloid-Z. Suppl. 11, 20 (1908). Consulter en outre, sur les phénomènes capillaires dans le papier: *Freundlich*, Kapillarchemie p. 156; *Lucas*, Kolloid-Z. 23, 15 (1918); *H. Schmidt*, 13, 146 (1913); *Malarski*, 23, 113 (1918); *Holmgren*, Bioch. Z. 14, 181 (1908); *Krulla*, Z. physik. Ch. 66, 307 (1909); *Skraup*, M. 30, 773 (1909); 31, 754, 1067 (1910); 32, 353 (1911); *Ostwald-Vellinger*, Manipulations de chimie colloïdale, p. 90, 1924.

différentiel du papier pour diverses solutions, on peut donc réaliser des séparations pour ainsi dire automatiques. Lorsqu'on s'aide de certains tours de main, consistant par exemple à fixer un ion gênant sous forme de précipité, en laissant tomber une goutte de la liqueur à analyser sur un papier-filtre imbibé du réactif approprié, puis à caractériser l'ion cherché dans le liquide diffusé, formant auréole autour du précipité, on parvient à reconnaître la plupart des corps, à seule condition d'utiliser des réactifs colorés suffisamment sensibles, vu la faible concentration des solutions.

Toutefois, il est certaines réactions malcommodes ou impossibles à effectuer sur papier-filtre. Il a donc fallu élaborer une technique permettant de n'utiliser que de minimes quantités de solutions, en s'inspirant des modes de travail micro-chimique et toxicologique.

Malgré la simplicité de la méthode, ou peut-être à cause d'elle, il faut une certaine habitude pour exécuter correctement les réactions. Son utilisation exige une technique précise, et un peu d'habileté expérimentale de la part de l'opérateur. Aussi est-il préférable de ne l'utiliser pour l'analyse qu'après avoir fait séparément les diverses réactions qu'elle comporte.

Technique de la méthode.

La plupart des réactions se fait sur papier-filtre. On humecte celui-ci avec une trace du réactif, et on laisse tomber sur la tache obtenue une goutte de la solution à examiner, ou vice-versa. Il est recommandé de faire toujours une tache de référence avec le réactif pur. Pour aciduler ou alcaliniser, on « touche » avec une solution diluée de soude caustique ou d'acide (sauf indication spéciale) et on contrôle sur un coin de la tache avec l'indicateur « Liletol ».

Parfois (surtout quand on travaille avec des acides concentrés), la réaction doit se faire dans un verre de montre. Il ne faut alors travailler qu'avec quelques gouttes de solution.

Lorsqu'on doit obtenir des précipités blancs ou clairs, et que les liqueurs utilisées ne sont pas corrosives, on emploie du papier-filtre noir.

On peut remplacer celui-ci par un porte-objet, dont la face inférieure a été couverte avec du vernis au bitume. Ce mode de travail devient indispensable, quand on utilise des réactifs attaquant le papier.

Voici une description succincte des diverses opérations nécessaires au cours de l'analyse :

Touche :

Tremper une baguette de verre dans une solution, égoutter, et humecter un papier-filtre avec celle-ci.

Filtration:

On se sert d'une pipette formée par un tube de verre, auquel est soudé un capillaire à parois épaisses (ouverture 0,75 mm) et surmonté d'une petite poire en caoutchouc (ou d'un tube de caoutchouc mince, fermé par une bille de verre). Pour filtrer, on introduit dans le capillaire une mèche de coton hydrophile d'environ 1 cm. de long, dépassant légèrement l'ouverture. On aspire le liquide à filtrer à travers ce coton, en tenant la pipette verticale. Puis on l'incline à 60°, et on enlève le coton. La liqueur doit être claire.

Ebullition, évaporation, etc.:

On se sert d'un brûleur à gaz « Teclu ». (En campagne, on peut faire un support en gros fil de cuivre, et chauffer avec une minuscule lampe à alcool.) On monte la cheminée du brûleur jusqu'au sommet du bec, on ferme l'accès d'air, et on règle la flamme éclairante au minimum, jusqu'à ce que la partie jaune de celle-ci ne soit presque plus visible (comme c'est l'usage pour la toxicologie). On place le verre de montre contenant le liquide sur la cheminée.

Dessiccation:

On tient le papier-filtre à 1 cm. au-dessus de la cheminée du brûleur « Teclu »; en agitant horizontalement.

Développement:

Tenir sur l'embouchure du flacon contenant le réactif volatil considéré (ammoniac, acide chlorhydrique fumant, brome, etc.) le papier-filtre humide.

Dissolution d'une coloration obtenue:

On sèche la tache. On la place sur un papier-filtre blanc, posé lui-même sur une plaque de verre. On humecte la couleur par une goutte de dissolvant (pipette ordinaire), et on appuie avec une baguette de verre sur la tache. On observe ensuite, si la couleur apparaît sur le papier-filtre inférieur.

Dégagement:

On utilise un creuset ou un tube à essai en verre « pyrex ». La substance sèche (ou un peu de la solution évaporée à sec) est placée dans le creuset, et traitée par les réactifs destinés à décomposer la combinaison considérée. Le papier-réactif, humecté d'eau distillée, est collé contre un porte-objet, que l'on place sur l'ouverture du creuset.

Réduction:

On réduit en plaçant quelques gouttes de la liqueur acide dans un verre de montre. On ajoute, à froid, un peu de poudre de magnésium (la liqueur doit rester acide au tournesol). On filtre avec la pipette capillaire.

Oxydation:

On oxyde dans un verre de montre, à l'ébullition, en milieu ammoniacal ou caustique, avec de l'eau de brome ou de l'eau oxygénée. On filtre avec la pipette capillaire.

Désagrégation:

On désagrège dans la cuillère de platine, au carbonate de sodium-bioxyde de sodium; et à l'acide fluorhydrique, sur le brûleur « Teclu ».

Matériel.

Flacons en verre blanc, contenance 25 cm³, bouchés à l'émeri avec tige (flacons pour réactifs toxicologiques), portant sur l'étiquette (couverte de collodion) le nom du réactif et l'indication de la réaction. (Exemple: Fuchsine réduite. — Br N^o 2.)

Flacons en verre brun, contenance 25 cm³, bouchés à l'émeri avec tige, comme ci-dessus.

Flacons en verre blanc, bouchés à l'émeri, d'une contenance de 50 cm³. Quelques flacons du même type, bouchons en caoutchouc.

Poudriers en verre brun, contenance 20 cm³, bouchons en caoutchouc.

Un flacon en ébonite, contenance 50 cm³.

Cinq verres de montre profonds, diamètre 4 à 5 cm.

Deux tubes à essai, en verre « pyrex ».

Un petit entonnoir, diamètre 3 cm.

Une éprouvette graduée de 20 cm³.

Cinq éprouvettes à pied de 25 cm. de haut.

Un flacon à jet de 250 cm³, pour l'eau distillée.

Un brûleur à gaz « Teclu ».

Cinq pipettes ordinaires d'une contenance d'environ 1 cm³.

Une pipette à filtrer (voir plus haut).

Cinq baguettes de verre, légèrement renflées à un des bouts.

Papier-filtre blanc *Schleicher & Schüll* N^o 604 K (très absorbant).

Papier-filtre noir *Schleicher & Schüll*.

Un porte-objet ordinaire.

Deux porte-objets, couverts sur une face de vernis au bitume.

Un creuset de plomb, diamètre 1,5 cm., hauteur 9 cm.

Une capsule en verre « pyrex ».

Deux creusets en verre « pyrex » hauts et étroits.

Une pince plate.

Une cuillère en platine montée sur tige de verre (contenance 0,5 cm³).

Coton hydrophile.

Un linge propre.

Il est recommandé d'avoir en outre un fil de platine et un petit spectroscope de poche, avec dispositif pour étude des spectres d'absorption (Leitz, Wetzlar), pour le contrôle des cations alcalino-terreux et alcalins, et de l'acide fluorhydrique.

Réactifs.

Nota: Les réactifs principaux sont mis en évidence. Ils sont seuls indispensables.

Flacons de 50 cm³.

Acide sulfurique concentré.
Acide nitrique concentré.
Acide chlorhydrique concentré.
Ammoniaque concentrée.
Soude caustique 30%. (Bouchon en caoutchouc.)
Acide acétique cristallisable.
Acide tartrique 20%.
Solution saturée à chaud de phosphate d'ammonium.
Sulfocyanure de potassium en solution saturée à chaud.
Iodure de potassium 20%. (Verre jaune.)
Eau de brome. (Verre jaune.)
Eau oxygénée 10%. (Verre jaune.)
Ferrocyanure de potassium 2-n.
Carbonate de sodium en solution saturée à chaud.
Acide fluorhydrique. (Flacon d'ébonite.)
 Acide chlorhydrique 2-n.
 Acide sulfurique 2-n.
 Acide nitrique 2-n.
 Ammoniaque 2-n.

Poudriers de 20 cm³.

Carbonate de sodium.
Bioxyde de sodium.
Poudre de magnésium.
Thiosulfate de sodium.
Sulfocyanure de potassium.
Rhodizionate de sodium.
Bichromate de potassium pulvérisé.
Pyrocatéchine resublimée.
Tétraoxyquinone.
Sulfate de diméthyl-paraphénylène-diamine.
Chlorure d'antimoine.
Carbonate de cadmium.
Chlorhydrate de diamino-2,4-oxy-6-pyrimidine.
Borax.
Chlorure stanneux.
Papier piero-sodique. (Verre bleu.)
Résorcine.
Hydroxyde de baryum.
 Lames de cuivre.
 Nitrate mercurique.

Flacons de 25 cm³.

Chlorure stanneux 20%.
Chromate de potassium en solution saturée à chaud.
Acide chromotrope.
Dithiocarbamate d'ammonium.
Cyanure de potassium en solution concentrée à chaud.
Diphénylthiocarbazone.
Benzidine acétique.
Aniline incolore.

Purpurate de zinc.
Réactif au tétra-cétylammonium, $(C_{16}H_{33})_4NOH$
Réactif iodo-cinchonique.
Benzoinoxime.
Teinture de gaïac.
Pyramidon en solution concentrée.
Réactif diphenylcarbazine-sulfocyanure.
Nitrate d'argent 20%.
Chlorure ferrique 30%.
Solution de métavanadate réduite.
Solution sulfurique de sulfate de strychnine.
Réactif au chlorure d'or.
Réactif cacothélique.
Orcine alcoolique.
Rouge au chrome Acidol.
Acide phosphorique sirupeux.
Sel disodique de l'acide 1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique.
Acétate de plomb 2-n.
Diméthylglyoxime alcoolique.
Oxalène-diuramidoxime.
 β -Nitroso- α -naphtol acétique.
Nitroso- β -naphtol-3,6-disulfonate sodique.
Réactif sulfocyanure-antipyrine.
Alizarine alcoolique.
Réactif au phénol ammoniacal.
Acide déhydrothio-para-toluidine-sulfonique.
Réactif aux nitrite. (Na).
Réactif à l'uranylacétate de zinc.
Réactif thiosulfate bismuthico-sodique.
Acide lokaonique en solution alcaline.
Chlorure de palladium.
Réactif nitrate de cadmium-aniline.
Solution Bleu solide R crist. à 3%.
Chlorure de baryum 2-n.
Réactif sulfaniline-naphtylamine.
 β -Naphtol alcoolique.
Fornitral.
Molybdate d'ammonium en solution concentrée.
Réactif sulfomolybdique.
Teinture de Curcuma.
Pyridine.
Teinture de bois de campêche.
Réactif à l'hydrocérulignone.
Eau d'aniline phéniquée.
Nitrate de cobalt en solution concentrée.
Fuchsine réduite.
Teinture de Pernambouc.
Solution alcool-acétique de tétraméthyl-p-diamido-p-diphénylméthane.
Diphenylcarbazine alcoolique.
Teinture de noix de galle.
Acide 1,2-diamino-anthraquinone-3-sulfonique (alcalin).
Thiosinamine.
8-Oxyquinoline.
2,4-Dinitrorésorcine alcoolique.
Jaune acide d'alizarine G alcoolique.

Tétraline.
 α -Benzildioxime.
 Réactif à l'acide aurine-tricarboxylique.
 Chinalizarine alcoolique.
 Acide 1,2,5-sulfosalicylique.
 Nitrate de thallium.
 Nitroprussiate de sodium.
 Réactif iodo-chlorure de zinc.
 Dimonoxyphénanthrylamine.
 1,5-Dihydro-oxyanthraquinone.
 Acétate d'urane.
 Réactif molybdate de potassium-nitrique.
 Sulfate de cuivre 20%.
 Réactif de Nessler.
 Réactif urotropine-acétate.
 Réactif fluorescéine acétique.
 Réactif méthémoglobine.

Indicateurs.

Papier de tournesol bleu et rouge.
 Indicateur Liletto.

L'indicateur est un extrait alcoolique à froid des pétales fraîches de giroflée mauve. Ses caractéristiques sont les suivantes :

	P _H
Rouge net au-dessous de	2,4
Rose „	2,45
Violet mauve „	3,05
Violet terne „	3,45
Vert très pâle „	3,72
Vert net „	3,88
Vert vif „	4,06
Vert jaune „	11,64
Jaune net „	12,30
Jaune paille. „	12,50

Marche d'analyse.

Solutions pour l'analyse des cations.

A. — On traite la substance à analyser par l'eau régale dans une capsule en verre « pyrex ». On évapore à sec, et reprend par 2 à 3 cm³ d'acide chlorhydrique 3-n. On décante sur un filtre. Le résidu sera désagrégé.

B. — On traite la substance à analyser dans une capsule par de l'acide nitrique dilué bouillant. On décante sur un filtre.

C. — Le résidu de A est partagé en deux portions. On désagrège par l'acide fluorhydrique, et par un mélange 3:1 de carbonate de sodium sec et de bioxyde de sodium.

Solution pour l'analyse des anions.

D. — On triture la substance à analyser avec une solution normale de carbonate de sodium. On décante sur un filtre. Le résidu est porté à l'ébullition, pendant cinq minutes, avec du carbonate de sodium

3-n. On laisse refroidir et on décante sur un filtre. On mélange les deux solutions carbonatées.

Ces diverses solutions sont placées dans quatre éprouvettes à pied. La cinquième éprouvette contiendra de l'eau distillée pour rincer les baguettes de verre.

Sur la solution A, on fait une analyse complète des cations. Dans la solution B, on ne recherchera que les cations formant des chlorures insolubles, soit Pb^{++} , Hg_2^{++} , Ag^+ . Dans la solution C, on ne recherchera que les cations pouvant former des combinaisons insolubles dans l'eau régale, et les anions correspondants (« substances à désagréger » telles que: silicates, cyanures insolubles, aluminates insolubles, fluorures insolubles, sulfates insolubles, etc.). Dans la solution D, on recherchera les anions. Sur la substance primitive, on effectuera un examen spectroscopique, et on recherchera certains anions et l'ammonium.

Nota: Les réactions mises en évidence sont seules typiques. Les autres réactions peuvent servir de contrôle.

SOLUTION B.

Argent.

a) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, puis avec une solution d'acide chromotrope. Une tache noire indique l'argent (Ag^+ N° 4)¹.

b) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Développer sur l'ammoniaque concentrée. Toucher avec une solution concentrée de chromate de potassium, puis avec l'acide acétique concentré. Une tache rouge indique l'argent (Ag^+ N° 1).

c) Porter une goutte de la solution sur un papier-filtre imbibé du dithiocarbamate d'ammonium. Toucher avec une goutte d'acide acétique. Une tache noire indique l'argent (Ag^+ N° 3).

Plomb.

a) Porter sur papier-filtre une goutte d'acide sulfurique dilué, puis une trace de solution concentrée de cyanure de potassium. Toucher avec la solution à analyser, puis traiter le centre de la tache avec une solution 2% de diphénylthiocarbazon dans le sulfure de carbone. Une tache rouge fraise, disparaissant par traitement au nitrate de cobalt, indique le plomb (Pb^{++} N° 4)².

b) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Développer sur l'ammoniaque. Toucher avec une solution 3% d'eau oxygénée. Attendre quelques secondes. Toucher avec une solution acétique de benzidine. Une tache bleue indique le plomb (Pb^{++} N° 3). Le manganèse et le bismuth peuvent également réagir.

c) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec une solution diluée d'acide sulfurique, et développer sur l'ammoniaque. Traiter le centre de la tache avec de l'eau oxygénée 3%, sécher, et toucher le pourtour de la tache avec une solution alcool-acétique de tétraméthyl-p-diamido-p-diphénylméthane. Une coloration bleue intense indique le plomb (Pb^{++} N° 2).

¹) Comparer les réactions des cations dans la première partie de ce mémoire, *Helv.* **12**, 714 et suiv. (1929). ²) *Loc. cit.* p. 715.

d) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec l'iodure de potassium, puis avec le chlorure stanneux. Une tache rouge orangé, soluble dans le sulfocyanure de potassium, indique le plomb (Pb^{..} N° 5). Une tache orange, insoluble dans le sulfocyanure, est due à la présence de bismuth.

Mercure (Hg₂^{..}).

a) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Diluer avec une goutte d'eau (pipette). Toucher avec une solution alcoolique 1% de diphénylcarbazine. Faire une tache de référence. Développer sur l'ammoniaque. Une tache bleue pensée indique le mercure. (Hg^{..} N° 1)¹). Dissoudre la tache dans le benzène. Si la coloration est soluble, le mercure est à l'état monovalent.

b) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre humecté de teinture de noix de galle. Une tache orange indique le mercure (Hg^{..} N° 2).

c) Porter sur papier-filtre une goutte de chlorure stanneux. Toucher avec une goutte de la solution, puis avec de l'aniline. Une tache noire indique le mercure (Hg^{..} N° 3). L'argent est également réduit.

d) Mettre une goutte de la solution sur une lame de cuivre polie. Toucher avec un fil d'argent. Un dépôt brillant sur le cuivre indique le mercure (Hg^{..} N° 6).

SOLUTION A.

Mercure (Hg^{..}).

Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. (Le papier noir est préférable). Toucher avec une solution de purpurate de zinc. Une tache couleur « fleur de pêcher » indique le mercure (Hg^{..} N° 4)¹).

Bismuth.

a) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec le réactif au tétra-cétylammonium. Une tache rouge tyrien indique le bismuth (Bi^{...} N° 6)²).

b) Porter une goutte de réactif iodo-cinchonique frais sur papier-filtre. Toucher avec de l'eau distillée, puis avec la solution à analyser. Une tache orange indique le bismuth (Bi^{...} N° 1). En présence des cations Hg^{..}, Pb^{..}, Cu^{..}, on obtient une série d'anneaux colorés (séparation capillaire). On a, en allant de l'extérieur à l'intérieur: cuivre — anneau brun foncé, plomb — anneau jaune canari, bismuth — anneau orange vif, mercure — tache jaune pâle.

Cuivre.

a) Mettre une goutte de la solution sur un porte-objet verni. Toucher avec une goutte d'acide tartrique. Puis, ajouter un peu de solution alcoolique de benzoïnoxime. Un précipité vert pâle indique le cuivre (Cu^{..} N° 10)³).

b) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec une solution alcaline 1% d'acide 1,2-diamino-anthraquinone-3-sulfonique. Une tache bleue foncée indique le cuivre (Cu^{..} N° 7).

c) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec une goutte de teinture de gaïac, puis avec la solution concentrée de cyanure de potassium. Une tache bleue indique le cuivre (Cu^{..} N° 6).

¹) Loc. cit. p. 716.

²) Loc. cit. p. 717.

³) Loc. cit. p. 718.

d) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec la solution acétique de benzidine, puis avec la solution saturée de cyanure de potassium. Une tache bleue indique le cuivre (Cu^{..} N° 5).

e) Porter sur un papier-filtre imbibé d'une solution de pyramidon une goutte de sulfocyanure de potassium 20%, puis toucher avec la liqueur à analyser. Une tache noire indique le cuivre (Cu^{..} N° 11).

Cadmium.

a) Porter sur papier-filtre une goutte du réactif diphénylcarbazine-sulfocyanure. Faire une tache de référence. Toucher avec la solution à analyser, et développer sur l'ammoniaque. Une tache violette, facile à distinguer de la tache de référence rouge carmin, indique le cadmium (Cd^{..} N° 5)¹⁾.

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Toucher avec la solution concentrée de soude caustique, puis avec la solution 5% de thiosinamine. Chauffer légèrement la tache. Une coloration jaune indique le cadmium (Cd^{..} N° 1).

c) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution concentrée de cyanure de potassium, puis une goutte de nitrate de cobalt. Toucher avec la liqueur à analyser, puis avec la solution de diphénylthiocarbazon. Une coloration rouge fraise indique le cadmium (Cd^{..} N° 6).

Arsenic.

Mettre deux à trois gouttes de la solution dans un verre de montre. Alcaliniser nettement par la soude caustique, porter à l'ébullition, et ajouter deux gouttes d'eau oxygénée. Agiter. Filtrer (capillaire). Laisser tomber la liqueur sur un papier-filtre (deux gouttes). En conserver une goutte pour la réaction c).

a) Toucher la tache humide avec de l'acide acétique, puis avec une goutte de nitrate d'argent. Une coloration rouge brique indique l'arsenic (As^{...} N° 1)¹⁾.

b) Développer la tache humide sur de l'acide chlorhydrique concentré. Toucher avec la solution alcoolique de 8-oxyquinoline, puis avec le chlorure ferrique. Une tache bleue verte foncée indique l'arsenic (As^{...} N° 2).

c) Porter sur papier-filtre une goutte de solution de métavanadate réduite. Toucher avec la solution à analyser (qui se trouve dans la pipette capillaire de filtration), puis avec une solution sulfurique 1 : 5 de sulfate de strychnine. Une coloration rouge indique l'arsenic (As^{...} N° 3).

Antimoine.

a) Mettre deux gouttes de la solution dans un verre de montre. Chauffer à l'ébullition. Ajouter quelques cristaux de thiosulfate de sodium. Un épais précipité rouge vermillon, formant enduit sur les cristaux, indique l'antimoine. (Sb^{...} N° 1)¹⁾.

b) Mettre deux à trois gouttes de la solution dans un verre de montre. Réduire à chaud par la poudre de magnésium. Filtrer (capillaire). Laisser tomber une goutte sur un porte-objet verni, et deux gouttes sur papier-filtre (pour les réactions de l'étain).

¹⁾ Loc. cit. p. 719.

Alcaliniser faiblement par la soude caustique la liqueur placée sur le porte-objet verni. Aciduler par l'acide tartrique, et toucher avec une solution concentrée de pyrocatechine resublimée. Un précipité blanc indique l'antimoine (Sb^{\cdots} N° 4).

Étain.

a) Porter sur la tache humide (voir Antimoine b) une goutte de réactif au chlorure d'or. Une coloration brune noire indique l'étain (Sn^{\cdots} N° 3)¹⁾.

b) Porter sur la tache humide une goutte de réactif cacothélique. Sécher. Une coloration orange indique l'étain (Sn^{\cdots} N° 1).

Fer.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution d'acide chromotrope, puis toucher avec la solution à analyser. Une tache verte intense, disparaissant par traitement au chlorure d'étain, indique le fer (Fe^{\cdots} N° 8)²⁾.

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Toucher avec une solution alcoolique 20% de 2,4-dinitrorésorcine. Une coloration vert pâle indique le fer (Fe^{\cdots} N° 6).

c) Porter sur papier-filtre une goutte de ferrocyanure de potassium 2-n. Toucher avec la liqueur à analyser. Une tache bleue, plus ou moins foncée suivant la concentration en ion Fe^{\cdots} , indique le fer (Fe^{\cdots} N° 1).

d) Porter sur papier-filtre une goutte de solution d'acide 1,2,5-sulfosalicylique. Toucher avec la liqueur à analyser. Une coloration violette indique le fer (Fe^{\cdots} N° 9).

Chrome.

Mettre deux à trois gouttes de la liqueur dans un verre de montre. Alcaliniser nettement par la soude caustique et porter à l'ébullition. Ajouter quelques gouttes d'eau oxygénée ou un peu de peroxyde de sodium. Agiter. Filtrer. Laisser tomber trois gouttes de la solution sur papier-filtre (on peut utiliser la liqueur oxydée pour les réactions d'arsenic). Aciduler nettement la liqueur en traitant les taches par l'acide chlorhydrique concentré.

a) Porter sur la tache humide une goutte de la solution alcoolique d'orcine. Une coloration brune indique le chrome (Cr^{\cdots} N° 4)²⁾. On peut également utiliser l' α -naphtylamine. Une tache violette indique le chrome.

b) Porter sur la tache une solution de Rouge au chrome Acidol. Sécher. Une tache rouge indique le chrome (Cr^{\cdots} N° 7).

c) Développer la tache sur l'ammoniaque, y porter une goutte d'acide phosphorique, et toucher avec une solution du 1,8-dioxynaphthaline-3,6-disulfonate sodique³⁾. Une coloration brique indique le chrome (Cr^{\cdots} N° 6).

¹⁾ Loc. cit. p. 720.

²⁾ Loc. cit. p. 721.

³⁾ Erratum. *Helv.* **12**, 722: Lire: 6. Le sel disodique au lieu de dinitrique de l'acide 1,8-dioxynaphthaline-3,6-disulfonique.

Deux autres gouttes de la liqueur oxydée sont portées sur papier-filtre noir, et acidulées par l'acide acétique.

d) Porter sur la tache une goutte de solution alcoolique saturée de Jaune alizarine acide G (Säurealizarin gelb G). Sécher. Une tache orange indique le chrome (Cr^{...} N° 2).

e) Toucher la tache avec de l'acétate de plomb 2-n. Une tache jaune indique le chrome.

Manganèse.

a) Mettre une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec la solution concentrée de soude caustique. Attendre un instant. Porter au centre de la tache une goutte de l'acide tartrique, puis toucher avec la solution acétique de benzidine. Une coloration bleue foncée indique le manganèse (Mn^{...} N° 4)¹).

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution, puis une goutte de tétraline. Sécher. Une tache rose indique le manganèse (Mn^{...} N° 5).

Nickel.

a) Porter une goutte de la solution concentrée de phosphate d'ammonium sur papier-filtre. Toucher avec la solution à analyser, attendre un instant et encercler avec une solution alcoolique 2% de diméthylglyoxime. Développer sur l'ammoniaque. Une tache rouge indique le nickel (Ni^{...} N° 1)¹).

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution saturée d'oxalène-diuramidoxime. Toucher avec la solution à analyser. Une coloration orange indique le nickel (Ni^{...} N° 4).

c) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Toucher avec la solution de α -benzildioxime. Une tache rouge indique le nickel (Ni^{...} N° 5).

Cobalt.

a) Humecter un papier-filtre avec une solution acétique saturée de β -nitroso- α -naphtol. Sécher. Porter sur la tache une solution concentrée de phosphate d'ammonium. Toucher au centre avec une goutte de la solution à analyser. Attendre un instant. Une auréole rose indique le cobalt (Co^{...} N° 1 et 2)²).

b) Mettre deux gouttes de la solution dans un verre de montre. Ajouter une goutte d'acide nitrique concentré, et un cristal d'acétate de sodium. Porter à l'ébullition, et toucher avec une solution du nitroso- β -naphtol-3,6-disulfonate sodique. Une coloration rouge intense indique le cobalt (Co^{...} N° 3).

c) Mettre sur papier-filtre un cristal de sulfocyanure de potassium. Humecter celui-ci avec la solution. Décolorer la tache en développant sur l'ammoniaque. Sécher jusqu'à début de carbonisation. Une coloration bleue verte indique le cobalt (Co^{...} N° 8). Cette réaction est spécifique, mais moins sensible que les précédentes.

Zinc.

Mettre une goutte de la solution sur un verre de montre. Ajouter deux gouttes de la solution concentrée de soude caustique. Porter à

¹) Loc. cit. p. 722.

²) Loc. cit. p. 723.

l'ébullition. Filtrer. Laisser tomber deux gouttes sur un porte-objet verni. Aciduler par l'acide acétique jusqu'à virage du papier de tournesol bleu.

a) Ajouter à la goutte un peu de réactif sulfocyanure-antipyrine. Un précipité blanc indique le zinc ($Zn^{..}$ N° 5)¹⁾.

b) Ajouter à la goutte un peu de réactif sulfocyanure-pyramidon. Un précipité blanc indique le zinc ($Zn^{..}$ N° 6).

Aluminium.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de ferrocyanure de potassium 2-n. Sécher. Toucher avec la solution à analyser, puis avec une solution diluée d'ammoniaque. Traiter par une grande goutte de solution alcoolique d'alizarine. Développer sur l'ammoniaque concentrée. Sécher. Une auréole rose, se renforçant par répétition de l'opération, indique l'aluminium ($Al^{...}$ N° 1)²⁾. Cette réaction peut se faire sur le papier ayant servi à la recherche du fer par le ferrocyanure.

b) Porter sur papier-filtre une goutte de ferrocyanure de potassium 2-n. Sécher. Toucher avec la solution à analyser, puis avec une solution concentrée de phosphate d'ammonium. Développer sur l'ammoniaque, toucher avec le réactif à l'acide aurintricarboxylique, puis traiter à l'acide acétique. Une tache rouge indique l'aluminium ($Al^{...}$ N° 3).

N. B. On peut utiliser la liqueur servant à la recherche du zinc. Dans ce cas, il est inutile d'employer un papier au ferrocyanure. Toutefois, les réactions sont souvent moins nettes.

Baryum.

Mettre quelques gouttes de la solution dans un verre de montre. Alcaliniser par l'ammoniaque, et porter à l'ébullition. Filtrer. Porter deux gouttes sur papier-filtre, et une goutte sur un porte-objet ordinaire ($Ca^{..}$). Garder quelques gouttes pour la recherche du strontium et du magnésium.

a) Toucher la tache humide avec une solution fraîchement préparée de rhodizonate de sodium dans l'alcool 50%, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué. Une tache rouge indique le baryum ($Ba^{..}$ N° 1)³⁾.

b) Toucher la tache humide avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution saturée fraîche de tétraoxyquinone. Une coloration rouge foncé indique le baryum ($Ba^{..}$ N° 3).

Strontium.

Porter sur papier-filtre une goutte de chromate de potassium. Sécher. Toucher avec la solution, puis avec de l'acide acétique. Encercler avec le rhodizonate de sodium et développer sur l'ammoniaque. Une auréole rose indique le strontium ($Sr^{..}$ N° 1)⁴⁾.

Calcium.

Aciduler nettement par l'acide chlorhydrique la goutte placée sur le porte-objet. Evaporer à sec. Toucher le résidu avec le réactif phénol-

¹⁾ Loc. cit. p. 724.

³⁾ Loc. cit. p. 725.

²⁾ Loc. cit. p. 725.

⁴⁾ Loc. cit. p. 728.

ammoniacal. Une coloration bleue verte indique le calcium ($\text{Ca}^{\cdot\cdot}$ N° 2). On peut aussi faire une réaction avec la thiodiphénylcarbazine ($\text{Ca}^{\cdot\cdot}$ N° 3)¹⁾.

Magnésium.

a) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre. Traiter avec la soude caustique, puis avec de l'acide tartrique. Toucher avec une solution alcoolique concentrée de chinalzarine. Faire une tache de référence. Sécher. Traiter à l'acide chlorhydrique dilué. Une tache bleue indique le magnésium ($\text{Mg}^{\cdot\cdot}$ N° 2).

b) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre, puis traiter par la soude caustique. Sécher. Toucher avec une solution 10% d'acide déhydrothio-p-toluidine-sulfonique²⁾. Faire une tache de référence. Une coloration rouge orangé indique le magnésium ($\text{Mg}^{\cdot\cdot}$ N° 3)³⁾.

Sodium.

Porter trois gouttes de la solution sur un verre de montre. Ajouter deux gouttes d'ammoniaque, et deux gouttes de carbonate d'ammonium. Filtrer. Utiliser la liqueur pour la recherche des alcalis.

a) Mettre sur papier-filtre noir une goutte du réactif aux nitrites. Toucher avec la solution à analyser. Une tache jaune indique le sodium (Na^{\cdot} N° 2)⁴⁾.

b) Mettre sur un porte-objet verni une goutte de la solution. Ajouter deux gouttes de réactif à l'uranyl-acétate de zinc. Agiter. Un précipité jaune pâle indique le sodium (Na^{\cdot} N° 3).

Potassium.

a) Porter sur papier-filtre noir une goutte de la solution. Toucher avec le réactif thiosulfate bismuthico-sodique fraîchement préparé. Une tache jaune indique le potassium (K^{\cdot} N° 2)³⁾.

b) Mettre sur un porte-objet ordinaire une goutte de solution d'acide lokaonique. Faire une tache de référence. Toucher avec la solution. Un précipité bleu indique le potassium (K^{\cdot} N° 3).

SOLUTION C.

On recherchera, sur la solution C acidulée par l'acide chlorhydrique et oxydée à l'ébullition par quelques gouttes d'acide nitrique concentré, les mêmes cations que sur la solution A, notamment $\text{As}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$, $\text{Al}^{\cdot\cdot}$, $\text{Zn}^{\cdot\cdot}$, $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}$, $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$, $\text{Mg}^{\cdot\cdot}$, $\text{Sn}^{\cdot\cdot}$, Ag^{\cdot} . En outre, le produit de la désagrégation par l'acide fluorhydrique sera examiné en vue de la recherche des alcalis.

Les anions silicique, sulfurique, cyanogènes, borique, fluor, chlore, brome, iode seront cherchés sur une solution aqueuse du produit de la désagrégation alcaline.

¹⁾ Loc. cit. p. 728.

²⁾ Erratum. Helv. 12, 729: Lire: 3. L'acide déhydrothio-p-toluidine-sulfonique, au lieu de dihydrothio-p-toluidine-sulfonique.

³⁾ Loc. cit. p. 729.

⁴⁾ Loc. cit. p. 730.

SOLUTION D.

Additionner la solution à froid d'acide acétique jusqu'à cessation du dégagement d'anhydride carbonique.

Iode.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de solution à 1% de chlorure de palladium. Toucher avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec la liqueur à analyser. Une tache brune indique l'iode (I' N° 2)¹⁾.

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Développer sur l'acide chlorhydrique fumant. Toucher avec une solution de nitrate de thallium. Une coloration jaune indique l'iode (I' N° 3).

Sulphydrique.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de nitroprussiate de sodium 20%. Toucher avec la solution. Une coloration violette indique l'anion sulphydrique (H₂S N° 2)¹⁾.

b) Mettre dans un verre de montre deux gouttes de la solution. Toucher avec une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter une goutte de chlorure ferrique et un cristal de sulfate de diméthyl-paraphénylène-diamine. Une coloration bleue, se développant autour du sel, indique l'anion sulphydrique (H₂S N° 3).

Thiosulfurique.

a) Mettre dans un verre de montre deux gouttes de la solution. Aciduler par l'acide chlorhydrique. Porter à l'ébullition et y jeter quelques cristaux de chlorure d'antimoine. Un enduit vermillon, couvrant le sel, indique l'anion thiosulfate (S₂O₃' N° 1)²⁾.

b) Voir Cyanogènes.

Sulfureux.

a) Mettre sur un porte-objet verni une goutte de la solution. Aciduler nettement par l'acide acétique. Toucher avec le réactif nitrate de cadmium-aniline. Un précipité blanc indique l'anion sulfureux (SO₃' N° 1)²⁾.

b) Porter sur papier-filtre une goutte de solution 3% de Bleu solide R crist. Sécher. Placer au centre de la tache un peu de carbonate de cadmium en poudre. Laisser tomber sur le sel une goutte de la solution à analyser, et développer sur l'acide chlorhydrique fumant. La décoloration de la tache, passant du bleu au jaune, indique l'anion sulfureux (SO₃' N° 3).

Sulfurique.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de solution fraîche de rhodizone de sodium. Traiter au chlorure de baryum, puis à l'acide chlorhydrique dilué. Toucher la tache rouge avec la solution à analyser. Une décoloration de la tache indique l'anion sulfurique (SO₄' N° 1)²⁾.

¹⁾ Loc. cit. p. 735.

²⁾ Loc. cit. p. 736.

b) Porter sur papier-filtre noir une goutte de la solution de nitrate mercurique. Toucher avec la solution à analyser. Une coloration jaune indique l'anion sulfurique (SO_4 N° 2).

Nitreux.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de réactif sulfanilique-naphtylamine. Traiter à l'acide sulfurique dilué, puis toucher avec la solution. Une coloration rouge brun indique l'anion nitreux (NO_2 N° 4)¹⁾. Cette réaction peut également se faire comme suit: Porter sur un papier-filtre une goutte de solution alcool-acétique d'acide sulfanilique. Toucher avec de l'acide sulfurique dilué, puis avec la solution à analyser. Traiter la tache avec une solution alcoolique d' α -naphtylamine. Une tache brune indique l'anion nitreux.

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution de benzidine. Toucher avec la solution à analyser, puis avec une solution aqueuse de β -naphtol. Développer sur l'ammoniaque. Une coloration violette indique l'anion nitreux (NO_2 N° 6).

c) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Toucher avec de l'acide sulfurique dilué, puis avec le réactif iodo-chlorure de zinc. Une coloration bleue indique l'anion nitreux (NO_2 N° 3).

d) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Toucher avec une solution fraîchement préparée de chlorhydrate de diamino-2,4-oxy-6-pyrimidine. Une coloration rouge groseille indique l'anion nitreux (NO_2 N° 5).

Nitrique.

a) Mettre sur un porte-objet verni une goutte de la solution. Aciduler nettement par l'acide acétique, et toucher avec une solution 5% de fornital. Un précipité indique l'anion nitrique (NO_3 N° 4)²⁾.

b) Mettre sur un verre de montre une goutte de la solution. Ajouter une goutte de la solution sulfurique de di-monoxy-phénanthrylamine. Un virage de la liqueur du bleu au rouge bordeaux indique l'anion nitrique (NO_3 N° 5).

c) Mettre sur un verre de montre une goutte de la solution. Ajouter une goutte de la solution sulfurique de 1,5-dihydro-oxyanthraquinone. Une coloration violette indique l'anion nitrique (NO_3 N° 7).

Phosphorique.

a) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Toucher avec le molybdate d'ammonium. Sécher. Traiter avec la benzidine acétique, et toucher avec l'ammoniaque concentrée. Une coloration bleue indique l'anion phosphorique (PO_4 N° 3)²⁾.

b) Porter une goutte de la solution sur papier-filtre, imbibé de borate de sodium 20%. Toucher avec le réactif sulfomolybdique (molybdate d'ammonium 10% en solution sulfurique), puis avec le chlorure stanneux 20%. Une tache bleue indique les anions phosphorique et arsénique. Dissoudre la tache dans de l'éther. Une tache soluble indique l'anion phosphorique (PO_4 N° 1).

c) Porter sur papier-filtre une goutte de ferrocyanure de potassium. Sécher. Toucher avec la solution à analyser. Encercler la tache avec de l'acétate d'urane 5%. Une auréole vert sale indique l'anion phosphorique (PO_4 N° 2).

¹⁾ Loc. cit. p. 737.

²⁾ Loc. cit. p. 738.

Borique.

Traiter un papier-filtre imbibé de teinture de curcuma par une goutte de la solution à analyser, puis par l'acide acétique concentré. Sécher. Une tache rouge, devenant bleu noir par touche au carbonate de sodium, indique l'anion borique ($\text{BO}_3''' \text{N}^0 1$)¹).

Silicique.

a) Mettre dans un verre de montre trois gouttes de molybdate d'ammonium, puis une goutte de la solution à analyser. Ajouter une goutte de stannite alcalin. Un précipité bleu indique l'anion silicique ($\text{SiO}_3'' \text{N}^0 1$)¹).

b) Porter sur papier-filtre une goutte de la solution. Toucher avec le réactif molybdate de potassium nitrique. Une tache verte indique l'anion silicique ($\text{SiO}_3'' \text{N}^0 4$).

Cyanhydrique.

a) Traiter un papier micro-sodique par la solution. Chauffer légèrement la tache. Une coloration rouge indique l'anion cyanhydrique ($\text{CN}' \text{N}^0 1$)¹).

b) Porter sur papier-filtre une goutte de réactif gaïacol-sulfate de cuivre. Une coloration grenat, après traitement par la solution à analyser, indique l'anion cyanhydrique ($\text{CN}' \text{N}^0 2$).

c) Porter sur papier-filtre une solution aqueuse de pyramidon, additionnée de pyridine. Toucher avec la liqueur à analyser. Une coloration bleue indique l'anion cyanhydrique.

Ferrocyanhydrique, sulfocyanhydrique (thiosulfate).

Porter sur papier-filtre une grande goutte de chlorure ferrique. Sécher presque complètement. Toucher avec l'acide chlorhydrique, puis avec la liqueur à analyser. Attendre un instant. On observe des anneaux concentriques, diversement colorés (séparation capillaire). On a, en allant de l'intérieur à l'extérieur:

anion ferrocyanhydrique — tache bleue (anion ferricyanhydrique — cercle verdâtre), anion thiosulfurique — cercle blanc, anion sulfocyanhydrique — cercle rouge (Cyanogènes $\text{N}^0 1$)²).

Ferricyanhydrique.

Porter sur papier-filtre une goutte du réactif sulfate ferreux-chlorhydrate d'hydroxylamine fraîchement dissous. Toucher avec de l'acide sulfurique dilué, puis avec la liqueur à analyser. Une tache bleue de Turnbull indique l'anion ferricyanhydrique (Cyanogènes $\text{N}^0 3$).

Oxalique, tartrique.

Mettre au fond d'un tube à essai en «pyrex» quelques gouttes de la solution. Aciduler par l'acide sulfurique dilué, et y jeter une pincée de poudre de magnésium. Après dissolution complète du métal, dissoudre environ 0,1 gr. de résorcine dans la liqueur. Refroidir. Faire couler avec précaution, le long de la paroi, 5 à 6 cm³ d'acide sulfurique concentré,

¹) Loc. cit. p. 739.

²) Loc. cit. p. 740.

de façon à ne pas mélanger les deux liquides. On observe, à la limite de séparation, un anneau bleu, indiquant l'anion oxalique. Si on chauffe avec précaution, l'acide sulfurique concentré se trouvant au fond de l'éprouvette, on obtient, en présence de l'anion tartrique, un anneau rouge (Oxalique, Tartrique N^o 1)¹⁾.

SUBSTANCE PRIMITIVE.

Ammonium.

La substance est traitée dans un creuset par la soude caustique. Chauffer.

a) Tremper une baguette de verre dans la teinture de campèche, et la tenir sur l'ouverture du creuset. Une coloration rouge du réactif indique l'ammonium (NH₄· N^o 2)²⁾.

b) Mettre une goutte du réactif de *Nessler* sur papier-filtre noir. Tenir sur l'ouverture du creuset. Un enduit fauve indique l'ammonium (NH₄· N^o 4).

Carbonique.

La substance est additionnée, dans un creuset, d'un cristal d'acide chromique, et traitée par l'acide acétique, à chaud. Tenir sur l'ouverture du creuset une baguette de verre, au bout de laquelle pend une goutte d'eau de baryte fraîchement préparée. Un trouble blanc indique l'anion carbonique.

Cyanhydrique.

La substance est traitée, dans un creuset, par l'acide acétique concentré, à chaud.

Placer sur l'ouverture du creuset un papier-filtre imbibé d'hydrocérulignone et d'acétate de cuivre acétique. Une tache pourpre indique l'anion cyanhydrique (CN' N^o 2)¹⁾.

Sulphydrique.

La substance est traitée comme ci-dessus.

Placer sur l'ouverture du creuset un papier-filtre imbibé d'une solution de chlorure d'antimoine. Une coloration orange indique l'anion sulfhydrique (H₂S N^o 1)³⁾.

Chlore.

La substance est mélangée dans un creuset avec du bichromate de potassium en poudre ou du permanganate de potassium. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Chauffer.

a) Suspendre au bout d'une baguette de verre une goutte de soude caustique, et la tenir dans l'ouverture du creuset. Attendre quelques instants. Laisser tomber la goutte dans un verre de montre contenant de l'eau d'aniline phéniquée. Porter à l'ébullition. Une coloration bleue indique le chlore (Cl' N^o 1)⁴⁾.

¹⁾ Loc. cit. p. 740.

³⁾ Loc. cit. p. 735.

²⁾ Loc. cit. p. 730.

⁴⁾ Loc. cit. p. 734.

b) Tenir au dessus de l'ouverture du creuset une baguette de verre trempée dans le réactif urotropine-acétate. Un trouble indique le chlore (Cl' N° 3).

c) Placer sur l'ouverture du creuset un papier au nitrate de cobalt. Le bleuissement du réactif indique le chlore (Cl' N° 5).

Brome.

La substance est traitée comme ci-dessus.

a) Placer sur l'ouverture du creuset un papier-filtre imbibé d'une goutte de fuchsine réduite 2%. Une coloration violette indique le brome (Br' N° 2)¹⁾.

b) Placer sur l'ouverture du creuset un papier-filtre humecté de fluorescéine acétique 2%. Attendre un instant. Sécher le papier. Une coloration rose indique le brome (Br' N° 1).

Acides inférieurs du soufre.

La substance est traitée comme ci-dessus.

Tenir au dessus de l'ouverture du creuset une baguette trempée dans la pâte de nitroprussiate de zinc. Une coloration rouge indique la présence de l'anhydride sulfureux (SO₃' N° 2)²⁾.

Fluor.

Mettre la substance dans le creuset de plomb. Humecter d'une goutte d'eau. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, boucher au coton et chauffer.

a) Placer sur l'ouverture du creuset un papier-filtre humecté d'une goutte de teinture de Pernambouc. Une coloration rouge indique le fluor (F' N° 1)³⁾.

b) On peut contrôler la présence de cet anion par le spectre d'absorption de la méthémoglobine modifié.

Nous donnons sur les tables suivantes une petite série de ces réactions à la touche; on se rendra compte de l'éclat des colorations et de la séparation des substances colorées par capillarité.

III. Tableau pour analyse rapide.

Substance primitive.

Ammonium. Dégager l'ammoniac par la soude. Faire une réaction sur papier-filtre avec la teinture de campêche (NH₄'-a-N° 2).

Carbonique. Dégager l'anhydride carbonique par l'acide acétique, en présence d'acide chromique. Faire une réaction à la goutte avec l'eau de baryte.

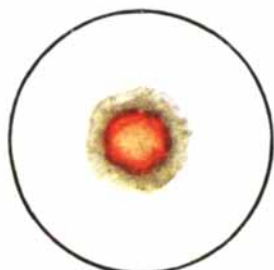
Chlore, Brome. Dégager le chlore et le brome par un oxydant (bichromate) et l'acide sulfurique concentré, à chaud. Faire la réaction à la goutte avec l'eau d'aniline phéniquée (Cl'-a-N° 1). Puis rechercher le brome par le papier à la fuchsine réduite (Br'-a-N° 2).

Fluor. Dégager l'acide fluorhydrique par l'acide sulfurique, en creuset de plomb. Faire la réaction avec le papier à la teinture de Pernambouc (F'-a-N° 1).

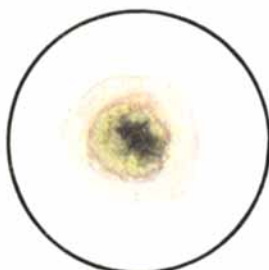
¹⁾ Loc. cit. p. 735.

³⁾ Loc. cit. p. 734.

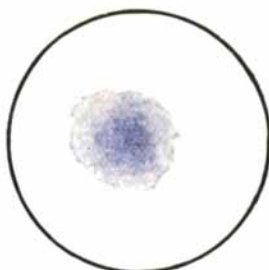
²⁾ Loc. cit. p. 736.



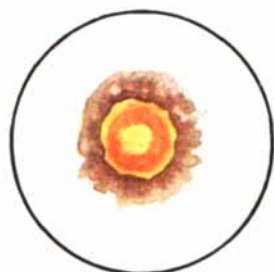
Ag⁺ au bichromate



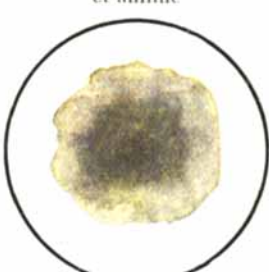
Hg²⁺ au chlorure stanneux
et aniline



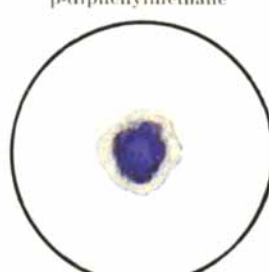
Pb²⁺ au tétraméthyl-p-diamido-
p-diphénylméthane



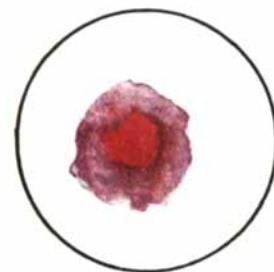
Bi³⁺ au réactif cinchonine



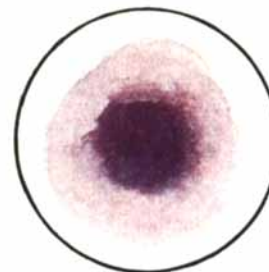
Cu²⁺ à la benzofoxime



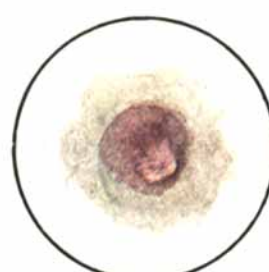
Cu²⁺ au Gañac



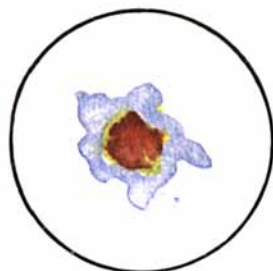
Cd²⁺ au réactif Feigl



Hg²⁺ à la diphénylcabazid



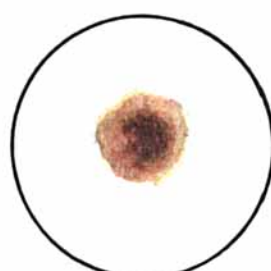
Cd²⁺ à l'alloxane



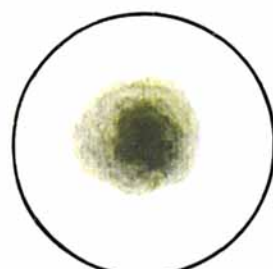
As à la mixture Mg et AgNO_3



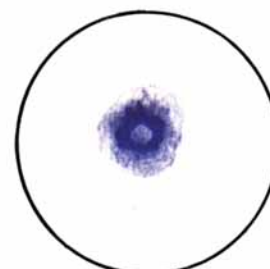
Sb^{+++} au thiosulfate



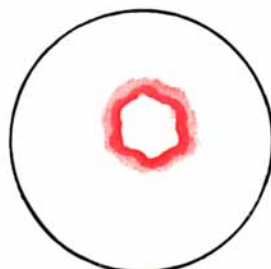
Sn au réactif chlorure d'or



Fe^{+++} à la 2,4-dinitrorésorcine



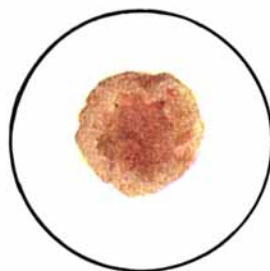
Fe^{+++} au ferrocyanure



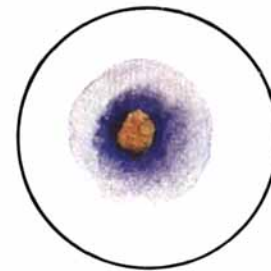
Ni^{++} à la diméthylglyoxime



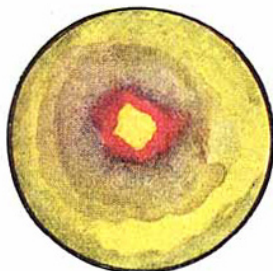
Co^{++} au α -nitroso- β -naphthol



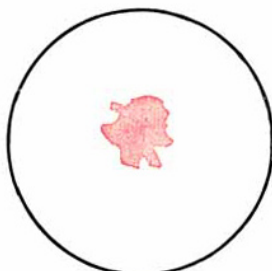
Cr^{+++} à l'orcine



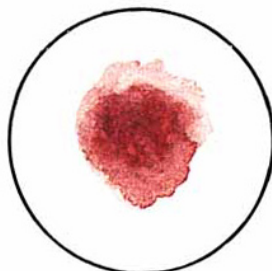
Mn^{++} à la benzidine



Be⁺⁺⁺ à l'alizarine



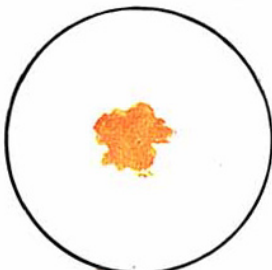
Ba⁺⁺ au rhodizone



Ba⁺⁺ au tétraoxyquinone



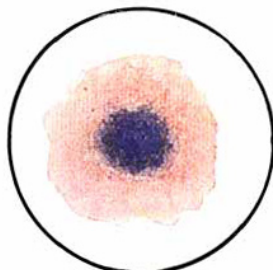
Sr⁺⁺ au rhodizone



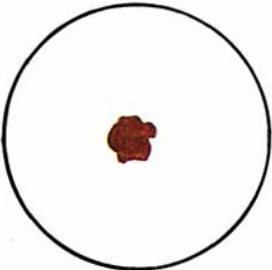
Mg⁺⁺ à l'acide déhydro-p-toluidine-sulfonique



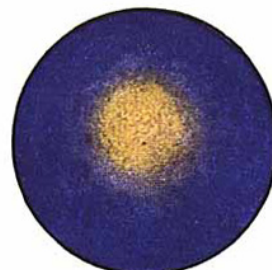
Mg⁺⁺ à la teinture d'aleanine



Br⁻ à la fuchsine



I⁻ au chlorure palladeux



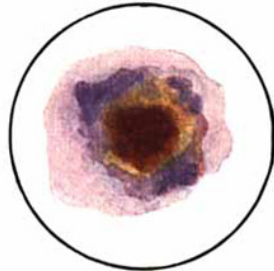
SO₄^{''} au bleu de Meldola



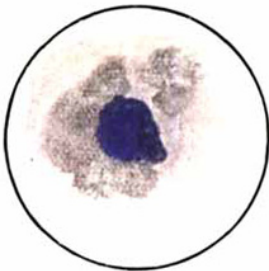
SO_4^{2-} au rhodizonate de Ba
alcalin



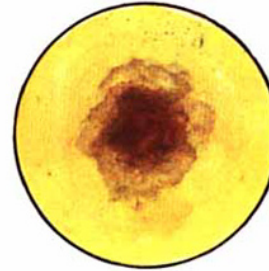
F^- au Pernambuco



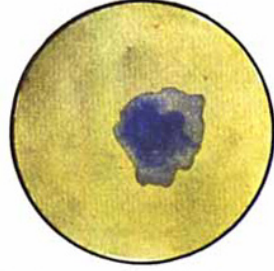
NO_2^- par copulation d'acide
sulfanilique à l' α -naphthylamine



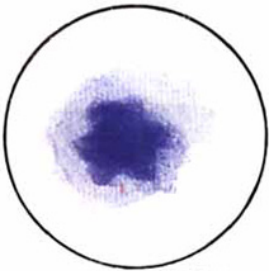
PO_4^{3-} au molybdate



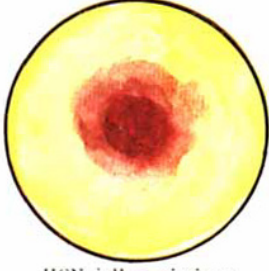
Bo_2^{3-} au Curcuma ac.



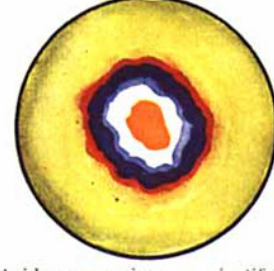
Ferrieyanure au sulfate ferreux



SH_2 au diméthyl-p-phénylène-diamine



HCN à l'ac. pierique



Acides cyanogènes au réactif G

Solution carbonatée.

Iode. Faire réagir sur papier-filtre la solution acidulée avec le chlorure de palladium (I⁻ - a - N^o 2).

Sulfhydrique. Faire réagir dans un verre de montre la solution acidulée avec le sulfate de diméthyl-paraphénylène-diamine, en présence de chlorure ferrique (H₂S - b - N^o 3).

Thiosulfurique. Faire réagir dans un verre de montre, à chaud, la solution acidulée sur le chlorure d'antimoine sec. (S₂O₃' - a - N^o 1).

Sulfureux. Faire réagir sur papier-filtre coloré au Bleu solide R la solution neutre, en présence de carbonate de cadmium sec (SO₃' - b - N^o 3).

Sulfurique. Faire réagir sur un papier-filtre imbibé de rhodizonate de baryum la solution faiblement acide (SO₄' - a - N^o 1).

Nitreux. Faire sur papier-filtre une copulation benzidine-β-naphtol en milieu ammoniacal (NO₂' - b - N^o 6).

Nitrique. Faire réagir sur porte-objet verni la solution faiblement acidulée avec le fornital (NO₃' - a - N^o 4).

Phosphorique. Faire réagir sur papier-filtre la solution avec le molybdate d'ammonium et la benzidine, en milieu ammoniacal (PO₄' - a - N^o 3).

Borique. Faire réagir la liqueur faiblement acide sur un papier au curcuma (BO₃' - N^o 1).

Silicique. Faire réagir dans un verre de montre la liqueur alcaline avec le molybdate d'ammonium et un stannite alcalin (SiO₃' - a - N^o 4).

Cyanhydrique. Faire réagir la liqueur alcaline sur un papier picrosodique (CN' - a - N^o 1).

Cyanogènes. Faire réagir la liqueur acidulée sur un papier au chlorure ferrique. (Cyanogènes N^o 1.) Puis faire réagir la liqueur sulfurique sur un papier au sulfate ferreux (Cyanogènes N^o 3).

Oxalique. Faire réagir dans une éprouvette la liqueur acide, au préalable réduite, et additionnée de résorcine, sur l'acide sulfurique concentré (C₂O₄' N^o 1).

Solution nitrique.

Argent. Faire réagir sur papier-filtre la liqueur avec l'acide chromotropique, en présence de chlorure stanneux (Ag⁻ - a - N^o 4).

Plomb. Faire réagir sur papier-filtre la liqueur avec le diphenylthiocarbazone, en présence de cyanure de potassium (Pb⁻ - a - N^o 4). Contrôler par le tétraméthyl-p-diamido-p-phénylméthane (Pb⁻ - c - N^o 2).

Mercure. Faire réagir sur papier-filtre la liqueur avec la teinture de noix de galle (Hg⁻ - b - N^o 2).

Solution régale.

Mercure. Faire réagir sur papier-filtre la liqueur avec le purpurate de zinc (Hg⁻ - a - N^o 4).

Bismuth. Faire réagir sur papier-filtre la liqueur avec le tétra-cétylammonium ou avec le réactif iodo-cinchonique (Bi⁻ - a, b - Nos 1, 6).

Cuivre. Faire réagir sur un porte-objet verni la liqueur avec la benzoïnoxime, en présence d'acide tartrique (Cu⁻ - a - N^o 10).

Cadmium. Faire réagir sur papier-filtre la liqueur avec le réactif diphenylcarbazide-sulfocyanure (Cd⁻ - a - N^o 5).

Arsenic. Faire réagir la liqueur oxydée, dans un verre de montre, par l'eau oxygénée en milieu alcalin, sur le métavanadate réduit et le sulfate de strychnine (As⁻ - c - N^o 3).

Chrome. Faire réagir la liqueur, précédemment oxydée, sur l'orcine, ou sur le sel disodique de l'acide 1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique en présence d'acide phosphorique (Cr⁻ - a, c - Nos 4, 6).

Antimoine. Faire réagir la liqueur réduite par le magnésium en poudre, sur un porte-objet verni, avec la pyrocatechine en milieu tartrique (Sb⁺⁺⁺ - b - N° 4).

Etain. Faire réagir la liqueur précédemment réduite, sur un papier-filtre, avec le réactif au chlorure d'or (Sn⁺⁺ - a - N° 3).

Fer. Faire réagir la liqueur sur un papier au ferrocyanure de potassium (Fe⁺⁺⁺ - c - N° 1).

Aluminium. Encercler le bord de la tache précédemment obtenue (recherche du fer) par l'alizarine, alcaliniser et sécher (Al⁺⁺⁺ - a - N° 1).

Manganèse. Faire réagir la liqueur sur papier-filtre avec la soude caustique, puis avec la benzidine (Mn⁺⁺ - a - N° 4).

Nickel. Fixer, sur papier filtre, les cations gênants par le phosphate d'ammonium. Effectuer, sur une partie de la tache, la réaction avec l'oxalène-diuramidoxime ou le diméthyl-glyoxime (Ni⁺⁺ - b, a - Nos 4, 1).

Cobalt. Effectuer, sur une autre partie de la tache précédemment obtenue, la réaction avec le β -nitroso- α -naphthol (Co⁺⁺ - a - N° 2).

Zinc. Séparer le zinc comme zincate de sodium. Transformer en acétate et faire réagir la liqueur sur porte-objet verni avec le réactif sulfocyanure-antipyrine (Zn⁺⁺ - a - N° 5).

Baryum. Traiter la liqueur par l'ammoniaque. Filtrer. Faire réagir la liqueur faiblement acidulée, sur un papier-filtre, avec le tétraoxyquinone (Ba⁺⁺ - b - N° 3).

Strontium. Faire réagir la liqueur précédente faiblement acidulée, sur un papier-filtre, avec le chromate de potassium et le rhodizonate de sodium (Sr⁺⁺ - N° 1).

Calcium. Faire réagir la liqueur précédente, nettement acidulée par l'acide chlorhydrique, et évaporée à sec sur un porte-objet ordinaire, avec le phénol ammoniacal (Ca⁺⁺ - N° 2).

Magnésium. Faire réagir la liqueur sur un papier-filtre avec l'acide déhydrothio-p-toluidine-sulfonique (Mg⁺⁺ - b - N° 3).

Sodium. Traiter la liqueur ammoniacale par le carbonate d'ammonium, filtrer et aciduler. La faire réagir, sur porte-objet verni, avec l'uranylacétate de zinc (Na⁺ - b - N° 3).

Potassium. Faire réagir la liqueur précédente sur un porte-objet ordinaire avec l'acide lokaonique (K⁺ - b - N° 3).

Genève, Laboratoire de chimie analytique de l'Université.

Réduction des éthers diméthyliques des acides polyméthylène-dicarboniques de 15 à 21 atomes de carbone, par le sodium et l'alcool

par P. Chuit et J. Hausser.

(22. VI. 29.)

La réduction des éthers diméthyliques des acides polyméthylène-dicarboniques de 15 à 21 atomes de carbone, n'a pas encore été décrite; cependant il convient de mentionner la réduction de l'éther diéthylique de l'acide hexane-1,16-dicarbonique, avec production d'un octadécane-1,18-diol impur, à en juger d'après son point de fusion, effectuée par A. Franke et O. Liebermann¹⁾. D'autre part, nous avons nous-mêmes²⁾

¹⁾ M. 43, 597 (1922).

²⁾ Helv. 12, 483-491 (1929).

récemment, déjà parlé des acides-alcools qui prennent naissance dans ces réductions. Le sujet de cette publication sera donc principalement l'étude des glycols, en majeure partie encore inconnus, produits dans ces opérations et celle de quelques-uns de leurs dérivés. Lorsque l'acide dicarbonique employé, a été préparé par une méthode différente de celles déjà connues¹⁾, le procédé de sa préparation sera indiqué sommairement.

Acide tridécane-1,13-dicarbonique.

En collaboration avec Mrs. *Boelsing* et *Malet*.

Cet acide a été déjà préparé par condensation de l'éther malonique sodé et du 1,11-dibromo-undécane²⁾; la préparation décrite ici est plus simple si l'on est en possession d'acide brassylique; il est d'ailleurs à remarquer que ce dernier peut être obtenu assez facilement par ozonisation de l'acide érucique ou mieux encore de l'acide brassidique qui, grâce à son point de fusion plus élevé, est plus facile à retirer de l'huile de colza, après isomérisation préalable de l'acide érucique par l'acide nitreux.

Dinitrile.



On chauffe sur le bain-marie pendant 3 jours, un mélange de 3000 gr. de 1,13-dibromo-tridécane, 1250 gr. de cyanure de potassium, 1250 gr. d'eau et 5000 gr. d'alcool, filtre, chasse l'alcool et extrait à l'éther; ce dernier laisse par distillation 2090 gr. de dinitrile brut qu'on distille: 1835 gr. passent vers 225°, sous 9 mm. et cristallisent vers 28°; produit à peu près insoluble dans l'éther de pétrole. Recristallisé dans ce dissolvant additionné d'un peu de benzène, il donne des cristaux de p. de f. 31—31,5°; Eb. 2,5 mm. = 215—216°.

0,1246 gr. subst. ont donné 0,3504 gr. CO₂ et 0,1266 gr. H₂O

C₁₅H₂₆N₂ Calculé C 76,85 H 11,19%

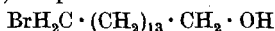
Trouvé „ 76,70 „ 11,29%

Saponification. On saponifie 1810 gr. de dinitrile par la potasse alcoolique et cristallise directement l'acide obtenu dans le benzène, ce qui donne 1760 gr. d'acide de p. de f. 111° et 105 gr. fondant à 107—108°.

Pentadécane-1,15-diol.



A été déjà préparé²⁾ à partir de la monobromhydrine:



En réduisant 360 gr. d'éther diméthylque de l'acide tridécane-1,13-dicarbonique, par 275 gr. de sodium et 3500 gr. d'alcool absolu, la solution reste claire jusqu'à la fin de l'addition du métal; on chasse l'alcool, ajoute de l'eau en chauffant encore, puis filtre le mélange du glycol et des sels de l'acide bibasique et de l'acide-alcool. On extrait le glycol par le benzène à l'ébullition, de ce mélange séché au préalable,

¹⁾ Voir *Helv.* **9**, 264 (1926).

²⁾ *Helv.* **9**, 273 (1926).

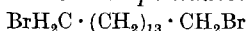
ce qui donne 165 gr. de produit fondant à 87°, soit un rendement de 56,5% de la théorie; recristallisé plusieurs fois, ce glycol fond à 88°.

0,1861 gr. subst. ont donné 0,5017 gr. CO₂ et 0,2182 gr. H₂O

C₁₅H₃₂O₂ Calculé C 73,77 H 13,11%
 Trouvé „ 73,52 „ 13,02%

La description et la séparation de l'acide-alcool, produit accessoire de la réduction, et de l'acide bibasique non réduit, ont été déjà traitées dans une publication récente, mentionnée plus haut; cette remarque s'applique aussi aux acides qui suivent.

1,15-Dibromo-pentadécane.



Il avait été déjà obtenu par la méthode de *Grignard*, en partant du 1,13-dibromo-tridécano et de l'éther chlorométhylrique¹⁾. Nous l'avons préparé ici, à l'état de plus grande pureté, en faisant passer de l'acide bromhydrique sec, dans 188 gr. de glycol, tenus à 130°; une distillation donne 250 gr. de dibromure passant à 197°, sous 2 mm. et fondant à 27°; par recristallisation dans l'alcool, belles paillettes brillantes de p. de f. 27,2—27,5°.

0,1392 gr. subst. ont donné 0,1410 gr. AgBr

C₁₅H₃₀Br₂ Calculé Br 43,24%
 Trouvé „ 43,17%

Hexadécane-1,16-diol.



A été déjà obtenu par condensation du magnésien du 1,14-dibromo-tétradécane et de l'éther chlorométhylrique, et traitement approprié du diméthoxy-hexadécane produit²⁾.

La réduction de l'éther diméthylrique de l'acide thapsique par la méthode de *Bouveault* est énergique et la solution reste claire jusqu'à la fin de la dissolution du sodium; le rendement a été de 53% du rendement théorique, en employant 300 gr. de diéther, 200 gr. de sodium et 3000 gr. d'alcool absolu; le procédé pratiqué a été le même que celui déjà décrit, soit pour la réduction même, soit pour la séparation du glycol et des acides. Le benzène ayant servi à l'extraction du glycol, laisse déposer celui-ci en très beaux cristaux, par refroidissement. Il passe à 197—199°, sous 3 mm., et recristallisé dans le benzène, fond à 91,2—91,5°.

0,1025 gr. subst. ont donné 0,2787 gr. CO₂ et 0,1211 gr. H₂O

C₁₆H₃₄O₂ Calculé C 74,42 H 13,18%
 Trouvé „ 74,15 „ 13,12%

1,16-Dibromo-hexadécane.



Déjà préparé par le diméthoxy-hexadécane et l'acide bromhydrique sec; nous l'avons obtenu ici par bromuration du glycol précé-

¹⁾ Helv. 9, 273 (1926).

²⁾ Helv. 9, 274 (1926).

dent. Paillettes ou aiguilles blanches très brillantes de p. de f. 56,2 à 56,7°, soit légèrement plus haut que le point de fusion précédemment indiqué.

Monobromhydrine de l'hexadécane-1,16-diol.



Cette bromhydrine n'est pas facile à préparer et les essais de préparation faits, par bromuration incomplète du glycol ou en chauffant le dibromure avec une molécule d'acétate de sodium, n'ont pas donné des résultats satisfaisants; dans ce dernier cas, on obtient de l'acétate bromé du glycol dont on peut éliminer le groupe acétyle par échauffement avec de l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique concentré; en partant de 45 gr. de dibromure, on a obtenu ainsi 10 gr. de bromhydrine encore impure; le restant du produit est du diacétate et du dibromure inattaqué.

On peut aussi partir du monoacétate du glycol, dont la préparation a été décrite précédemment¹⁾ et qu'on traite d'abord par l'acide bromhydrique gazeux, à 110—120°, pour avoir la bromacétine, mais on s'aperçoit par l'examen du produit obtenu que celui-ci est un mélange du corps cherché avec du dibromure, par suite d'une désacétylation partielle; cette bromacétine impure est traitée à la température du bain-marie, par de l'alcool méthylique, additionné d'un peu d'acide sulfurique, pour chasser complètement le groupe acétyle, puis la bromhydrine formée est purifiée par sa combinaison chlorocalcique et par cristallisation dans l'éther de pétrole; son point de fusion est à 53—54°.

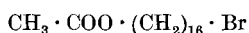
0,1531 gr. subst. ont donné 0,0882 gr. AgBr

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OBr}$ Calculé Br 24,92%

Trouvé „ 24,52%

En opérant de cette façon, le rendement sur 197 gr. de monoacétine a été seulement de 71 gr. de bromhydrine pure.

Bromacétine.



On l'a préparée en chauffant de la bromhydrine avec le double de son poids d'anhydride acétique, sur le bain-marie; elle distille sous 1 mm. à 192—194° et fond à 31°; soluble dans le benzène et l'éther de pétrole.

Heptadécane-1,17-diol.



Par la réduction de 200 gr. d'éther diméthylique de l'acide penta-décane-1,15-dicarbonique (de p. de f. 117—117,5°), par 150 gr. de sodium et 2000 gr. d'alcool absolu, on a obtenu 36,5% environ de la théorie, soit un rendement passablement plus faible que pour les acides inférieurs. Ce glycol distille à 204—205°, sous 2 mm., et cristallisé

¹⁾ Helv. 12, 485 (1929).

dans le benzène, il fond à 96—96,5°; jolis petits feuillets blancs cristallisant aussi dans l'alcool et l'éther acétique, en gardant le même point de fusion.

0,2000 gr. subst. ont donné 0,5485 gr. CO₂ et 0,2366 gr. H₂O

C ₁₇ H ₃₆ O ₂	Calculé C	75,00	H	13,23%
	Trouvé „	74,79	„	13,14%

1,17-Dibromo-heptadécane.



100 gr. de glycol traités vers 130°, par un courant d'acide bromhydrique sec, donnent 129 gr. de dibromure bouillant à 208—210°, sous 3 mm. et fondant à 37,5°; par recristallisation dans l'alcool, il y a production de jolies paillettes brillantes de p. de f. 38—38,4°.

0,3556 gr. subst. ont donné 0,3356 gr. AgBr

C ₁₇ H ₃₄ Br ₂	Calculé Br	40,20%
	Trouvé „	40,16%

Octadécane-1,18-diol.



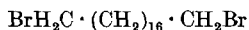
La réduction de l'éther diméthylque de l'acide hexadécane-1,16-dicarbonique a fourni 41,6% du rendement théorique, en glycol distillant à 210—211°, sous 2 mm. et fondant à 98,5°; il recristallise du benzène en beaux feuillets transparents et dans l'alcool en paillettes de p. de f. 98,6—99°; il cristallise également bien dans l'éther acétique.

0,1267 gr. subst. ont donné 0,3497 gr. CO₂ et 0,1505 gr. H₂O

C ₁₈ H ₃₈ O ₂	Calculé C	75,52	H	13,28%
	Trouvé „	75,27	„	13,19%

Nous avons dit au début de ce travail, que ce glycol a été déjà obtenu, toutefois dans un état de pureté moins grande, par *A. Franke* et *O. Liebermann*; le point de fusion donné par ces auteurs est de 83° et de 92°, après recristallisation.

1,18-Dibromo-octadécane.



En bromant le glycol par l'acide bromhydrique sec, vers 130°; ce dibromure distille sous 1,5 mm. à 205—207°; cristallisé dans l'alcool absolu, il donne suivant la concentration, des aiguilles ou des paillettes de p. de f. 63,5—64°.

0,4581 gr. subst. ont donné 0,4204 gr. AgBr

C ₁₈ H ₃₆ Br ₂	Calculé Br	38,83%
	Trouvé „	39,03%

Nonadécane-1,19-diol.



L'acide *heptadécane-1,17-dicarbonique* de p. de f. 119°, ayant servi de matière première à la préparation de ce glycol, a été lui même obtenu

sulfurique concentré; on obtient par distillation de cet éther, 240 gr. de produit passant à une deuxième distillation à 223—224°, sous 2 mm. et donnant des paillettes brillantes fondant à 65,5—66°, par cristallisation dans l'alcool méthylique.

L'éther diéthylique distille à 230—232°, sous 2 mm., et cristallisé dans l'alcool absolu, il se présente sous forme de belles paillettes blanches brillantes de p. de f. 54,5—55°.

La saponification de ces éthers donne un acide fondant d'abord à 122—124° et qui, recristallisé dans le benzène ou l'éther acétique, présente un point de fusion de 123°. (*Ruzicka, Stoll et Schinz* indiquent 124—125°).

0,1018 gr. subst. ont donné 0,2626 gr. CO₂ et 0,1023 gr. H₂O
 $C_{20}H_{38}O_4$ Calculé C 70,17 H 11,11%
 Trouvé „ 70,35 „ 11,16%

Eicosane-1,20-diol.



En réduisant 210 gr. d'éther diméthylique de l'acide précédent par 150 gr. de sodium et 2000 gr. d'alcool absolu, le rendement est de 33,6% du rendement théorique, en glycol distillant à 215—217°, sous 1,5 mm. et présentant un point de fusion de 103°, après cristallisation dans le benzène ou dans l'alcool absolu; jolis cristaux brillants.

0,1026 gr. subst. ont donné 0,2867 gr. CO₂ et 0,1218 gr. H₂O
 $C_{20}H_{42}O_2$ Calculé C 76,43 H 13,37%
 Trouvé „ 76,20 „ 13,19%

1,20-Dibromo-eicosane.



En bromant le glycol, comme les précédents; ce dibromure distille à 220—222°, sous 2 mm.; recristallisé dans l'alcool absolu, il forme des paillettes brillantes de p. d. f. 67,4—68°.

0,3228 gr. subst. ont donné 0,2724 gr. AgBr
 $C_{20}H_{40}Br_2$ Calculé Br 36,36%
 Trouvé „ 35,91%

Acide nonadécane-1,19-dicarbonique.



*Schaal*¹⁾ a retiré cet acide de la cire du Japon et lui a attribué le point de fusion de 117—117,5°; *L. Ruzicka, M. Stoll et H. Schinz*²⁾ l'ont préparé synthétiquement par l'électrolyse d'un mélange d'acide octylénique et d'éther acide de l'acide tétradécane-1,14-dicarbonique et traitement par l'ozone de l'éther de l'acide 1-heneicosène-21-carbonique; cet acide nonadécane-1,19-dicarbonique fondait à 111—113° et

¹⁾ B. 40, 4787 (1907).

²⁾ Helv. 11, 681 (1928).

son éther diméthylique à 56—57°. Les mêmes auteurs¹⁾ ont encore obtenu cet acide par oxydation de la combinaison benzyldénique de la cyclo-heneicosanone, sous forme d'une poudre blanche fondant de 118 à 120°.

Nous l'avons préparé par condensation malonique pratiquée sur le 1,17-dibromo-heptadécane, en employant 14,8 gr. de sodium, 200 gr. d'alcool absolu, 90 gr. de malonate de méthyle et 129 gr. de dibromure et chauffant le mélange pendant une journée sur le bain-marie; l'éther malonique composé a été saponifié par la potasse alcoolique; l'acide qui en résulte, fond à 96—97°. On décompose cet acide comme d'habitude par la chaleur, ce qui laisse 95 gr. d'acide dicarbonique brut qu'on éthérifie par l'alcool méthylique; la distillation de cet éther donne passablement de résidus et on obtient seulement 65 gr. de produit distillé qui, soumis à une deuxième distillation, passe à 225—228°, sous 3 mm.; cristallisé dans l'alcool méthylique, l'éther diméthylique forme de belles paillettes blanches brillantes de p. de f. 65,3—65,8°. L'éther diéthylique, préparé par éthérification de l'acide par l'alcool absolu et un peu d'acide sulfurique, distille à 238—239°, sous 3 mm. et fond après cristallisation dans l'alcool absolu, vers 57°; belles paillettes blanches.

L'acide obtenu par saponification de l'éther diméthylique fond à 123°, après recristallisation dans le benzène, puis dans l'éther acétique.

0,1043 gr. subst. ont donné 0,2712 gr. CO₂ et 0,1062 gr. H₂O

C₂₁H₄₀O₄ Calculé C 70,78 H 11,26%

Trouvé „ 70,91 „ 11,31%

Heneicosane-1,21-diol.



La réduction de l'éther diméthylique de l'acide nonadécane-1,19-dicarbonique par le sodium et l'alcool absolu, marche encore moins bien que pour les acides supérieurs précédents et se trouble déjà passablement lorsque la moitié du sodium seulement est ajoutée, aussi le rendement obtenu n'a-t-il été que de 23,5% de la théorie; l'extraction de ce glycol est un peu malaisée, par suite de son peu de solubilité. On remarquera que si le rendement en glycol est moins élevé que d'habitude, celui en acide-alcool est par contre plus fort²⁾. Le glycol distille à 223—224°, sous 1,5 mm. et forme par cristallisation dans le benzène ou dans l'alcool, de jolis cristaux brillants fondant à 105—105,5°.

0,1242 gr. subst. ont donné 0,3481 gr. CO₂ et 0,1497 gr. H₂O

C₂₁H₄₄O₂ Calculé C 76,82 H 13,41%

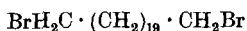
Trouvé „ 76,44 „ 13,39%

Le diacétate de ce glycol distille vers 240°, sous 3 mm. et donne dans l'éther de pétrole des cristaux fondant vers 60°.

¹⁾ Helv. **11**, 1176 (1928).

²⁾ Helv. **12**, 490 (1929).

1,21-Dibromo-heneicosane.



Ce dibromure préparé, comme les précédents, à partir du glycol, distillé à 226—228°, sous 2,5 mm. et fond après cristallisation dans l'alcool absolu à 52,5—53°; beaux cristaux brillants.

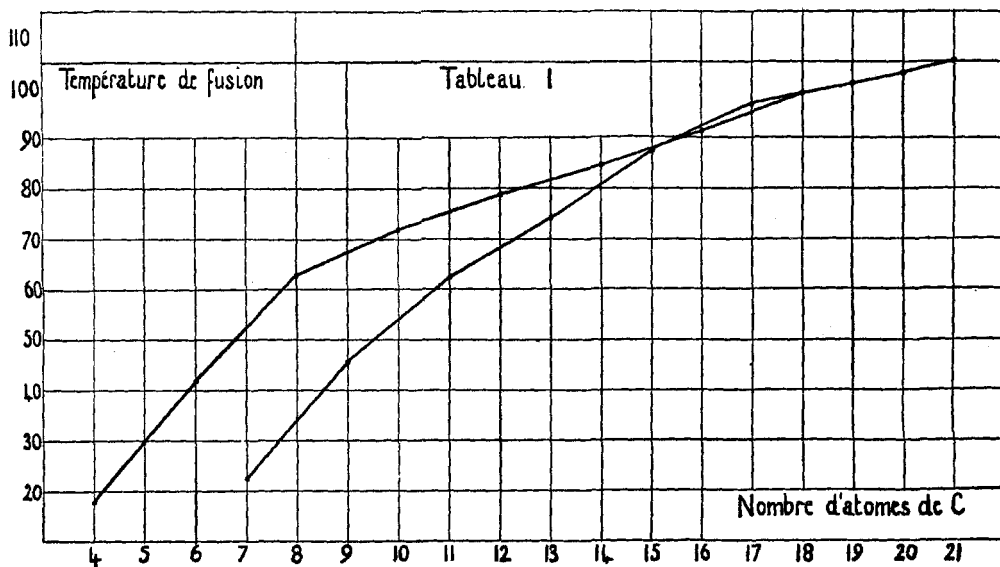
0,3717 gr. subst. ont donné 0,3001 gr. AgBr

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{Br}_2$ Calculé Br 34,35%

Trouvé „ 34,33%

Nous avons établi des courbes des points de fusion des glycols, en complétant les indications du même ordre fournies par le tableau III, d'une publication précédente¹⁾, qui n'allaient que jusqu'à 16 atomes de carbone. Comme le tableau I, ci-dessous le montre, les courbes des glycols pairs et impairs se coupent après 15 atomes de carbone, puis se rejoignent depuis 18 atomes de carbone, pour donner une seule courbe.

Points de fusion des glycols symétriques: HO · (CH₂)_x · OH.

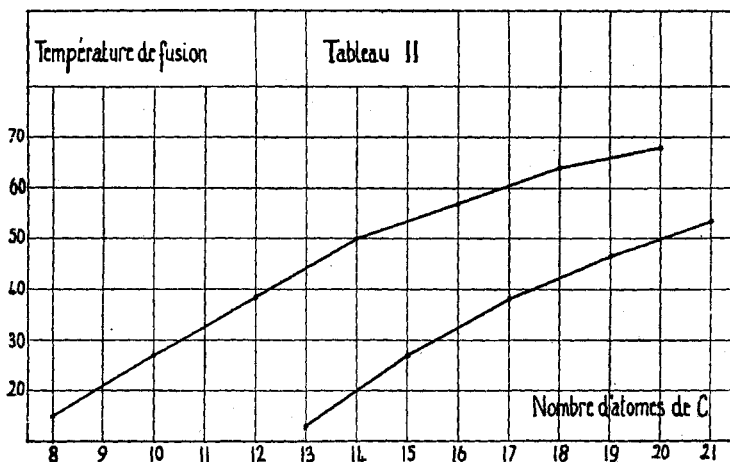


Le tableau suivant concerne les points de fusion des dibromures des glycols de 8 à 20 atomes et de 13 à 21 atomes de carbone; les courbes ainsi obtenues sont presque parallèles, avec tendance à un rapprochement continu.

Nous n'avons pas jugé utile d'établir de nouvelles courbes pour les points de fusion des acides polyméthylène-dicarboniques, mais il est facile de s'assurer, en essayant d'introduire les points de fusion des acides de 20 et de 21 atomes de carbone, à la suite de ceux du tableau I, du travail cité, que les courbes continuent de se rapprocher.

¹⁾ Helv. 9, 278 (1926).

Points de fusion des dérivés dibromés des glycols précédents.



Enfin, en ce qui concerne les courbes des éthers diméthyliques et diéthyliques de ces acides qui sont tracées dans le tableau II, de la même publication précédente, l'introduction des nouveaux éthers, montrerait que les dites courbes continuent d'être régulières et parallèles.

Laboratoire de la maison M. Naef & Co,
Société anonyme, à Genève.

Quelques propriétés physico-chimiques des acides éthane- et méthane-sulfonique

par A. Berthoud.
(12. VII. 29.)

Ces deux acides ont été mis à ma disposition par la *Fabrique de Produits chimiques ci-devant Sandoz*, à Bâle, pour en étudier les propriétés physico-chimiques¹⁾.

Ils ont été déjà décrits sommairement par *O. C. Billeter*²⁾. Ce sont des liquides huileux, presque incolores. Ils distillent sans décomposition sous pression réduite. L'acide méthane-sulfonique bout à 167° sous une pression de 10 mm.

Le titrage des acides, tels qu'ils m'ont été fournis par la Maison Sandoz, indiquait une teneur égale presque exactement à 100%. Ils

¹⁾ Leur préparation et celle de leurs sels de calcium et de baryum fait l'objet des brevets suisses Nos. 101 818, 104 907, 105 846, 105 847, 101 817, 105 845.

²⁾ B. 38, 2019 (1905).

ne contenaient pas d'acide sulfurique. L'acide éthane-sulfonique a été encore purifié par cristallisation fractionnée. Cette opération n'a pas été possible pour l'acide méthane-sulfonique qui cristallise en donnant des cristaux petits et noyés dans une masse visqueuse dont il est difficile de les séparer.

La plupart des mesures dont les résultats sont donnés ci-dessous ont été effectuées par quelques-uns de mes étudiants, sous ma surveillance.

Densités et dilatation. La détermination des densités a été faite au moyen d'un pycnomètre formé d'un réservoir (capacité 3,5 cm³ env.), fixé à un tube gradué de faible diamètre (env. 1,5 mm). L'appareil a été étalonné au mercure et les corrections ont été faites pour la poussée de l'air, le volume du ménisque et la dilatation du verre. Le pycnomètre était plongé dans un grand bac rempli d'eau dont la température était maintenue constante assez longtemps pour que l'équilibre thermique s'établisse. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau I.

CH ₃ · SO ₃ H (Mlle. J. V. Attinger)		C ₂ H ₅ · SO ₃ H (G. Nicolet)	
Température	Poids spécifique	Température	Poids spécifique
0°	1,5020	0°	1,3568
17,6°	1,4844	13°	1,3444
34,9°	1,4669	25°	1,3341
64,1°	1,4375	35°	1,3241
75,5°	1,4259	45°	1,3153
84,5°	1,4174	55°	1,3065
		75°	1,2889
		95°	1,2709

Les densités varient avec la température d'après les formules suivantes:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} \quad d = 1,5020 - 0,00100 \, t$$

$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H} \quad d = 1,3565 - 0,000895 \, t$$

Les écarts entre les valeurs calculées ou observées ne dépassent pas quelques unités de la dernière décimale.

Viscosité. Dans le tableau II sont donnés les coefficients de viscosité relatifs à celui de l'eau à 0° ($\eta_0 = 100$) et calculés par la formule:

$$\eta = 100 \cdot \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}$$

où s_0 et t_0 représentent la densité et la durée d'écoulement de l'eau à 0°, tandis que s et t se rapportent à la substance étudiée. Les mesures ont été faites pour les deux acides avec deux viscosimètres d'Ostwald différents.

Tableau II.

CH ₃ · SO ₃ H (<i>Farine</i>)				C ₂ H ₅ · SO ₃ H (<i>Indermühle</i>)			
<i>t</i> ₀ = 162 sec.				<i>t</i> ₀ = 150 sec.			
Temp.	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>η</i>	Temp.	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>η</i>
18°	1149	1,483	1052	18°	1576	1,340	1409
20°	1093	1,481	1000	20°	1386	1,338	1287
25°	953	1,476	868	25°	1156	1,334	1028

Pouvoir réfringent. Les mesures ont été faites avec le réfractomètre de *Pülfrieh*, à la température de 16° et pour la raie *D* du sodium. Les résultats sont résumés dans le tableau III où *RM* représente le pouvoir réfringent moléculaire donné par la formule de *Lorenz* et *Lorentz*.

Tableau III.

	<i>n</i> _D	<i>s</i>	<i>RM</i>
CH ₃ · SO ₃ H . .	1,4317	1,4865	22,20
C ₂ H ₅ · SO ₃ H . .	1,4340	1,3420	28,24

Il est à remarquer que la différence entre les deux valeurs de *RM* relatives aux deux acides est 6,04, tandis que d'après les coefficients atomiques (*C* = 2,501 et *H* = 1,051), cette différence, pour le groupe CH₂, devrait n'être que de 4,60.

Tension superficielle. Les mesures ont été effectuées par la méthode de *Ramsay* et *Shields*. Le liquide et le tube capillaire étaient contenus dans un large tube scellé dans lequel on avait fait un vide partiel. Il était maintenu à température constante dans un courant d'eau ou de vapeur d'éther ou d'alcool. Le rayon du capillaire a été déduit de l'ascension du benzène à la température de 33°. Il était égal à 0,0230 cm. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

Tableau IV.

	Temp.	<i>h</i> cm.	densité	<i>σ</i>	<i>K</i>	<i>M</i>	<i>A</i>
CH ₃ · SO ₃ H (<i>Mlle Attinger</i>)	32,40°	2,970	1,4694	49,39	1,10	256	2,7
	73,15°	2,830	1,4285	45,75			
C ₂ H ₅ · SO ₃ H (<i>P. Indermühle</i>)	18,40°	2,931	1,3389	44,25	1,14	260	2,35
	33,40°	2,871	1,3254	42,98	1,30	240	2,20
	73,60°	2,722	1,2901	39,68			

σ représente la constante superficielle exprimée en ergs/cm², *K* le coefficient d'*Eötvös*, *M* le poids moléculaire obtenu par la formule:

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^{2/3} = \frac{2,12}{K}$$

et enfin A le coefficient d'association, soit le rapport entre le poids moléculaire obtenu M et le poids moléculaire théorique M_0 .

On sait que les valeurs de M et de A , ainsi trouvées, ne peuvent être acceptées que sous réserves, surtout quand il s'agit de liquides difficilement volatils. Les résultats obtenus permettent de conclure toutefois que les deux acides sont des liquides associés.

Chaleur de dissolution dans l'eau. Les chaleurs de dissolution dans l'eau ont été déterminées au moyen d'un calorimètre à réservoir et agitateur en verre. Un poids connu de substance était placé dans une éprouvette à minces parois, plongée dans l'eau du calorimètre. Après un temps nécessaire pour que l'équilibre thermique soit établi, l'éprouvette était cassée au moyen d'une baguette de verre. Les températures étaient déterminées au moyen d'un thermomètre calorimétrique *Baudin*, divisé en $\frac{1}{50}$ de degré. Les mesures ont été faites dans le voisinage de 18° . Le poids de l'eau contenue dans le calorimètre était de 499,3 gr. et la valeur en eau du réservoir et de l'agitateur a été évaluée à 18 gr.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V où Q représente l'effet thermique observé, Q_1 et Q_M , la chaleur de dissolution rapportée à un gramme ou à une molécule-gramme de substance dissoute.

Tableau V.

	Poids	Δt	Q	Q_1	Q_M
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	4,299	0,956	494,5	115,0	11050
(Mlle <i>Attinger</i>)	3,530	0,786	406,6	115,2	11070
					M. 11060
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	3,962	0,842	435,9	110,2	12130
(P. <i>Clottu</i>)	3,948	0,832	430,4	109,1	12010
					M. 12070

Il a été constaté que la dilution des solutions obtenues dans ces mesures n'est pas accompagnée d'un effet thermique appréciable.

Conductibilité électrique. Les mesures ont été faites avec deux cuves différentes, l'une en forme de U et dont la capacité était de 10,74 a été employée pour les solutions les plus concentrées, jusqu'à $n/128$, l'autre avait la forme d'un petit flacon (verre d'Iéna) d'une contenance de 20 cm³ environ, avec électrodes verticales. Sa capacité était de 0,0867 et elle a été utilisée pour les faibles concentrations, à partir de $n/128$. La conductibilité spécifique de l'eau employée pour préparer des solutions de plus en plus diluées était de $1,5 \cdot 10^{-8}$ environ (à 25°).

Nous donnons dans le tableau VI les valeurs de la conductibilité moléculaire à différentes concentrations.

Si on admet pour la conductibilité des ions H^+ , la valeur 340, on obtient pour les ions $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3'$, et $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3'$ deux nombres voisins respectivement de 66 et de 60.

Tableau VI.

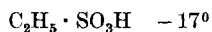
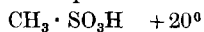
Vol. moléc. (litres)	λ_{25} $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	λ_{25} $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Vol. moléc.	λ_{25} $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	λ_{25} $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$
1	278	262	64	382	378
2	317	310	128	390	385
4	338	332	256	396	391
8	353	349	512	400	396
16	365	362	1024	404	399
32	375	371	2048	406	400

Je dois signaler que deux de mes étudiants qui avaient tout d'abord été chargés de ces mesures de conductibilités, ont cru constater que lorsqu'on fait croître la dilution, la valeur de λ va en augmentant jusqu'à un maximum au delà duquel elle décroît. Ces résultats ne semblaient pas inadmissibles, car un maximum de λ a été indiqué par divers auteurs pour une série d'électrolytes. Il m'a semblé prudent cependant de répéter les mesures moi-même en opérant très soigneusement de manière à réduire au minimum les erreurs commises en diluant plusieurs fois de suite la solution dans le rapport de 1 à 2. Mon attention s'est portée particulièrement sur les solutions les plus diluées et pour les concentrations de $n/128$ à $n/2048$, les mesures ont été répétées trois fois, avec électrodes polies, puis avec électrodes platinées, mais jamais je n'ai obtenu un maximum de λ .

Ces faits m'ont induit à supposer que les maxima de la conductibilité moléculaire observés pour d'autres électrolytes doivent être attribués aussi à des erreurs expérimentales. Cette question fera l'objet d'un prochain article.

Courbes de solidification des mélanges des deux acides sulfoniques avec l'eau. L'appareil employé pour déterminer les points de solidification des deux acides et de leurs mélanges avec l'eau était analogue à celui de *Beckmann*, utilisé en cryoscopie. Dans le tube intérieur contenant un poids connu d'acide (ou d'eau), on laissait couler, au moyen d'une burette, des quantités connues et croissantes d'eau (ou d'acide).

Les acides purs ont les points de fusion suivants:



Ainsi que leurs mélanges avec l'eau, ils présentent à un haut degré le phénomène de la surfusion. C'est ainsi que pour solidifier l'acide éthane-sulfonique nous avons dû employer la neige carbonique. D'autre part, aux basses températures, les mélanges deviennent extrêmement visqueux, ce qui rend les expériences plus difficiles. C'est une des raisons pour lesquelles nos mesures n'ont pas été poussées à des températures inférieures à -70° .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VII et représentés dans le graphique 1. Dans ce dernier on a porté en abscisses les % moléculaires de l'acide mélangé avec l'eau.

Tableau VII ¹⁾.

$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ (<i>M. Bickel</i>)				$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ (<i>M. Borel et P. Clottu</i>)			
% mol. $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	<i>t</i>	% mol. $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	<i>t</i>	% mol. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	<i>t</i>	% mol. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	<i>t</i>
0,79	- 1,8 ^o	36,9	- 30,9 ^o	3,3	- 6 ^o	53,8	+ 4,4 ^o
5,75	- 17,0 ^o	40,3	- 15,3 ^o	7,4	- 17 ^o	62,0	- 1,4 ^o
8,15	- 27,5 ^o	45,5	+ 1,5 ^o	9,2	23,5 ^o	64,0	- 5 ^o
11,1	- 42,0 ^o	47,8	+ 9,8 ^o	—	—	68,5	- 11 ^o
13,5	- 57,7 ^o	51,1	11,0 ^o	27,5	- 70 ^o	75,4	- 25,2 ^o
16,4	- 75 ^o	52,9	10,7 ^o	29,4	- 58 ^o	79,5	- 35,6 ^o
18,2	- 67,6 ^o	61,8	3,2 ^o	32,7	- 35 ^o	80,3	- 32,3 ^o
19,1	- 64,0 ^o	76,3	- 12,0 ^o	37,7	- 9,5 ^o	86,0	- 25 ^o
24,4	- 53,5 ^o	77,5	- 14,5 ^o	40,2	- 2,5 ^o	90,4	- 21 ^o
25,8	- 51,7 ^o	78	- 15 ^o	45,5	+ 4,3 ^o	100	- 17 ^o
27,6	- 52,0 ^o	78,6	- 13,6 ^o	48,0	+ 5,1 ^o		
31,0	- 54,0 ^o	83,3	- 8,5 ^o	50,5	5,4 ^o		
31,5	- 54,5 ^o	89,2	+ 6,0 ^o	52,0	5,1		
32,1	- 51,0 ^o	100	+ 20,0 ^o				

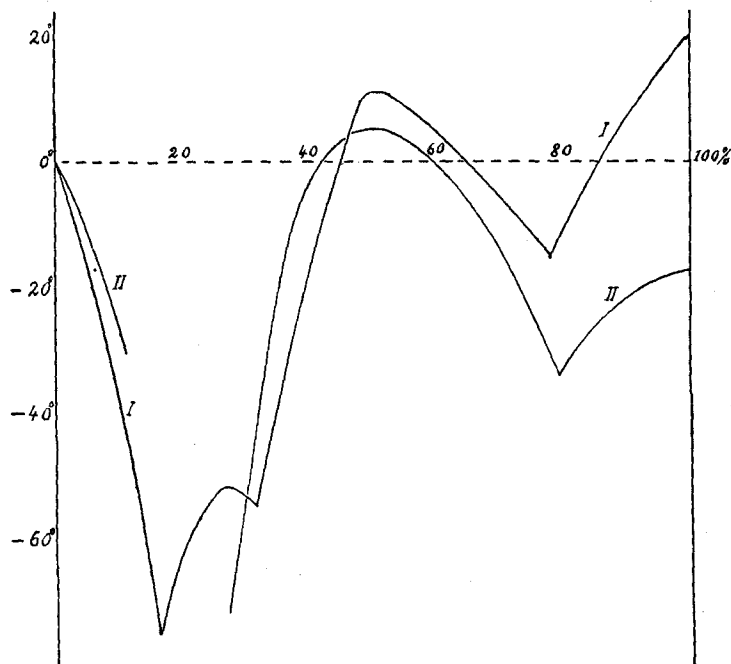


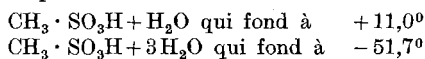
Fig. I.

Courbe I: Système $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$

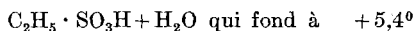
Courbe II: Système $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Les chiffres en italiques se rapportent aux eutectiques.

On voit que la courbe relative à l'acide méthane-sulfonique présente deux maxima correspondant à deux combinaisons:



Pour l'acide éthane-sulfonique la courbe n'indique qu'une combinaison.



Le point d'eutexie de ce composé et de la glace n'a pas été atteint.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie physique de l'Université.

Sur quelques dérivés du 4,4'-diamino-diphénylméthane

par H. Rivier et A. Farine.

(12. VII. 29.)

Le 4,4'-diamino-diphénylméthane se prépare aisément en condensant le méthylal avec le chlorhydrate d'aniline. Ce procédé, qui nous a été indiqué par M. le Dr. *Otto Billeter* à Bâle, donne de meilleurs rendements et un produit plus facile à purifier que le procédé classique partant de l'aldéhyde formique. Il en est de même, du reste, pour la préparation du tétraméthyl-diamino-diphénylméthane à partir du méthylal et du chlorhydrate de diméthylaniline.

Le dérivé diacétylé du 4,4'-diamino-diphénylméthane, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, se transforme en 4,4'-diacétyldiamino-benzophénone, corps déjà préparé par *H. E. Fierz* et *H. Koechlin*¹⁾ par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'acétanilide en présence de chlorure d'aluminium. Comme ces auteurs l'ont indiqué, la saponification de cette substance fournit la 4,4'-diamino-benzophénone.

Cette méthode de préparation de la 4,4'-diamino-benzophénone, corps qui paraît présenter un certain intérêt industriel, nous a donné un meilleur rendement que celle de *Fierz* et *Koechlin* et pourrait peut-être même concurrencer celle du brevet de la *B. A. F. S.*²⁾, qui consiste à faire agir un polysulfure alcalin sur le 4,4'-diamino-diphénylméthane. Elle présente, il est vrai, l'inconvénient de consommer une grande quantité d'acide acétique, mais la majeure partie pourrait en être regagnée par distillation sous pression réduite.

A cette occasion nous avons répété les essais de *Fierz* et *Koechlin* et recherché s'il y aurait avantage à remplacer le tétrachlorure de carbone par le phosgène, en faisant agir ce dernier sur le produit d'addition de l'acétanilide avec le chlorure d'aluminium. Ce n'est pas le

¹⁾ *Helv.* **1**, 220 (1918).

²⁾ *Frdl.* **12**, 207 (1917).

cas. Le phosgène agit seulement vers 25 à 30°, en tube scellé. En décomposant par l'eau le produit de la réaction, nous avons obtenu la diacétyl-diamino-benzophénone avec un rendement de 20% au plus. L'emploi du tétrachlorure de carbone est donc préférable.

Nous avons étudié ensuite l'action du brome sur le diamino-diphénylméthane, sur la diamino-benzophénone et sur leurs dérivés diacétylés. Avec le premier de ces corps il se forme en bon rendement un dérivé tétrabromé en 3,5,3',5'. Avec les autres nous n'avons obtenu que des dérivés dibromés en 3,3'.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4,4'-Diamino-diphénylméthane.

260 gr. de chlorhydrate d'aniline sont dissous dans 600 cm³ d'eau. On ajoute 76 gr. de méthylal et l'on chauffe une heure à 60° au bain-marie avec réfrigérant à reflux, puis encore trois heures en augmentant lentement la température, sans dépasser 90°. L'alcool méthylique formé est enlevé par distillation, puis on ajoute une solution de 40 gr. de soude caustique. Le monochlorhydrate du diamino-diphénylméthane cristallise. Il est séparé et redissous dans l'acide chlorhydrique dilué, puis on ajoute de la soude avec précaution. Il se sépare d'abord un peu de résines, que l'on élimine par filtration, puis la base presque pure. Sa purification, qui est recommandée pour la réussite des opérations suivantes, peut se faire par précipitation fractionnée, en ajoutant peu à peu de l'éther de pétrole ou de la ligroïne à sa solution benzénique concentrée; les impuretés se séparent en premier lieu. Enfin la base est cristallisée dans l'alcool à 50%.

Le rendement peut aller jusqu'à 80%. Il est en général de 60 à 70%. En ajoutant un alcali à la solution séparée par filtration du monochlorhydrate on obtient un peu de résines, comme au début de la précipitation par la soude ou par la ligroïne. Il y reste un peu de diamino-diphénylméthane. Son extraction et la purification subséquente sont longues et pénibles, et le résultat obtenu hors de proportion avec le temps et la peine qu'elles nécessitent. Il vaut mieux acétyler ces résines: on peut en extraire un peu de diacétyl-diamino-diphénylméthane et augmenter ainsi le rendement de 5 à 10%.

4,4'-Diacétyl-diamino-diphénylméthane.

Le diamino-diphénylméthane est dissous dans l'acide acétique glacial, on ajoute peu à peu 2 mol. d'anhydride acétique, puis on chauffe une heure au bain-marie. Après refroidissement, la solution est versée dans l'eau. Le dérivé diacétylé se précipite et est cristallisé dans l'alcool, où il est très soluble. Il fond à 227—228°.

4,4'-Diacétyl-diamino-benzophénone.

100 gr. d'anhydride chromique sont dissous au bain-marie dans 50 cm³ d'eau et le volume amené à 240 cm³ avec de l'acide acétique

glacial. On obtient ainsi une solution contenant 400 gr. CrO_3 au litre et qui reste liquide à froid.

A 28,2 gr. de diacétyl-diamino-diphénylméthane on ajoute 100 cm^3 d'acide acétique glacial. Dans ce mélange on fait couler peu à peu et en agitant 36 cm^3 (20% de plus que la quantité théorique) de la solution chromique. La température s'élève d'elle-même; on ajoute l'oxydant assez lentement pour qu'elle ne dépasse pas 90°, puis on chauffe une heure au bain-marie. La solution est ensuite versée dans l'eau. La diacétyl-diamino-benzophénone se précipite et est cristallisée dans l'alcool. Elle fond à 235° (*Fierz* indique 237°).

0,1052 gr. subst. ont donné 9,21 cm^3 N_2 (20,1°; 729,4 mm.)

0,1243 gr. subst. ont donné 10,80 cm^3 N_2 (19,5°; 729,2 mm.)

Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ N 9,49%

Trouvé „ 9,55; 9,52%

4,4'-Diamino-benzophénone.

La désacétylation de la diacétyl-diamino-benzophénone se fait très bien par la méthode de *Fierz* avec de l'acide sulfurique à 50%. Elle peut se faire aussi avec un acide moins concentré, même — mais alors très lentement — avec de l'acide à 5%. Nous avons employé des concentrations de 20 à 30%. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la solution soit claire et qu'un échantillon se dissolve sans trouble dans l'eau (une heure environ). On verse alors la solution dans l'eau, on précipite la diamino-benzophénone par l'ammoniaque et on la cristallise dans l'alcool, dans lequel elle est peu soluble. Petites aiguilles fondant à 244—245°.

0,1514 gr. subst. ont donné 18,59 cm^3 N_2 (22,1°; 729,3 mm.)

0,2005 gr. subst. ont donné 24,30 cm^3 N_2 (20,5°; 730,0 mm.)

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ N 13,20%

Trouvé „ 13,26; 13,21%

La phénylhydrazone de la diamino-benzophénone fond à 240—241°.

Si l'on prend soin de partir du diamino-diphénylméthane pur, il n'est pas nécessaire, pour préparer la diamino-benzophénone, d'isoler les produits intermédiaires. On peut acétyler, puis oxyder directement, et, après précipitation et lavage de la diacétyl-diaminobenzophénone, la saponifier à l'état brut. Le rendement à partir du diamino-diphénylméthane peut atteindre 70%.

3,3'-Dibromo-4,4'-diamino-diphénylméthane.

La bromuration par 4 atomes de brome du diamino-diphénylméthane dissous dans un acide dilué ou en suspension dans du tétrachlorure de carbone, donne, avec une certaine quantité de base intacte, un mélange de produits bromés difficiles à séparer, dans lequel prédomine le dérivé tétrabromé. On obtient par contre aisément le dibromodiamino-diphénylméthane en saponifiant son dérivé diacétylé décrit ci-dessous par l'acide sulfurique à 25%. Cette désacétylation s'opère

de la même façon que celle du diacétyl-diamino-diphénylméthane. La base précipitée par l'ammoniaque est cristallisée dans l'alcool, où elle est très soluble, et purifiée par précipitation fractionnée de sa solution benzénique concentrée par l'éther de pétrole. Aiguilles fondant à 111—112°, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, solubles dans un grand excès d'acide chlorhydrique dilué bouillant.

0,1012 gr. subst. ont donné	7,16 cm ³ N ₂	(22,0°; 727,5 mm.)
0,1141 gr. subst. ont donné	8,4 cm ³ N ₂	(21,2°; 728,3 mm.)
0,1540 gr. subst. ont donné	0,1608 gr. BrAg	
0,1812 gr. subst. ont donné	0,1905 gr. BrAg	
Calculé pour C ₁₃ H ₁₂ N ₂ Br ₂	N 7,87	Br 44,93%
Trouvé	„ 8,05; 7,98	„ 44,44; 44,74%

Ce corps est diazotable et le diazoïque obtenu copule avec le β -naphtol en donnant un colorant rouge vif.

La position des deux atomes de brome en 3 et 3' est prouvée par le fait que nous avons obtenu le chlorhydrate du même corps, à côté d'une substance amorphe, en chauffant une heure au bain-marie une molécule d'aldéhyde formique ou de méthylal, en solution dans l'alcool dilué, avec deux molécules de chlorhydrate d'ortho-bromaniline. La substance amorphe, chauffée pendant une heure à 100° avec de l'acide chlorhydrique concentré et du chlorhydrate d'ortho-bromaniline, se transforme en majeure partie dans le même corps.

3,5,3',5'-Tétrabromo-4,4'-diamino-diphénylméthane.

A une molécule de diamino-diphénylméthane en solution dans l'acide chlorhydrique dilué on ajoute peu à peu et en remuant 8 atomes de brome dissous dans l'eau. On peut aussi verser le brome en solution dans du tétrachlorure de carbone dans une suspension de diamino-diphénylméthane dans le même liquide. On obtient ainsi une poudre fine qui est cristallisée dans le benzène, où elle est peu soluble. Ce corps, chauffé lentement, se décompose vers 250°; chauffé rapidement il fond avec décomposition à 270°. Il est à peu près insoluble dans l'alcool et insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique dilué; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Il est diazotable en suspension dans l'acide sulfurique dilué et son diazoïque copule avec le β -naphtol en donnant un colorant rouge-brun.

0,1124 gr. subst. ont donné	5,72 cm ³ N ₂	(20,0°; 731,0 mm.)
0,1035 gr. subst. ont donné	5,10 cm ³ N ₂	(21,8°; 730,6 mm.)
0,1326 gr. subst. ont donné	0,1935 gr. BrAg	
Calculé pour C ₁₃ H ₁₀ N ₂ Br ₄	N 5,45	Br 62,25%
Trouvé	„ 5,57; 5,41	„ 62,10%

Nous avons reproduit le même corps en chauffant une molécule de méthylal avec deux de 2,6-dibromaniline en solution alcoolique et en présence d'acide chlorhydrique. Cette condensation s'effectue lentement et en mauvais rendement.

3, 3'-Dibromo-4, 4'-diacétyl-diamino-diphénylméthane.

A une molécule de diacétyl-diamino-diphénylméthane dissous dans l'acide acétique glacial on ajoute lentement et à froid 4 atomes de brome en solution dans le même dissolvant. On chauffe à l'ébullition, précipite le dérivé bromé par l'eau et le cristallise dans l'alcool. Il fond à 230—231°.

0,1375 gr. subst. ont donné	8,0 cm ³ N ₂ (21,4°; 727,2 mm.)	
0,1209 gr. subst. ont donné	7,15 cm ³ N ₂ (20,3°; 729,1 mm.)	
0,1532 gr. subst. ont donné	0,1296 gr. BrAg	
0,1611 gr. subst. ont donné	0,1366 gr. BrAg	
Calculé pour C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₂ Br ₂	N 6,36	Br 36,35%
Trouvé	„ 6,28; 6,44	„ 36,00; 36,10%

3, 3'-Dibromo-4, 4'-diamino-benzophénone.

En ajoutant la quantité théorique d'eau de brome (4 Br) à une solution de diamino-benzophénone dans l'acide chlorhydrique dilué, puis en chauffant un moment au réfrigérant à reflux, on obtient un dérivé dibromé qui est purifié par cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool absolu. Fines aiguilles fondant à 243—244°. Ce corps ne se dissout pas dans les acides dilués, mais bien dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est diazotable et son diazoïque copule avec le β-naphtol en donnant un colorant rouge vif.

0,0975 gr. subst. ont donné	6,55 cm ³ N ₂ (20,2°; 727,9 mm.)	
0,1105 gr. subst. ont donné	7,55 cm ³ N ₂ (18,9°; 730,1 mm.)	
0,1546 gr. subst. ont donné	0,1568 gr. BrAg	
0,1271 gr. subst. ont donné	0,1301 gr. BrAg	
Calculé pour C ₁₃ H ₁₀ ON ₂ Br ₂	N 7,57	Br 43,23%
Trouvé	„ 7,49; 7,42	„ 43,16; 43,53%

3, 3'-Dibromo-4, 4'-diacétyl-diamino-benzophénone.

Ce corps a été préparé par trois méthodes, qui ont donné toutes trois le même produit, ce qui prouve sa constitution :

- Par bromuration de la diacétyl-diamino-benzophénone.
- Par acétylation de la dibromo-diamino-benzophénone.
- Par oxydation (par CrO₃) du dibromo-diacétyl-diamino-diphénylméthane.

Il fond à 237—238°. Saponifié par l'acide sulfurique, il donne la dibromo-diamino-benzophénone décrite plus haut.

0,1314 gr. subst. ont donné	7,48 cm ³ N ₂ (22,0°; 729,0 mm.)	
0,1421 gr. subst. ont donné	0,1179 gr. BrAg	
0,1246 gr. subst. ont donné	0,1027 gr. BrAg	
Calculé pour C ₁₇ H ₁₄ O ₃ N ₂ Br ₂	N 6,15	Br 35,20%
Trouvé	„ 6,06; „	„ 35,32; 35,07%

En terminant nous adressons nos remerciements à M. le Dr. *Otto Billeter*, à Bâle, qui nous a donné pendant le cours de ces recherches quelques renseignements précieux.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

Préparations d'amines aliphatiques secondaires mixtes dihalogénées I

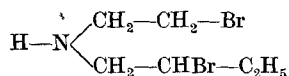
par M. de Montmollin et P. Matile.

(18. VII. 29)

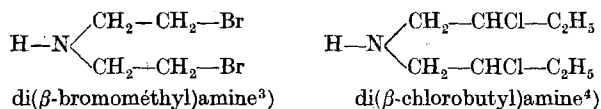
Nos recherches de méthodes permettant la préparation dans des conditions avantageuses de pyridines disubstituées présentant de l'intérêt dans le domaine des alcaloïdes du quinquina¹⁾ nous ont conduits à la présente étude.

Dans une note précédente²⁾ concernant les amines aliphatiques halogénées, nous avons montré les résultats obtenus dans la mise en liberté des bases. Disons d'emblée que pour les emplois prévus, condensations et cyclisations, cette exigence ne s'imposait pas ici.

C'est pourquoi nous avons cherché la préparation d'halohydrates des bases en question et surtout de la β -bromométhyl- β -bromobutylamine, particulièrement désirée:

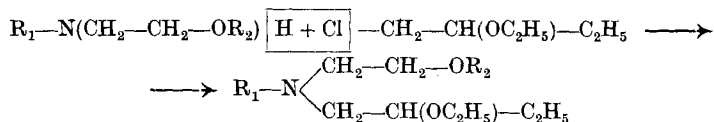


Les deux seules bases de cette famille, c'est à dire amines aliphatiques mixtes, dihalogénées, dont nous avons trouvé mention dans la littérature chimique, toutes deux du reste assez voisines de la base désirées sont:



Dans cette étude préliminaire, nous avons réalisé successivement les trois méthodes décrites ci-après, sans du reste prétendre avoir résolu le problème de l'obtention d'une méthode vraiment avantageuse⁵⁾.

a) Action du p-toluènesulfamide-éthyl-naphtyléther sur l'éthylchloréthér:



R₁ = Groupe p-toluènesulfonyle

R₂ = Groupe β -naphtyl.

¹⁾ M. de Montmollin et Martenet, *Helv.* **12**, 604 (1929); M. de Montmollin et Zolliker, *Helv.* **12**, 610 (1929).

²⁾ M. de Montmollin et Zolliker (op. cit.).

³⁾ Gabriel et Eschenbach, *B.* **30**, 810 (1897).

⁴⁾ Bookmann, *B.* **28**, 3117 (1895).

⁵⁾ voir: P. Matile, Thèse, Neuchâtel 1924.

Le premier des réactifs ci-dessus, à savoir le p-toluènesulfamide-éthyl-naphtyléther, fut préparé comme suit :

La solution alcoolique de p-toluène-sulfamide et de bromométhyl- β -naphtyléther (ce dernier préparé d'après *Koelle*¹⁾) en quantités équimoléculaires et en présence de la quantité théorique de potasse caustique, est chauffée à reflux. Après quelques heures, on filtre le résidu (qui est constitué par une certaine quantité du corps déjà décrit par *Markwald*²⁾) et résultant de l'action de deux molécules du dérivé bromé sur une molécule de l'amide).

De la solution filtrée se séparent des cristaux qui, purifiés par recristallisation, constituent le corps nouveau désiré, c'est-à-dire le p-toluène-sulfamide-éthyl-naphtyl-éther, qu'on obtient ainsi purifié en rendement de 45% : cristaux incolores p. d. f. = 116°.

0,3589 gr. subst. ont donné 13,5 cm³ N₂ (25°, 729 mm.)

0,2494 gr. subst. ont donné 0,1749 gr. SO₄Ba.

C ₁₉ H ₁₉ O ₃ NS	Calculé N 4,10	S 9,38%
	Trouvé „ 4,13	„ 9,63%

La condensation de ce corps avec l'éthyl-chloroéther³⁾, c'est-à-dire la réalisation de l'équation donnée en tête de ce chapitre, fut effectuée comme suit :

On chauffe, dans l'autoclave à 110°, la solution alcoolique équimoléculaire des deux réactifs, en présence de la quantité théorique de potasse caustique, pendant tout une journée. Le titrage de la solution alcoolique montre alors que seulement le 50% de l'alcalinité a disparu. Le résidu insoluble est soigneusement lavé à l'eau (pour enlever le chlorure de potassium), puis recristallisé deux fois dans l'acide acétique. On obtient des cristaux parfaitement incolores, p. d. f. = 137°, insolubles dans l'alcool, en rendement de 45%. On peut du reste régénérer une partie de l'amine primaire qui n'a pas réagi, par concentration de la solution alcoolique.

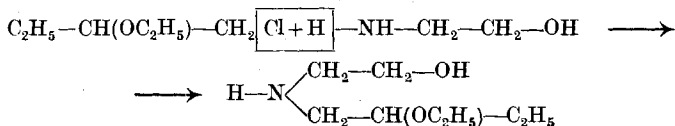
Nous n'avons pu rendre la réaction plus complète, une élévation de température produisant des saponifications.

0,1878 gr. subst. ont donné 5,7 cm³ N₂ (20°, 719 mm.)

0,2416 gr. subst. ont donné 0,1282 gr. SO₄Ba

C ₂₅ H ₃₁ O ₄ NS	Calculé N 3,17	S 7,26%
	Trouvé „ 3,55	„ 7,29%

b) Nous avons essayé ensuite de résoudre le problème par une voie plus simple, qui malheureusement se montra moins favorable, en faisant agir l'éthyl-chloroéther sur l'aminoéthanol :



¹⁾ B. 13, 1954 (1880).

²⁾ B. 34, 1157 (1901).

³⁾ Préparé par la méthode de *Houben et Führer*, B. 40, 4994 (1907).

L'opération fut comme précédemment réalisée dans l'autoclave par chauffage jusqu'à 200° des réactifs ci-dessus en solution alcoolique, avec adjonction d'un excès de 100% de la base, qui devait servir à fixer l'acide chlorhydrique formé.

Le produit obtenu, traité par la potasse caustique pour mettre la base en liberté, fut distillé sous pression réduite. Il ne fut pourtant pas facile d'arriver ainsi à une séparation suffisante des bases primaire, secondaire et tertiaire, résultat qui fut par contre obtenu, mais avec un mauvais rendement, en recourant à l'acide azoteux.

La fraction p. d'éb. _{15 mm} = 150—160°, contenant surtout l'amine secondaire fut, pour cela, acidifiée, puis traitée par du nitrite de sodium. Après chauffage à reflux, on extrait au chloroforme la nitrosamine qui forme une couche huileuse rouge-brune.

La β -oxyéthyl- β -éthoxy-butyl-nitrosamine, p. d'éb. _{15 mm} = 168° à 171°.

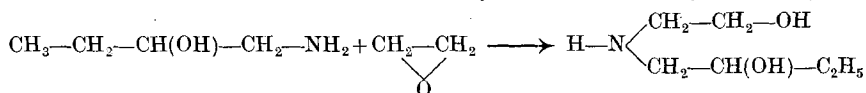
0,1411 gr. subst. ont donné 19,05 cm ³ N ₂ (18°, 721 mm.)	
0,2513 gr. subst. ont donné 32,6 cm ³ N ₂ (16°, 719 mm.)	
0,3465 gr. subst. ont donné 46,4 cm ³ N ₂ (20°, 723,5 mm.)	
C ₈ H ₁₈ O ₃ N ₂	Calculé N 14,74%
	Trouvé „ 15,03; 14,50; 14,85%

Par saponification de cette nitrosamine soigneusement purifiée, on obtint une amine dont le point d'ébullition: p. d'éb. _{15 mm} = 170—210° n'était pas net, ce qui doit s'expliquer par le fait que le groupe éthoxyle a aussi été partiellement entraîné dans la saponification comme le montre l'analyse du corps obtenu.

0,1589 gr. subst. ont donné 15,5 cm ³ N ₂ (18°, 721,5 mm.)	
C ₈ H ₁₅ O ₂ N	Calculé N 10,53%
C ₈ H ₁₉ O ₂ N	Calculé „ 8,70%
	Trouvé „ 10,86%

Quantité d'azote correspondant donc à celle de la dioxyamine.

c) Enfin, la voie suivante fut encore mise à contribution et avec plus de succès: action de l' α -amino- β -oxy-butane sur l'oxyde d'éthylène:

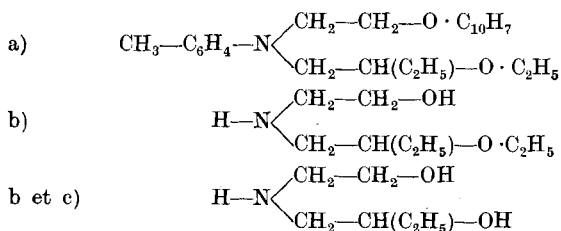


L'amine primaire était préparée de différentes façons, entre autres à partir de la bromhydrine du butylène¹⁾. L'étude détaillée de cette méthode c) fait l'objet de la note suivante.

Bromuration des produits obtenus.

Les trois méthodes que nous venons de résumer, ainsi que quelques variantes non mentionnées, nous conduisirent à des produits différents, savoir:

¹⁾ M. de Montmollin et P. Matile, Helv. 7, 108 (1924).



qu'il s'agissait de traiter par l'acide bromhydrique pour obtenir l'amine secondaire mixte dibromée, par bromuration des groupes —OH ou saponification et bromuration simultanées lorsque l'on avait à faire à des groupes —OR.

Ces essais furent tous réalisés en tubes scellés au moyen de solutions d'acide bromhydrique $D = 1,49$, avec chauffage plus ou moins prolongé et température plus ou moins élevée suivant les cas.

Les bromhydrates obtenus en assez mauvais rendement du reste, se montrèrent, comme on pouvait l'espérer, tous identiques: masses cristallines qu'on ne parvient pas à libérer complètement d'une coloration rougeâtre: début de fusion à 190^0 avec décomposition.

0,1381 gr. subst. ont donné $5,7 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (22^0 , 725 mm.)

0,1256 gr. subst. ont donné 0,2106 gr. BrAg

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr}_3$ Calculé N 4,12 Br 70,51%
 Trouvé „ 4,55 „ 71,35%

Les résultats analytiques obtenus pour le picrate de notre amine dibromée, petits cristaux jaunes, p. d. f. = 139^0 , furent meilleurs:

0,1218 gr. subst. ont donné $12,9 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (19^0 , 716 mm.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}_2$ Calculé N 11,47%
 Trouvé „ 11,66%

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

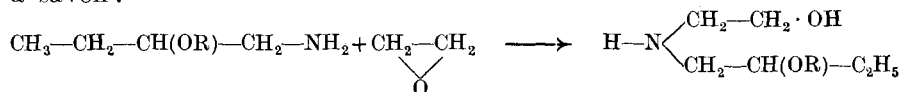
Préparation d'amines aliphatiques secondaires mixtes dihalogénées II

par M. de Montmollin et F. Achermann.

(18. VII. 29.)

Dans cette deuxième note, nous donnons les principaux résultats, de recherches entreprises afin de comparer les méthodes décrites dans la note précédente et de faire choix de celle qui paraissait susceptible d'améliorations.

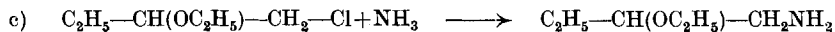
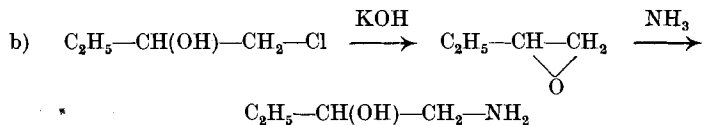
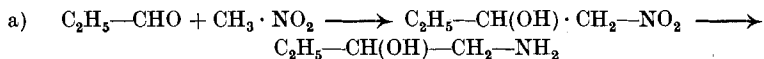
Finalement, ce fut la méthode à l'aminobutanol, décrite sous c), à savoir:



et halogénéation des bases obtenues, qui l'emporta, aussi le début du présent travail consiste-t-il en une étude détaillée des meilleures conditions de préparation de cet aminobutanol¹⁾.

I. Préparation de l'aminobutanol.

Les trois voies qui furent concurremment employées, peuvent se résumer par les équations:



a) *A partir du nitrobutanol.* — L' α -nitro- β -oxy-butane (nitrobutanol) fut préparé comme l'indique l'équation ci-dessus.

L'aldéhyde propionique, préparé par la méthode de *Sabatier* et *Senderens* au moyen de l'appareil imaginé par *Bouveault*²⁾, fut obtenu avec un rendement de 90 % au moyen d'un appareil donnant jusqu'à un kilogramme du produit par 24 heures, et le nitrométhane fut également préparé en grand par la méthode de *Steinkopf*³⁾ ($\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NO}_2\text{Na}$; rendement: 48%) et aussi par la méthode de *Walden*⁴⁾ ($\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{NO}_2\text{K}$; rendement: 62%).

La condensation de ces deux corps fut effectuée en recourant à la méthode de *Henry* et ses élèves⁵⁾, modifiée par *Staub*⁶⁾ comme suit:

On laisse couler goutte à goutte dans une solution de 61 gr. de nitrométhane (une mol.) dans 30 cm³ d'eau contenant quelques grammes de carbonate de potassium en agitant à la turbine, une solution de 64 gr. d'aldéhyde propionique (une mol. + 10% d'excès) dans 50 cm³ d'eau. Pendant l'opération qui dure 5 à 6 heures, on chauffe à 50° au bain-marie. La couche huileuse est séparée, la couche aqueuse extraite à l'éther et la solution étherée séchée par du sulfate de sodium anhydre. L'éther est ensuite chassé et l'huile résiduelle distillée sous pression réduite. On obtient le nitrobutanol en rendement de 82% par rapport au nitrométhane: p. d'éb._{11 mm} = 93—95° et p. d'éb._{720 mm} = 168° à 170° (*Henry* indique p. d'éb._{35 mm} = 123—125°).

¹⁾ Voir *F. Achermann*, Thèse, Neuchâtel 1928, „Contribution à la préparation de dérivés hétérocycliques par cyclisation d'amines II dibromées, au moyen de substances contenant le méthylène actif“.

²⁾ Bl. [4] **3**, 50, 118 (1908), voir aussi *Weyl*, Methoden der organ. Chemie, II. I. 288.

³⁾ B. **42**, 3438 (1909).

⁴⁾ B. **40**, 3214 (1907).

⁵⁾ Bl. Acad. Roy. Belg., années (1896—1901), et surtout [3] **32**, 20.

⁶⁾ Helv. **5**, 888 (1922).

Réduction du nitrobutanol en aminobutanol: Il s'agit d'une réaction qui dans la série aliphatique a été fort peu étudiée, si ce n'est par *Henry* et ses élèves¹⁾. Parmi ces derniers, *Tordoïr*²⁾ notamment, dans ce cas des nitroalcools qui nous intéresse ici, recourt à l'amalgame d'aluminium en solution alcoolique, et obtient des rendements de 50%, tandis qu'avec l'étain et l'acide chlorhydrique, les rendements sont minimes.

Enfin, postérieurement à notre travail, *Schmidt*³⁾ opère par hydrogénation catalytique au palladium et obtient des rendements de 80%.

Nous avons donc travaillé d'après la méthode de *Tordoïr* qui fut étudiée avec grand soin. Malheureusement, nous n'avons pu réussir à pousser les rendements au-dessus de 50%, les pertes s'expliquant par la fragilité de l'amine qui prend naissance: le dégagement d'ammoniac et de méthylamine est en effet rendu sensible par l'odeur qui se dégage durant toute l'opération.

En résumé, le mode opératoire, appliqué à 700 gr. de nitrobutanol par opération, était le suivant:

Une partie de nitrobutanol est dissoute dans 5 parties d'alcool plus 5 parties d'eau. Puis on ajoute l'amalgame d'aluminium en excès de 10% peu à peu et en agitant à la turbine et en refroidissant. La température ne doit pas dépasser 50°. Finalement, cette température est maintenue au moyen d'un bain-marie pendant quelques heures. On filtre l'hydroxyde d'aluminium à la trompe et on extrait deux fois cette masse par de l'alcool à chaud, masse qui finalement est filtrée au filtre-presse.

Les solutions réunies sont concentrées et l'huile résiduelle distillée dans le vide: p. d'éb._{12 mm.} = 75—77°.

Son identité avec le corps obtenu par *Tordoïr* fut établie par les points de fusion du dérivé dibenzoylé: p. d. f. = 107°, et de l'oxalate: p. d. f. = 192°. En outre, comme nouveau dérivé, nous avons préparé le picrolonate qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes: p. d. f. = 154°.

b) *A partir de l'oxyde de butylène.* — La chlorhydrine de l' α -butylène⁴⁾ est introduite goutte à goutte dans une solution concentrée et chaude de potasse caustique; l'oxyde distille au fur et à mesure de sa formation. Les rendements en corps purifié ne dépassent pas 50%.

Vingt grammes de ce produit sont introduits peu à peu et en agitant dans un litre d'une solution aqueuse d'ammoniaque saturée à 0°, et le tout abandonné une nuit. La solution est alors chauffée dans une capsule pour chasser l'excès d'ammoniac et enfin distillée sous pres-

¹⁾ *Henry* (op. cit.).

²⁾ Bl. Acad. roy. Belg., année 1901, p. 696.

³⁾ B. 58, 2430 (1925).

⁴⁾ *M. de Montmollin* et *P. Matile*, Helv. 7, 108 (1924).

sion réduite. L'aminobutanol passe nettement à 93—95°, sous 11 mm. et à 168—170° sous 720 mm., mais malheureusement les rendements par rapport à l'oxyde employé ne dépassèrent pas 33%.

c) *A partir de l'éthylchloroéther.* — L'action de l'ammoniaque sur l'éthylchloroéther a déjà été étudiée par *Bookmann*¹⁾. Comme nous avons soumis cette réaction à une étude soignée, que nous l'avons sensiblement modifiée, et amélioré ses rendements, nous pensons utile de résumer ci-après la méthode finalement adoptée:

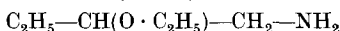
120 gr. d'éthylchloroéther (préparés par la méthode de *Houben* et *Führer*²⁾) avec des rendements de 80%) sont introduits dans 600 cm³ d'alcool saturés d'ammoniac à 15°, puis chauffés trois heures à 140° dans l'autoclave.

Le produit est acidifié par l'acide chlorhydrique puis, après refroidissement, débarrassé du chlorure d'ammonium par filtration; ce résidu était encore soigneusement lavé à l'alcool absolu.

L'alcool chassé, on traite le résidu par la potasse caustique, pour mettre les bases en liberté, bases qui sont facilement séparées à l'entonnoir à robinet, la couche aqueuse étant encore extraite deux fois au benzène.

La distillation du résidu procura 72 gr. de mélange des bases primaires et secondaires (rendement 70%) qui furent facilement séparées par distillation fractionnée.

La base primaire, β -éthoxy-butylamine:



qui seule nous intéresse ici, distille à 139—141° (720 mm), comme l'indique *Bookmann*. Son picrate fond à 152—154° (*Bookmann* indique 156°).

Nous avons en outre préparé le picrolonate: petites aiguilles, jaunes, soyeuses: p. d. f. = 169—170°.

0,0973 gr. subst. ont donné 16,5 cm³ N₂ (19°, 733 mm.)

C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O ₆	Calculé N 18,37%
	Trouvé „ 19,12%

II. Préparation de l'amine secondaire mixte.

L'action de l'oxyde d'éthylène sur les amines aliphatiques a déjà été étudiée par *Knorr*³⁾.

Son application, au cas qui nous intéresse ici, et qui est rappelée par l'équation donnée en tête de cette note, fut effectuée comme suit:

A l'amino-butanol dissous dans $\frac{1}{5}$ de son poids d'eau, et introduit dans un grand tube à réactions, on ajoute la quantité théorique d'oxyde d'éthylène exactement pesée en flacon scellé. (Un excès d'oxyde favorisant la formation de la base tertiaire).

¹⁾ B. 28, 3113 (1895).

³⁾ B. 32, 729 (1899).

²⁾ B. 40, 4994 (1907).

Le tube est d'abord refroidi par un bain de glace, puis abandonné 18 heures. Enfin, le contenu est fractionné sous pression réduite au moyen d'un ballon de *Ladenbourg*.

On obtient trois fractions: p. d'éb. = 75—77°
 „ = 138—142°
 „ = 193—195°

dont la première contient surtout la base primaire, l'intermédiaire, la plus abondante, contient surtout la base secondaire désirée et la supérieure la base tertiaire.

Analyse de la deuxième fraction:

0,1284 gr. subst. ont donné 10,8 cm³ N₂ (24°, 725 mm.)
 0,1256 gr. subst. ont donné 10,5 cm³ N₂ (23°, 727 mm.)
 C₆H₁₅O₂N Calculé N 10,53%
 Trouvé „ 9,22; 9,24%

Analyse de la troisième fraction:

0,1661 gr. subst. ont donné 12,3 cm³ N₂ (25°, 729 mm.)
 0,2199 gr. subst. ont donné 15,5 cm³ N₂ (22°, 731 mm.)
 C₈H₁₉O₃N Calculé N 7,91%
 Trouvé „ 8,13; 7,85%

Cependant il ne nous fut pas possible de réaliser une séparation suffisante de ces trois amines, qui sont des liquides sirupeux à forte odeur de poisson.

Traitées par l'acide azoteux, la première fraction donne nettement le glycol: 1,2-dioxybutane, à point d'ébullition vers 190°, et la deuxième fraction un dérivé nitrosé; mais il fut impossible d'en obtenir des dérivés cristallisés.

Le problème de la séparation de ces amines fut par contre résolu de façon particulièrement nette en recourant à l'éthylation du groupe OH des amines contenues dans nos fractions. On obtient alors des liquides beaucoup plus mobiles dont le fractionnement par distillation s'opéra sans trop de peine.

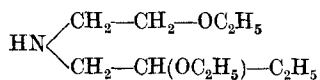
Le mode opératoire par lequel cette éthylation des trois amines fut réalisée peut se résumer comme suit:

Aux amines, diluées par un volume de benzène, fut ajoutée la quantité voulue de potassium. La réaction, très vive au début, se calme peu à peu. On la soutient finalement en opérant au bain-marie. Le benzène chassé, l'alcoolate reste sous forme d'une masse solide à laquelle on ajoute peu à peu le bromure d'éthyle en léger excès. Ici de nouveau: au début réaction très vive qu'il faut finalement parachever au bain-marie. Le précipité de bromure de potassium est filtré, et l'amine éthoxylée distillée sous pression réduite.

On obtient ainsi après quelques fractionnements:

1. La β-éthoxybutylamine: H₂N—CH(OC₂H₅)—C₂H₅, p. d'éb. 710 mm = 139—141° (amine déjà décrite par *Bookmann*) dont on obtint un picrate: p. de f. = 152—154° (*Bookmann*: p. de f. = 156°). Comme nouveau dérivé: le picronolate: p. de f. = 169—170°.

2. La β -éthoxyéthyl- β -éthoxybutylamine, p. d'éb. $9\text{ mm} = 105^\circ$ à 107° ; p. d'éb. $720\text{ mm} = 210\text{--}212^\circ$.



0,1367 gr. subst. ont donné 0,3204 gr. de CO_2 et 0,1480 gr. de H_2O

0,1626 gr. subst. ont donné 10,8 cm^3 N_2 (17° , 730 mm.)

0,1952 gr. subst. ont donné 12,6 cm^3 N_2 (16° , 732 mm.)

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ Calculé C 63,49 H 12,16 N 7,40%

Trouvé „ 63,92 „ 12,03 „ 7,51; 7,34%

dont on prépara le dérivé nitrosé: huile jaune à odeur d'épices: p. d'éb. = $150\text{--}152^\circ$.

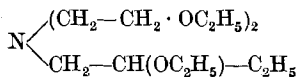
0,0818 gr. subst. ont donné 9,1 cm^3 N_2 (14° , 723 mm.)

0,1782 gr. subst. ont donné 20,05 cm^3 N_2 (15° , 723 mm.)

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ Calculé N 12,84%

Trouvé „ 12,59; 12,69%

3. La di(β -éthoxyéthyl)- β -éthoxybutylamine p. d'éb. $12\text{ mm} = 140$ à 142°



0,2329 gr. subst. ont donné 0,5460 gr. CO_2 et 0,2527 gr. H_2O

0,2602 gr. subst. ont donné 0,6127 gr. CO_2 et 0,2862 gr. H_2O

0,4021 gr. subst. ont donné 20,35 cm^3 N_2 (17° , 736 mm.)

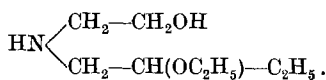
0,2622 gr. subst. ont donné 12,5 cm^3 N_2 (16° , 735 mm.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}$ Calculé C 64,37 H 11,88 N 5,36%

Trouvé „ 63,94; 64,22 „ 12,06; 12,22 „ 5,77; 5,45%

Le maniement si avantageux de ces amines éthoxylées, nous suggéra l'idée d'éviter le nitrobutanol comme point de départ et nous inspira la méthode précédemment décrite sous c), consistant à recourir comme point de départ, à l'éthylchloroéther. On obtenait alors comme nous l'avons vu: La β -éthoxy-butylamine, qui fut traitée à son tour par l'oxyde d'éthylène suivant une technique semblable à celle, résumée ci-dessus, appliquée à l'amine non éthylée. On obtient ainsi:

La β -oxyéthyl- β -éthoxybutylamine, liquide incolore, à odeur d'amine; p. d'éb. $10\text{ mm} = 115\text{--}117^\circ$.



0,2735 gr. subst. ont donné 20,5 cm^3 N_2 (16° , 734 mm.)

0,1707 gr. subst. ont donné 13,0 cm^3 N_2 (19° , 733 mm.)

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ Calculé N 8,7%

Trouvé „ 8,55; 8,59%

dont il fut préparé le dérivé nitrosé: p. d'éb. $10\text{ mm} = 165\text{--}166^\circ$.

0,1423 gr. subst. ont donné 18,6 cm^3 N_2 (16° , 719 mm.)

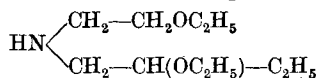
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ Calculé N 14,74%

Trouvé „ 14,60%

et le picronolate: p. de f. = $125\text{--}126^\circ$.

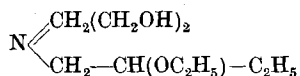
Enfin, cette nouvelle base fut aisément éthyliée à fond, en recourant à la méthode précédemment décrite. On parvint ainsi à la transformer en la base:

β -éthoxyéthyl- β -éthoxybutylamine, p. d'éb. $_{720 \text{ mm}} = 210-212^{\circ}$.



Le fait que ces amines oxyéthylées réagissent beaucoup plus nettement que les oxyamines dont elles découlent, fut encore démontré par la préparation aisée de la base tertiaire:

Di(β -oxyéthyl)- β -éthoxybutylamine, p. d'éb. $_{11 \text{ mm}} = 162^{\circ}$.



0,4285 gr. subst. ont donné 25,35 cm³ N₂ (15°, 740 mm.)

0,1715 gr. subst. ont donné 10,10 cm³ N₂ (15°, 738 mm.)

C₁₀H₂₃O₃N Calculé N 6,8%
 Trouvé „ 6,82; 6,78%

Pour cela il n'y eut qu'à faire agir deux molécules d'oxyde d'éthylène sur la β -éthoxy-butylamine¹⁾.

III. Bromuration des oxy- et éthoxyamines.

Le but initial de ce travail étant la préparation des amines secondaires mixtes, dihalogénées dans des conditions permettant leur préparation en quantité suffisante pour autoriser leur emploi dans des recherches ultérieures, il nous importait donc encore de mettre au point la méthode de bromuration.

Pour cela, les bases tertiaires obtenues comme produit secondaire, furent d'abord mises à contribution, puis la méthode obtenue fut appliquée aux bases secondaires.

Jusqu'à ce jour, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser l'opération en grand, les autoclaves dont nous disposions n'étant pas émaillés; les opérations résumées ci-après furent donc toutes réalisées en tubes scellés.

Le mode opératoire finalement adopté peut se résumer comme suit:

Une partie d'amines plus cinq parties d'acide bromhydrique (1,78) sont chauffées à 160° pendant 6 à 7 heures. Le contenu du tube, évaporé à sec, repris par l'eau, puis chauffé avec du noir animal jusqu'à complète décoloration, est finalement évaporé à sec, à nouveau. Le bromhydrate résiduel constitue une masse cristalline brunâtre très hygroscopique. Après reprise par l'alcool absolu bouillant, il fut ajouté à la solution encore chaude de l'éther absolu jusqu'à début de précipi-

¹⁾ On trouvera à la page 59 de la thèse de F. Achermann (op. cit.) un tableau récapitulatif des principales propriétés des bases primaires, secondaires, tertiaires de ces trois séries: non éthyliées, partiellement éthyliées, entièrement éthyliées.

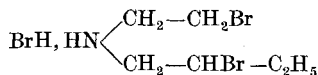
tation. Le bromhydrate se précipite alors peu à peu en une poudre incolore, à point de fusion élevé et peu net ($> 300^{\circ}$) *qui a perdu toute hygroscopicité*.

Les rendements furent en moyenne de 60%.

De cette manière, furent entre autres préparées:

A partir des trois amines secondaires correspondantes (non éthylées, partiellement éthylée, et complètement éthylées):

Le bromhydrate de β -brométhyl- β -brombutylamine



0,1240 gr. subst. ont donné 0,2052 gr. BrAg

0,1578 gr. subst. ont donné 0,2613 gr. BrAg

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr}_3$ Calculé Br 70,59%
 Trouvé „ 70,42; 70,47%

La base fut mise en liberté par un traitement à la potasse caustique en solution à 50%; après filtration du bromure de potassium, on extrait au benzène et sèche par le sulfate de sodium anhydre. Le dissolvant chassé, il reste une huile brune à forte odeur d'amine dont la distillation ne fut pas tentée, et qui, enfermée en tube scellé, se décomposa après quelques jours, avec formation d'un précipité cristallin dû probablement à la formation du bromhydrate d'une nouvelle base, résultant elle-même du départ d'acide bromhydrique.

Auparavant, d'une solution éthérée de la base libre, on obtint un picronolate: p. d. f. = 148—150°.

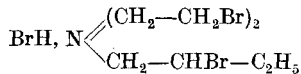
0,1100 gr. subst. ont donné 10,3 cm³ N₂ (18°, 722 mm.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ Calculé N 10,71%

Trouvé „ 10,44%

A partir des trois amines tertiaires correspondantes (non éthylées, partiellement éthylées et entièrement éthylées):

Le bromhydrate de la di(β -brométhyl)- β -brombutylamine



0,1375 gr. subst. ont donné 0,2306 gr. BrAg

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_4$ Calculé Br 71,59%

Trouvé „ 71,37%

Le picrate de cette base, purifié par deux recristallisations, n'a pas non plus donné de point de fusion net, il se décompose dès 260°.

0,1530 gr. subst. ont donné 13,1 cm³ N₂ (17°, 723 mm.)

0,1262 gr. subst. ont donné 0,1182 gr. BrAg

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}_3$ Calculé N 9,41 Br 40,33%

Trouvé „ 9,59 „ 39,84%

La base fut mise en liberté, comme précédemment. Une tentative de distillation amena une décomposition brusque à 160° sous 11 mm.

En résumé, nous donnons dans ces deux notes diverses méthodes permettant d'obtenir des amines mixtes dihalogénées, constituant de précieux matériaux de construction pour l'obtention par cyclisation de dérivés pipéridiniques disubstitués, matériaux dont nous espérons pouvoir publier prochainement les emplois.

Le but à atteindre, à savoir la possibilité de préparation de ces substances de départ dans de bonnes conditions, l'a été partiellement, comme on l'a vu, par la méthode décrite à la fin de cette deuxième note, consistant à partir de l'éthylchloroéther, substance dont nous espérons pouvoir donner prochainement la méthode de préparation à partir de l'alcool butylique normal.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques I.

Influence de la nature des électrodes sur la production d'oxyde d'azote dans l'arc électrique

par E. Briner et A. Rivier.

(19. VII. 29.)

Considérations générales sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques.

Les recherches de divers auteurs¹⁾ ont montré que les synthèses opérées par les décharges électriques en général et la production de l'oxyde d'azote par l'arc en particulier résulteraient, pour une part plus ou moins importante, d'actions électroniques. Il est impossible, en effet, d'expliquer par des actions purement thermiques les fortes concentrations en oxyde d'azote (10 à 18%) réalisées²⁾ dans les mélanges azote—oxygène traversés par l'arc sous certaines conditions de travail, notamment en réfrigérant le système et en le mettant en dépression; ces conditions auraient dû, au contraire, amener une diminution des concentrations. Cette constatation peut être étendue³⁾ à toutes les actions chimiques des décharges électriques. D'ailleurs tout récemment, Schwab et Loeb⁴⁾, de même que Busse et Daniels⁵⁾ ont

¹⁾ Voir notamment pour la bibliographie de ce sujet, le rapport de E. Rideal dans les C. R. du 3ème Conseil de Chimie Solvay, Paris 1928 et le mémoire „La fixation d'azote sous forme d'oxyde par les décharges électriques“, par E. Briner, Bl. Soc. Chim. Belgique, **37**, 169 (1928).

²⁾ Notamment par Haber et Koenig, Z. El. Ch., **13**, 573 (1907); Briner et Durand, J. chim. phys. **7**, 1 (1909); Collin et Tartar, J. Phys. Chem., **39**, 595 (1926).

³⁾ Briner, loc. cit.

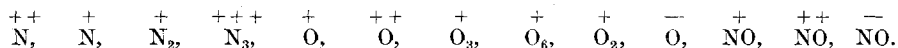
⁴⁾ Z. physikal. Ch., **114**, 23 (1925).

⁵⁾ Am. Soc. **50**, 3271 (1928).

réussi à synthétiser l'oxyde d'azote uniquement par des chocs électro-
niques; ces derniers auteurs ont même pu estimer à 15 le nombre des
molécules d'oxyde d'azote formées par un électron traversant un tube
à rayons cathodiques.

Ainsi les électrons ou les ions (atomes, molécules ou autres groupe-
ments d'atomes chargés) doivent participer à la production d'oxyde
d'azote et, d'une façon générale, à celle des autres substances engendrées
par l'action des décharges électriques. Cette participation est due à
l'activation des molécules d'azote ou d'oxygène, et celle-ci résulte
sans doute des chocs que subissent les molécules de la part des élec-
trons ou des ions. Quant à la nature de l'activation, elle consiste en
une dissociation en atomes¹⁾ ou, sans aller jusque là, en un passage
d'électrons sur des orbites plus extérieures, ce que *Victor Henri* a dési-
gné en somme sous le nom d'état de prédissociation²⁾, ou encore,
en la formation d'ions qui seraient doués d'une plus grande réactivité
que les molécules elles-mêmes.

A ce dernier sujet, il faut remarquer la grande diversité des parti-
cules chargées qui se trouvent à côté de particules neutres, molécules
ou atomes, dans un système traversé par des décharges électriques.
L'existence de telles particules a été décelée par *J. J. Thompson* et
d'autres expérimentateurs à l'aide des ingénieuses méthodes d'investi-
gation créées par *J. J. Thompson* lui-même, ou par l'étude des spectres,
basée sur les théories si fructueuses actuellement admises pour expliquer
leur production. Voici une liste des particules chargées dont nous
avons trouvé mention dans les mémoires consultés³⁾:



Cette liste n'a pas la prétention d'être complète, car en faisant agir
des différences de potentiel plus élevées, on pourrait probablement
produire des atomes d'azote et d'oxygène encore plus fortement chargés
positivement par l'arrachement successif des différents électrons de la
couche périphérique, comme on l'a fait en particulier pour le phosphore
et le silicium⁴⁾.

Plusieurs auteurs ont déjà fait, sur le mécanisme de la formation de
l'oxyde d'azote à partir des particules électrisées, des suggestions⁵⁾ plus ou

¹⁾ C'est ainsi que, pour l'azote actif, tel qu'il est obtenu par les décharges électriques, diverses recherches (voir *Mund*, rapport présenté au Conseil de Chimie Solvay 1928, et *Bay et Steiner*, Ch. Z. **1929**, 402) ont mis en évidence la grande probabilité de sa nature atomique.

²⁾ *Victor Henri*, „La structure des molécules“, Paris 1925.

³⁾ Notamment *J. J. Thompson*. Nombreux mémoires dans Proc. Roy. Soc., aperçu général dans Rev. Gén. Sc., **1911**, p. 714; *Strong*, Am. **50**, 204 (1912); *Hogness et Lunn*, Phys. Rev., **30**, 21 (1927).

⁴⁾ *G. Déjardin*, C. r. Soc. Phys. et Hist. nat. de Genève; supplément aux Arch. Gen. **10**, 41 (1928).

⁵⁾ Voir par exemple le mécanisme proposé par *Strong*, Am. Soc. **50**, 204 (1913).

moins fondées. Mais aucun de ces mécanismes ne repose sur des ensembles de preuves réellement convaincantes. Il y a là tout un programme de travaux méthodiques et bien coordonnés à entreprendre, qui devra nous faire connaître la nature et les réactivités chimiques des espèces variées de particules susceptibles d'être produites par les divers régimes de décharges électriques que l'on peut mettre en œuvre.

Au sujet de l'effet d'un accroissement de la température on sait qu'il est favorable sur la formation de l'oxyde d'azote par voie thermique¹⁾. D'autre part, l'élévation de température favorisera aussi la dissociation des molécules par choc, ou leur prédissociation. A ce propos, il a été constaté, notamment pour les aldéhydes, dans le Laboratoire de *Victor Henri* par *Svend Aage Schou*²⁾ que la prédissociation est facilitée par l'élévation de température. Ainsi, d'une façon générale, l'activation des molécules sera favorisée par l'accroissement de la température. De plus, des actions photochimiques pourront aussi contribuer à activer les molécules, celles-ci, comme on l'a démontré³⁾, passant, par absorption d'énergie rayonnante, à l'état de prédissociation ou même à l'état de dissociation complète.

Relation entre la production de l'oxyde d'azote et l'émission d'électrons par les électrodes.

Retenant de ces considérations que les électrons sont des agents d'activation des molécules d'azote et d'oxygène, on est en droit de conclure qu'il y aura une certaine relation entre la production de l'oxyde d'azote (et d'une façon générale des corps engendrés par les décharges électriques) d'une part, et le nombre et l'énergie des électrons d'autre part. Le nombre des électrons dépendra de la quantité de l'électricité qui circule, c'est-à-dire de l'intensité du courant. Quant à leur énergie, elle sera conditionnée par leur vitesse, c'est-à-dire par la tension sous laquelle les électrons seront lancés dans le système gazeux. Or cette tension n'est pas celle qui est appliquée aux électrodes de la chambre de décharge; pour l'obtenir, il faut défalquer de cette dernière le potentiel nécessaire à l'arrachement de l'électron.

Sur l'émission des électrons par les solides chauffés, on est bien renseigné par les travaux de divers auteurs, et tout spécialement par ceux de *Richardson*, auquel on doit notamment la formule ci-dessous qui rend bien compte de l'influence de la température sur l'émission thermionique:

$$E = n \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{R}{2 \pi m}} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\varepsilon \cdot \varphi}{R T}}$$

¹⁾ Voir sur ce sujet *Nernst*, *Z. anorg. Ch.*, **45**, 128 (1905); *Briner*, *Boner* et *Rothen*, *Helv.* **9**, 634 (1926).

²⁾ *J. chim. phys.*, **26**, 13 (1929).

³⁾ Voir notamment *Victor Henri*, *loc. cit.*

Dans cette formule, E représente l'intensité du courant de saturation, n le nombre des électrons disponibles dans le volume-unité de la substance émettrice, e la charge de l'électron, m la masse de l'électron, R la constante des gaz, T la température absolue, $\partial\varphi$ le potentiel d'arrachement.

On simplifie généralement cette formule en l'expression ci-dessous :

$$E = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

A et B étant alors des constantes caractéristiques de la matière chauffée; le terme B mesure en particulier le travail d'arrachement de l'électron.

Pour réaliser la meilleure émission par voie thermique, il conviendrait donc de choisir une matière fournissant le plus grand nombre d'électrons (valeur de A la plus grande possible) pour un potentiel d'arrachement le plus petit (valeur de B la plus faible possible). Dans cet ordre d'idées, on connaît le fort pouvoir émissif des oxydes alcalino-terreux, reconnu il y a longtemps par *Wehnelt*¹⁾ et mis à profit dans la fabrication des lampes de T.S.F.

Dans un travail relativement récent, *Spanner*²⁾ a soumis à une étude approfondie l'émissivité électronique des oxydes des divers éléments en relation avec la place occupée par ces éléments dans le système périodique, c'est-à-dire en définitive avec leur structure électronique. Selon les expériences de cet auteur, A serait une constante universelle pour les oxydes des 2ème, 3ème et 4ème groupes des éléments, tandis que le potentiel $\partial\varphi$ correspond au travail d'arrachement. $e \partial\varphi$ se laisse représenter par la fonction simple ci-après de la charge du noyau Z et du nombre des électrons de valence N de l'atome émetteur :

$$\partial\varphi = \frac{cNa}{Zb} + c' \quad (a, b, c \text{ et } c' \text{ sont des constantes})$$

L'auteur a constaté aussi que l'émission électronique était à peu près la même pour les diverses combinaisons des éléments étudiés, d'où il déduit que les éléments électro-négatifs rentrant dans ces combinaisons, par suite de leur position dans le système périodique, ne participent que peu à l'émission.

Dans son mémoire, *Spanner* a mis en évidence un parallélisme du pouvoir émissif thermionique des oxydes avec leur conductibilité électrique et avec le potentiel d'ionisation des métaux de ces oxydes. Il ne fait que mentionner ce dernier parallélisme qui se comprend d'ailleurs de lui-même, le potentiel d'arrachement d'un électron et le potentiel d'ionisation devant être nécessairement proportionnels. On trouverait des relations du même genre avec le pouvoir émissif photoélectrique.

À côté de ces parallélismes entre phénomènes physiques, il y a lieu de considérer aussi des relations entre l'émissivité électronique des

¹⁾ Ann. Physik, **14**, 400 (1904).

²⁾ Ann. Physik, **75**, 614 (1924).

substances et les réactions chimiques dans les systèmes dont elles font partie; ces relations se légitiment par les raisons exposées plus haut. Dans le cas de la formation thermique de l'oxyde d'azote, on a pu¹⁾ enregistrer un parallélisme de ce genre entre l'activité catalytique aux températures élevées des oxydes alcalino-terreux et leur pouvoir émissif électronique. Il a été noté à ce sujet qu'il devait s'agir là plutôt d'un effet indirect. Mais, lorsqu'il convient de provoquer des actions chimiques au moyen des décharges électriques, les électrons opéreront alors un effet direct dans les conditions indiquées plus haut, et on devra s'attendre à une influence exercée par la matière des électrodes entre lesquelles jaillissent les décharges. C'est ce point que nous examinerons plus spécialement ici en relatant quelques séries de résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

La fixation de l'oxyde d'azote par l'arc ayant donné lieu à d'importantes réalisations industrielles, on a été amené à faire diverses observations sur le rôle joué par la matière des électrodes. Comme matériel, on a plus particulièrement pris en considération, pour des raisons techniques, les métaux tels que le fer, le cuivre. Dans un brevet français²⁾, *Rossi* indique une liste de métaux faisant partie d'électrodes et formant des oxydes favorisant la combinaison de l'azote et de l'oxygène; ces métaux sont notamment les métaux alcalins et alcalino-terreux, l'aluminium, le silicium, le thorium, le cérium, le lanthane et l'yttrium. En revanche, d'après ce même brevet, les oxydes de fer, de manganèse, d'étain et de cuivre agiraient comme catalyseurs négatifs. Il ne donne d'ailleurs aucune précision sur les rendements obtenus et n'apporte pas non plus d'explication sur le mode d'action du matériel des électrodes.

Partant des considérations développées plus haut, nous nous sommes intéressé à l'influence qui pourrait être exercée par le matériel d'électrodes sur la production d'oxyde d'azote, en choisissant ces matières d'après les règles énoncées par *Spanner* relativement à l'émission thermionique. Lors de l'émission des électrons par les électrodes, il faudra en effet se baser sur le potentiel d'arrachement figurant dans la formule de *Richardson*, car ce potentiel d'arrachement sera prélevé sur la tension totale. On aura donc avantage à choisir un matériel d'électrodes de potentiel d'arrachement aussi bas que possible. Ainsi à égalité de vitesse des électrons au départ de l'électrode, on consommera d'autant moins d'énergie dans l'arc, et l'on pourra de la sorte contribuer à relever le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote³⁾.

¹⁾ *Briner, Boner et Rothen*, loc. cit.

²⁾ No. 463821, 1913.

³⁾ Ce rendement est, comme on le sait, très bas puisque, dans les fours électriques à oxyde d'azote alimentés par l'air, l'énergie chimique absorbée par la formation de l'oxyde d'azote ne représente pas plus de 3 à 4% de l'énergie électrique consommée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le problème expérimental consistait dès lors à constituer des électrodes avec des substances choisies, ainsi qu'il l'a été indiqué et à mesurer, toutes autres conditions aussi égales que possible, la tension de l'arc et le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote. Par raison de commodité, nous avons trouvé avantage à nous servir de métal comme support de ces substances. Ainsi en comparant chaque fois les résultats avec ceux qui sont obtenus, les électrodes étant réduites à ce support, il était plus facile d'établir l'influence du matériel de recouvrement. Dans ces conditions il n'était pas nécessaire de déterminer avec exactitude les valeurs absolues des grandeurs mesurées, les valeurs comparatives suffisant au but à atteindre. L'appareillage comprend¹⁾:

1^o Une chambre à arc comportant les électrodes, dont les pointes se trouvent à des distances mesurables et réglables. La tension de l'arc n'est pas déterminée uniquement par la distance des pointes, mais par la longueur réelle de l'arc, laquelle varie avec les points d'attache de l'arc sur l'électrode. Ces points d'attache se déplacent plus ou moins lors de la marche, ce qui occasionne des variations assez notables dans la tension. De ce fait résulte une certaine incertitude dans les mesures, que l'observation continue de la disposition de l'arc et la répétition des essais permettent néanmoins d'atténuer.

Pour recouvrir les électrodes lorsqu'il s'agit d'oxydes, on les a trempées dans une solution de nitrate, puis calcinées. Pour d'autres combinaisons que les oxydes, on a formé avec elles une pâte qui a été appliquée sur l'électrode, laquelle a été passée ensuite à la flamme.

2^o Une série de chambres d'oxydation suivies de barboteurs remplis d'acide sulfurique pour recueillir l'oxyde d'azote formé, lequel est dosé ensuite par la méthode nitrométrique.

3^o Des appareils de mesure pour la pression et le débit gazeux et pour l'intensité de l'arc i (milli-ampèremètre) et sa tension e (voltmètre de *Braun*).

Calcul du rendement.

Connaissant la quantité d'oxyde d'azote produit avec un régime électrique déterminé, et après une durée t donnée (les essais ont porté généralement sur une heure), nous avons calculé le rendement énergétique en l'exprimant en grammes d'acide nitrique au kilovolt-ampèreheure. Le rendement réel s'obtiendra en multipliant cette valeur par le facteur de puissance²⁾. Ainsi les rendements réels (exprimés en kilowattheures) seraient plus élevés; mais les valeurs absolues de ce rendement n'étant pas nécessaires pour établir l'influence des électrodes, nous ne les avons pas déterminées.

Nous avons de plus comparé les quantités q de NO formé en les rapportant, non plus au kilovolt-ampèreheure (ce qui donne $\frac{q}{e \cdot i \cdot t}$) mais aux quantités d'électricité qui ont circulé $\left(\frac{q}{i \cdot t}\right)$. Il suffit pour cela de multiplier le rendement en kilovolt-ampèreheure par la tension. Ainsi, il sera possible, dans les variations du rendement énergétique, de préciser la part qui revient spécialement à la variation de tension de l'arc.

Des nombreuses mesures effectuées, nous extrayons les résultats les plus caractéristiques, que nous rassemblons en tableaux. Dans ceux-ci, nous indiquons la nature des électrodes, le débit du courant gazeux, la pression qui règne dans le tube-laboratoire, la tension e de l'arc en volts, son intensité i en milliampères, le rendement R en kilovolt-ampèreheure et le rendement Rq rapporté à la quantité d'électricité ayant circulé, exprimé en kiloampèreheure. Chaque tableau ou série de tableaux se rapporte à des recouvrements formés par des oxydes ou d'autres combinaisons de métaux appartenant à un même groupe. On remarquera que chaque essai avec un recouvrement donné est précédé d'un essai à blanc, c'est-à-dire sans recouvrement, de façon à bien dégager l'effet produit par celui-ci.

¹⁾ Pour le détail des expériences, voir *Rivier*, thèse Genève, 1929.

²⁾ Celui-ci est généralement de l'ordre de grandeur de 0,8 (*Haber*).

Tableau I

Les premières mesures ont été entreprises dans le but de fixer le débit optimum, c'est-à-dire celui qui, dans nos appareils, conduisait au meilleur rendement; comme on peut s'en rendre compte d'après les chiffres de ce tableau, c'est le débit de 18 litres par heure qui s'est révélé comme étant le plus favorable.

Nature des électrodes	Débit	Pression	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>R</i>	<i>Rq</i>
Platine	6	72,5	850	18,85	23	196
„	12	72,5	850	20,54	26,5	225
„	18	72,5	850	19,5	27,5	238
„	24	72,5	850	20,4	23	198

Tableau II

Pour les raisons données dans l'introduction (publications de *Rossi*, de *Spanner* et de *Briner*, *Boner* et *Rothen*), il était tout indiqué de faire quelques mesures en vue de s'assurer si l'émissivité électronique des oxydes alcalino-terreux se manifeste dans la production de NO par l'arc électrique.

Nature des électrodes	Débit	Pression	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>R</i>	<i>Rq</i>
Pt	18	69,6	900	45	16,6	149
Pt + BaO	18	69,6	675	45	22,2	150
Pt	18	71,4	900	55	20,71	186
Pt + BaO	18	71,4	700	55	27,1	190
Pt	18	71	700	65	22,56	158
Pt + BaO	18	71	480	65	32,42	156
Pt	18	70	625	80	26,67	167
Pt + BaO	18	70	450	80	30,55	137
Cuivre	18	70	525	81	18	94,5
Cu + BaO	18	70	450	81	26,3	118
Nickel	18	70	525	81	19,4	102
Ni + BaO	18	70	425	81	22,6	96,1
Nickel	18	70	465	121,6	17,8	82,7
Ni + BaO	18	70	250	121,6	28,5	71,3
Fer	18	70	400	121,6	19,3	77,2
Fe + BaO	18	70	275	121,6	27,7	76,2

Dans cette série, les abaissements de tension sont bien marqués. Comme les rendements en quantité varient beaucoup moins dans un sens ou dans un autre, il en résulte des accroissements de rendement énergétique qui peuvent atteindre 30 à 40%.

En remplaçant le platine par le cuivre, le nickel ou le fer, on retrouve des abaissements de tension et des améliorations corrélatives du rendement du même ordre.

Tableau III

Nature des électrodes	Débit	Pression	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>R</i>	<i>Rq</i>
Pt	18	70	900	45	21,66	195
Pt + CaO	18	70	700	45	28,97	203
Pt	18	70	900	55	20,71	186
Pt + CaO	18	70	700	55	27,48	192
Pt	18	70	700	65	22,56	158
Pt + CaO	18	70	625	65	23,1	144
Pt	18	71,4	650	70	17	110
Pt + CaO	18	71,4	550	70	15,52	85,4
Pt	18	70	625	80	26,67	107
Pt + CaO	18	70	450	80	27,8	125
Fe	18	70	400	121,6	19,1	76
Fe + CaO	18	70	400	121,6	19	76
Pt	18	70	900	45	21,66	195
Pt + SrO	18	70	700	45	32,77	229
Pt	18	70,8	750	55	21,83	164
Pt + SrO	18	70	750	55	23,74	178
Pt	18	71	700	65	22,56	158
Pt + SrO	18	71	600	65	26,94	162
Pt	18	70	625	80	26,67	167
Pt + SrO	18	70	412	80	29,92	123

Les mêmes observations peuvent être faites que pour le tableau II. Cependant les abaissements de tension et les améliorations du rendement sont en général moins régulières et moins marquées que pour l'oxyde de baryum.

Nous constatons pour ces trois métaux des variations relativement faibles de la tension et peu ou point d'amélioration du rendement. Dans cette série des oxydes des métaux du 2ème groupe, l'ordre croissant

des pouvoirs émissifs thermioniques tel qu'il a été établi par *Spanner*, lequel correspond à l'ordre décroissant des potentiels d'ionisation en volts des métaux¹⁾,

Be	Zn	Mg	Ca	Sr	Ba
9,5	9,35	7,61	6,09	5,67	5,19

représente bien à peu près l'ordre croissant des abaissements de tension et des améliorations du rendement énergétique. C'est l'oxyde de glucinium BeO (métal dont le nombre atomique est le plus faible) qui donne les rendements les plus bas, et l'oxyde de baryum (nombre atomique élevé) qui donne les rendements les plus forts. Quant au zinc, les rendements sont faibles; mais le zinc est caractérisé par un potentiel d'ionisation élevé (9,35 volts).

Tableau IV

Nature des électrodes	Débit	Pression	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>R</i>	<i>R_q</i>
Pt	18	70	700	81	21,2	148
Pt + BeO	18	70	700	81	16,3	114
Pt	18	70	625	102,4	20,9	131
Pt + BeO	18	70	575	102,4	18,8	108
Pt	18	71	650	70	17	111
Pt + MgO	18	71	650	70	17,55	114
Pt	18	70	590	81	21,3	126
Pt + ZnO	18	70	600	81	19,7	118

Recouvrement formé par des mélanges d'oxydes alcalino-terreux.

Dans le travail précédemment cité²⁾, il avait été reconnu que le mélange équimoléculaire d'oxydes de baryum, de strontium et de calcium, exerçait une action plus marquée que chacun des oxydes pris isolément sur la formation de l'oxyde d'azote par voie thermique. D'autre part, *Spanner*³⁾ avait enregistré un pouvoir émissif électronique particulièrement fort pour un recouvrement formé de 92% de CaO, de 4% de SrO et de 4% de BaO. Les essais effectués sur ces deux mélanges n'ont pas donné d'amélioration sur les valeurs observées pour les oxydes alcalino-terreux utilisés séparément. Sur ce point, le parallélisme dont il a été question plus haut ne se manifeste donc pas.

¹⁾ On trouvera un tableau relativement complet de ces potentiels d'ionisation dressé par *Rolla et Piccardi*, dans *Phil. Magaz.*, **7**, 286 (1929).

²⁾ *Briner, Boner et Rothen*, loc. cit.

³⁾ loc. cit.

Tableau V

Métaux trivalents.

Nature des électrodes	Débit	Pression	e	i	R	Rq
Pt	18	69,6	1200	19,5	27,3	328
Pt + Al ₂ O ₃	18	69,6	1200	19,5	26,6	319
Pt	18	70	700	81,5	19,6	138
Pt + Fe ₃ O ₃	18	70	700	81,3	11,2	78,4

L'oxyde d'aluminium n'a pas donné lieu à des abaissements de tension; les diminutions de rendement sont faibles. Pour l'oxyde de fer, la tension est restée à peu près la même; mais le rendement a subi une diminution assez forte, ce qui confirme l'indication donnée dans le brevet *Rossi*.

Tableau VI

Métaux de valence supérieure.

Nature des électrodes	Débit	Pression	e	i	R	Rq
Pt	18	70	590	81	21,3	126
Pt + oxyde de zirconium	18	70	600	81	19,7	118
Pt	18	69,6	1300	19,5	25,6	333
Pt + oxyde de thorium	18	69,6	1175	19,5	26,7	314
Pt	18	69,6	900	45	21,66	195
Pt + oxyde de thorium	18	69,6	800	45	22,16	177
Pt	18	70	700	65	22,56	158
Pt + oxyde de thorium	18	70	675	65	23,52	158

Conformément aux règles de parallélisme mentionnées plus haut, l'oxyde de thorium (métal à nombre atomique le plus élevé) a donné un abaissement de tension et une légère amélioration de rendement, alors que, pour l'oxyde de zirconium (nombre atomique inférieur), on a noté une faible augmentation de la tension et une diminution plus marquée du rendement.

Pour ces oxydes, les abaissements de tension sont très nets. Quant au rendement, il augmente ou diminue faiblement. La forte augmentation enregistrée pour l'oxyde de lanthane à l'intensité 81 milliampères ne s'est pas maintenue pour l'intensité 102 milliampères.

Tableau VII

Terres rares.

Nature des électrodes	Débit	Pression	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>R</i>	<i>Rq</i>
Pt	18	45,5	850	19,5	31,42	267
Pt + oxyde de cérium	18	45,5	875	19,5	23,31	204
Pt	18	70	525	81,5	19,8	104
Pt + oxyde de didyme	18	70	450	81,5	21	94,5
Pt	18	70	700	81	18,2	148
Pt + oxyde de praseodyme	18	70	625	81	18,7	117
Pt	18	70	700	81	21,2	148
Pt + oxyde de lanthane	18	70	600	81	30	120
Pt	18	70	625	102,4	20,9	131
Pt + oxyde de lanthane	18	70	570	102,4	17,1	97,5
Pt	18	70	625	102,4	20,9	131
Pt + oxyde d'yttrium	18	70	550	102,4	19,16	108

Mélanges d'oxyde de thorium et d'oxyde de cérium.

On sait que l'émission lumineuse des mélanges oxyde de cérium—oxyde de thorium, varie très sensiblement avec les proportions des constituants; cette émission passe par un maximum pour le mélange proposé par *Auer*. Nous nous sommes demandé si des abaissements de tension plus marqués se manifesteraient pour certains mélanges. Les mesures effectuées sur des mélanges à diverses teneurs (mélanges riches en oxyde de thorium, mélanges riches en oxyde de cérium) n'ont pas donné de résultats différents.

Tableau VIII

Recouvrement formé par des combinaisons de métaux alcalins.

Il n'était pas question d'utiliser, pour le recouvrement, les oxydes des métaux alcalins; nous avons donc eu recours, comme matériel de recouvrement, à des combinaisons de ces métaux présentant des points de fusion aussi élevés que possible, et nous avons été amenés tout naturellement à nous servir de silicates naturels, qui sont des combinaisons plus ou moins complexes¹⁾. Ce faisant, nous nous sommes

¹⁾ Quelques échantillons de ces minéraux nous ont été obligeamment donnés par le Service géologique du Musée d'Histoire naturelle de Genève, auquel nous exprimons nos vifs remerciements.

basés sur la remarque de *Spanner*, d'après laquelle le pouvoir émissif des métalloïdes accompagnant les métaux dans la combinaison n'intervient pas beaucoup dans l'émission totale.

Nature des électrodes	Débit	Pression	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>R</i>	<i>Rq</i>
Pt	18	70	590	81	21,3	126
Pt + pollux	18	70	350	81	25,7	90
Cu	18	70	525	81	17,5	91,8
Cu + pollux	18	70	400	81	23,8	95,2
Ni	18	70	525	81	19,4	102
Ni + pollux	18	70	350	81	27,2	95,2
Pt	18	70	510	81	19,8	101
Pt + orthose	18	70	350	81	25,76	90,2
Ni	18	70	525	81	19,4	102
Ni + orthose	18	70	420	81	17,2	72,2
Ni	18	70	475	121,6	17,8	84,6
Ni + orthose	18	70	380	121,6	19,9	75,6
Pt	18	70	510	81	19,8	101
Pt + leucite	18	70	500	81	21,85	109
Ni	18	70	475	121,6	17,8	84,6
Ni + leucite	18	70	275	121,6	23,1	13,5
Pt	18	70	590	81	21,3	126
Pt + lépidolithe	18	70	450	81	26,2	113

Étant donné la nature complexe du recouvrement des électrodes, les mesures n'ont pas donné des résultats aussi nets et aussi réguliers que les oxydes alcalino-terreux. Néanmoins, pour toutes ces combinaisons des métaux alcalins, on a enregistré, comme on le constate par la consultation du tableau, des abaissements de tensions généralement assez marqués accompagnés de bonnes améliorations du rendement énergétique.

Le pollux de l'île d'Elbe est un silicate double d'alumine et de césium, qui peut contenir jusqu'à 34% d'oxyde de césium. Comme on le voit dans le tableau, il a provoqué une très forte chute de tension, sur un support de platine, de cuivre ou de nickel. L'orthose, silicate double de potassium et d'aluminium, renfermant environ 15% de potassium, a donné lieu à un abaissement de tension; mais le rendement ne s'est pas élevé dans la même mesure. La leucite, silicate d'aluminium et de potassium, renfermant environ 17% de potassium, nous a fourni des chiffres assez variables. Remarquons tout particulièrement

l'essai qui a donné lieu à un abaissement de la tension de 425 à 275 volts. La variabilité des chiffres est due au fait, que l'adhérence du minéral contre l'électrode était défectueuse. La lépidolithe, silicate d'aluminium, de potassium et de lithium, renfermant environ 2,3% de lithium, présente les mêmes caractéristiques que les recouvrements précédents. Pour ce corps, une partie de l'action est sans doute attribuable aux oxydes de césium et de rubidium qui sont contenus dans la lépidolithe (0,3% environ de Rb et de Cs).

Une mesure a été faite avec un recouvrement d'électrodes formé par de la pechblende, ceci en vue d'examiner si un abaissement de tension se manifestait du fait de la teneur en radium de la pechblende. L'expérience a montré que ce recouvrement n'a pas exercé d'effet appréciable.

Remarques générales.

Pour les diverses substances utilisées comme matériel de recouvrement, on a enregistré un parallélisme plus ou moins marqué entre la facilité d'émission électronique mesurée par le pouvoir émissif thermoionique (ou par l'inverse du potentiel d'ionisation des métaux) d'une part, et le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote par l'arc d'autre part. Dans un même groupe, l'amélioration du rendement est plus forte pour les oxydes ou composés des métaux à nombre atomique le plus élevé. Parmi les différents groupes, c'est le groupe des oxydes composés des métaux alcalins ou alcalino-terreux qui exerce l'action la plus favorable.

Résumé et conclusion.

A propos de la production de l'oxyde d'azote par le procédé à l'arc, des considérations générales sont développées pour préciser le problème de l'action chimique des décharges électriques, tel qu'il se présente à la lumière des connaissances actuelles.

L'influence des électrodes a été étudiée du point de vue théorique et expérimental, en se fondant sur l'émission plus ou moins facile d'électrons, caractérisée par le pouvoir émissif thermionique du matériel de recouvrement de l'électrode ou le potentiel d'ionisation des métaux faisant partie de ce matériel. Il ressort des résultats expérimentaux que les oxydes ou composés des métaux à pouvoir émissif électronique élevé et à faible potentiel d'ionisation abaissent la tension de l'arc et augmentent le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote; cette constatation met en évidence un des modes d'action électronique des décharges électriques dans les phénomènes chimiques.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique,
juillet 1929.

Ein modifizierter Curtius'scher Abbau IV ¹⁾. Der Abbau des Perhydro-norbixins.

(Vorläufige Mitteilung)

von C. Naegeli und P. Lendorff.

(24. VII. 29.)

Im Anschluss an Versuche, höher- und niedermolekulare zwei- und mehrbasische Carbonsäuren bezw. Estersäuren unserem modifizierten Curtius'schen Abbau zu unterwerfen, über welche Versuche wir in Kürze berichten werden, haben wir uns die Aufgabe gestellt, das Verfahren auch auf das perhydrierte Norbixin bezw. auf das perhydrierte Bixin zu übertragen, um gegebenenfalls durch systematische Weiterführung des Abbaus das Kohlenstoff-Skelett der Farbstoffmolekel endgültig festzulegen. Der Abbau des perhydrierten Bixins muss überdies, sofern sich die heute den Verbindungen zuerteilten Formelbilder bestätigen, in zwei Stufen zum perhydrierten Crocetin führen, so dass damit auch die Konstitution des letzteren bewiesen wäre. Als Zwischenprodukte werden wir hierbei ω -Amino- und ω -Oxy-Carbonsäuren erhalten, deren Anhydride als hochmolekulare, ringgeschlossene, methylierte Lactame bezw. Lactone zu interessanten Vergleichen mit den auf anderen Wegen gewonnenen nichtmethylierten Verbindungen Anlass geben werden.

Wir haben bisher nur das perhydrierte Norbixin dem Abbau unterworfen. Die Versuche sind gelungen. Da wir infolge der Ferien an der Fortführung der Arbeiten für einige Zeit verhindert sind, wollen wir über die bis heute vorliegenden noch recht unvollständigen Resultate kurz Bericht erstatten. Leider standen uns nur wenige Gramme perhydriertes Norbixin zur Verfügung²⁾, sodass es uns nicht möglich war, mit dem erhaltenen Diamin mehr wie vorläufige, der Charakteristik desselben dienende Umsetzungen zu machen. Sie werden im Herbst eine genauere Ausarbeitung finden. Wir haben bisher das Chlorhydrat des Diamins, welches wir bei der gegenwärtigen Unmöglichkeit, der Verbindung einen endgültigen systematischen Namen zu erteilen, als Bixamin bezeichnen möchten, sein Chloroplatinat, das Chloraurat, das Pikrat, die Acetyl-, p-Nitro-benzoyl- und Carbamid-säure-Verbindungen dargestellt, von welchen wir aber nur die erstgenannten drei Körper in etwas grösserer Menge bereiteten und der Analyse unterwarfen. Als Nebenprodukt erhielten wir ein Gemisch der ω -Oxy-carbonsäuren, welche wir durch Analyse ihrer Platinchlorid-Doppelsalze charakterisierten.

¹⁾ III. Mitteilung, vergl. Helv. **12**, 227 (1929).

²⁾ Für dessen gütige Überlassung wir Herrn Prof. P. Karrer auch an dieser Stelle danken möchten.

Das Säurechlorid gewannen wir mit Hilfe von Thionylchlorid. Die Chlorierung war unter den gewählten Bedingungen offenbar noch unvollständig; denn wir erhielten nach dem Abbau nur ca. 50% Bixammoniumchlorid neben, wie erwähnt, sehr wahrscheinlich grösseren Mengen der Chlorhydrate der ω -Aminocarbonsäuren. Unverändertes Perhydro-norbixin konnten wir nicht mehr nachweisen. Wir werden uns in erster Linie bemühen, durch Abänderung der Chlorierungs-Methode die Ausbeute an Bixamin auf die bei den anderen Carbonsäuren übliche¹⁾ zu bringen.

Das Bixamin-chlorhydrat ist ein im reinen Zustand luftbeständiges, fast farbloses Pulver, leicht löslich in Wasser, Alkohol und heisser konzentrierter Salzsäure, schwer löslich in Äther, Aceton und kalter Salzsäure. Weder das Chlorhydrat noch irgend eines der bisher dargestellten Derivate konnten wir kristallisiert erhalten. Die angenehmsten Eigenschaften zeigten übrigens das Chlorhydrat, das Chloroplatinat und das Chloraurat. Das Gemisch der Chlorhydrate der ω -Aminosäuren ist ein zähflüssiges, bräunlichgelbes Öl. Wir haben es vorläufig nur durch die Analyse der Chloroplatinate charakterisiert.

Die Analysen zeigen merkwürdigerweise für fast alle bisher berücksichtigten Bestandteile Werte, welche zwischen denen für die Formeln von *Heiduschka* und *Panzer*²⁾ einerseits und von *Herzig* und *Faltis*³⁾ andererseits berechneten Zahlen liegen. Sie begünstigen bald die eine, bald die andere Formel; doch möchten wir ausdrücklich hervorheben, dass sie auf keinen Fall irgend eine Bedeutung für die Bevorzugung einer der beiden beanspruchen können. Denn wir haben, was ja die Analysen erweisen, trotz sorgfältiger Reinigung offenbar keine völlig einheitliche Substanz vor uns. Legen wir der Berechnung z. B. die nach unseren heutigen Kenntnissen wahrscheinlichere, von *Heiduschka* und *Panzer* vorgeschlagene Bruttoformel zu Grunde, so liegen die gefundenen Werte zwar alle zu tief, doch könnten die Abweichungen dann einem Gehalt an Aminosäuren oder anderen sauerstoffhaltigen Substanzen oder der Gegenwart homologer Stoffe zugeschrieben werden. Wir werden selbstverständlich versuchen, hierüber später eindeutigen Bericht zu geben.

Experimentelles.

Bixamin-chlorhydrat (Zwei Versuche).

3 g Perhydro-norbixin wurden in der früher⁴⁾ beschriebenen Apparatur mit 18 g reinen, farblosen Thionylchlorids während zwei (bezw. vier) Stunden unter Feuchtigkeitsabschluss auf 80° erhitzt. Die Flüssigkeit

¹⁾ Vergl. *C. Naegeli, Lydia Grüntuch und P. Lendorff, Helv.* **12**, 227 (1929). Auch beim Abbau der Sebacinsäure erhielten wir mehr wie 80% der Theorie Octodecylamin; hierüber in einer bald folgenden Mitteilung.

²⁾ *A. Heiduschka und A. Panzer, B.* **50**, 546, 1525 (1917).

³⁾ *J. Herzig und F. Faltis, M.* **35**, 997 (1914); *B.* **50**, 927 (1917).

⁴⁾ Vergl. III. Mitteilung, loc. cit.

war nach dieser Zeit nur wenig dunkler geworden. Wir haben darauf die Hauptmenge des Thionylchlorids an der Wasserstrahlpumpe entfernt¹⁾, die letzten Reste durch mehrfaches Abdampfen mit trockenem Benzol unter vermindertem Druck beseitigt, das Säurechlorid in 10 cm³ Benzol aufgenommen und mit etwas mehr als der berechneten Menge (1,1 bezw. 1,2 g statt ber. 0,99 g) selbst nach *Thiele* bereiteten Natriumazids versetzt. Die Mischung erwärmte sich, unter Stickstoffentwicklung, von selbst. Wir haben dann die Reaktion durch Erhitzen des Kölbchens im Paraffinöl-Bad auf maximal 90° zu Ende geführt, wobei nach einer Stunde 75 (bezw. 89)% der Theorie Stickstoff abgespalten waren. Das unfiltrierte Reaktionsgemisch wurde darauf mit 15 cm³ konz. Salzsäure 45 Minuten auf 90° erhitzt. Das Ende der Kohlendioxydabspaltung konnte wegen der Chlorwasserstoffentwicklung nicht deutlich erkannt werden. Benzol und Salzsäure wurden an der Wasserstrahlpumpe entfernt, der braune, schmierige Rückstand in warmem, absoluten Alkohol aufgenommen, die Lösung vom anorganischen Rückstand abfiltriert, mit Tierkohle behandelt und das Bixamin-chlorhydrat mit absolutem Äther aus der immer noch stark braun gefärbten Lösung gefällt. Es wurde auf der Nutsche gesammelt, mit Äther gewaschen und noch zweimal aus Alkohol umgefällt, wobei die alkoholische Lösung einmal während zwei Stunden mit Tierkohle am Rückflusskühler gekocht wurde. Zum Schluss wurde das Chlorhydrat durch wässriges Alkali in das freie Amin übergeführt, dieses in Äther aufgenommen, wobei etwas harzige Substanz ungelöst blieb, die ätherische Lösung mit festem Natriumhydroxyd und Natrium getrocknet und der Äther bei gelinder Wärme, zuletzt unter vermindertem Druck, verdampft, um auf diesem Wege das aus eventuell vorhanden gewesenem Ammoniumchlorid gebildete Ammoniak zu entfernen. Der Rückstand wurde neuerdings in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Natriumhydroxyd und mit Natrium getrocknet, das Chlorhydrat mit trockenem Chlorwasserstoff ausgefällt und auf der Nutsche gesammelt. Äther-feucht ist es hygroskopisch; denn in einem Versuch sinterte die zu oberst liegende Substanz-Schicht nach dem Waschen mit Äther zu einer dunklen Masse, die aber nach dem Trocknen und Pulverisieren wieder nahezu farblos wurde. In reinem, trockenem Zustand ist das Chlorhydrat vollkommen luftbeständig. Schwach gelblich gefärbtes Pulver, welches von 147° an sintert. Wir versuchten, es aus heisser, konz. Salzsäure umzukristallisieren. Beim Abkühlen der Lösung fiel tatsächlich das Chlorhydrat in mikro-krystalliner Form wieder aus, war aber, ähnlich wie das Undecylamin-chlorhydrat²⁾, durch Filtration nicht zu isolieren, da es sofort die Poren der Filter verstopfte. Wir versuchten, es durch

¹⁾ Hierzu dient ein auf das Kölbchen geschliffenes, spitzwinklig abgebogenes Rohr, welches wir direkt mit der Wasserstrahlpumpe verbinden.

²⁾ Vergl. III. Mitteilung, loc. cit.

Eindampfen seiner salzsauren Lösung wieder zu gewinnen, doch wurde es hierbei offenbar zu einem Teil zersetzt.

Analyse des bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Körpers:

0,00708 g Subst. gaben	0,420 cm ³ N ₂ (20°, 724 mm)	
0,00370 g Subst. gaben	0,226 cm ³ N ₂ (23°, 730 mm)	
0,00824 g Subst. gaben	0,488 cm ³ N ₂ (23°, 729 mm)	
0,00516 g Subst. gaben	0,316 cm ³ N ₂ (23°, 728 mm)	
0,02269 g Subst. gaben	0,01551 g AgCl	
0,02356 g Subst. gaben	0,01607 g AgCl	
0,02396 g Subst. gaben	0,01642 g AgCl	
C ₂₂ H ₅₀ N ₂ Cl ₂ (413,33) ¹⁾	Ber. N 6,78	Cl 17,16%
C ₂₃ H ₅₀ N ₂ Cl ₂ (425,33) ²⁾	Ber. „ 6,59	„ 16,67%
	Gef. „ 6,58; 6,77; 6,55; 6,77;	„ 16,91; 16,87; 16,95%

Das Bixamin-chlorhydrat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und heisser konz. Salzsäure, schwer dagegen in Äther, Aceton und kalter Salzsäure. Die konz. alkoholische Lösung ist tiefbraun gefärbt.

Die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen hinterliessen nach dem Eindunsten ein braunes, zähes Öl, aus welchem mit verdünntem wässrigem Alkali kein unverändertes Perhydro-norbixin extrahiert werden konnte. Andererseits löste sich der Rückstand fast vollständig in Äther, während er nach der Behandlung mit Alkali nur zu einem geringen Teil in Äther übergang und aus demselben durch trockenes Chlorwasserstoffgas als ölig, weingelber Körper wieder gefällt wurde. Grössere Mengen von Bixamin-chlorhydrat können folglich im Rückstand auch nicht mehr enthalten sein, und wir vermuten daher, dass er zur Hauptsache aus einem Gemisch der ω -Aminocarbonsäuren bestehe. Dass sie darin enthalten sind, haben wir durch Analyse der aus alkoholischer Lösung mit Platinchlorid erhaltenen Chloroplatinate bewiesen. Diese sind in Alkohol und Wasser schwer löslich, und wir haben sie daher nur durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln reinigen können.

	0,01801 g Subst. gaben	0,00295 g Pt
	0,02040 g Subst. gaben	0,00337 g Pt
<i>Heiduschka und Panzer</i> (C ₂₃ H ₄₈ O ₂ N) ₂ PtCl ₆ (1148,70)	Ber. Pt	17,00%
<i>Herzig und Faltis</i> (C ₂₄ H ₄₈ O ₂ N) ₂ PtCl ₆ (1172,70)	Ber. „	16,64%
	Gef. „	16,38; 16,52%

Das freie Amin ist ein braunes Öl. Wir haben es nicht näher untersucht, eine kleine Probe dagegen in das grünlichgelbe Pikrat übergeführt, welches in Alkohol leicht, in Äther und Wasser schwerer löslich ist. Wir werden es später genauer charakterisieren.

Bixammonium-chloroplatinat.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Bixamin-chlorhydrats mit wässriger Platinchlorid-Lösung. Hellgelber, käsiger Nieder-

¹⁾ *Heiduschka und Panzer.*

²⁾ *Herzig und Faltis.*

schlag, unlöslich in Wasser und Alkohol und daher nur durch Auskochen mit Wasser und mit Alkohol von event. mitgerissenen Substanzen zu reinigen. Es verfärbt sich bei ca. 208° unter Sinterung.

Die Analyse auf Stickstoff bereitete keine Schwierigkeiten, wohl aber die Bestimmung des Platingehaltes. Die trockene Veraschung ist nämlich von starker Rauchentwicklung begleitet, sodass Platinverluste leicht möglich sind. Die Substanz ist selbst gegen heisse rauchende Salpetersäure stabil, sodass es uns nicht möglich war, die trockene Veraschung durch mehrfaches Abrauchen der Substanz mit der Säure zu umgehen.

Analyse der bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz:

0,00922 g Subst. gaben	0,304 cm ³ N ₂ (21°, 732 mm)
0,01646 g Subst. gaben	0,00427 g Pt
0,01587 g Subst. gaben	0,00404 g Pt
0,01757 g Subst. gaben	0,00454 g Pt
0,02037 g Subst. gaben	0,00521 g Pt
0,01312 g Subst. gaben	0,00335 g Pt
0,01217 g Subst. gaben	0,00312 g Pt

H. u. P. (C₂₂H₅₀N₂)PtCl₆ (750,33) Ber. N 3,73 Pt 26,01%

H. u. F. (C₂₃H₅₀N₂)PtCl₆ (762,33) Ber. „ 3,68 „ 25,60%

Gef. „ 3,69 „ 25,94; 25,46; 25,84; 25,58; 25,53; 25,64%

Bixammonium-chloroaurat.

Aus der wässrigen Lösung des Bixamins mit konz. wässriger Goldchloridlösung. Filtrieren, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator. Das zunächst etwas harzige, schön gelbe Produkt wurde hierbei fest. Ein Versuch, es aus heissem Alkohol mit heissem Wasser umzufällen, misslang, da die Verbindung oberhalb 65 bis 70° sich unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt. Aus demselben Grunde war es nicht möglich, das Präparat bei höherer Temperatur für die Analyse zu trocknen, womit die tiefen Gold-Werte zu erklären sein werden.

0,01042 g Subst. gaben 0,274 cm³ N₂ (22°, 731 mm)

0,01049 g Subst. gaben 0,00400 g Au

0,01348 g Subst. gaben 0,00510 g Au

H. und P. (C₂₂H₅₀N₂)(AuCl₄)₂ (1020,49) Ber. N 2,75 Au 38,65%

H. und F. (C₂₃H₅₀N₂)(AuCl₄)₂ (1032,49) Ber. „ 2,71 „ 38,20%

Gef. „ 2,93 „ 38,13; 37,83%

Da sich die höhermolekularen, aliphatischen Amine allgemein gut durch ihre schön krystallisierenden Carbamide charakterisieren lassen, versuchten wir, auch das Bixamin-chlorhydrat in die Di-carbamid-säure-Verbindung überzuführen. Nach mehrmaligem Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcyanat und nach der Abtrennung der anorganischen Salze durch Waschen mit Wasser und Aufnehmen der entstandenen Verbindung in absolutem Alkohol erhielten wir einen Körper, der keine Tendenz zur

Krystallisation zeigte und selbst nach längerem Stehen über Phosphor-pentoxyd noch etwas klebrig blieb. Seine Stickstoff-Werte lagen zu tief (12,47; 12,48%; Ber. 13,14% (*H.* und *P.*); 12,78% (*H.* und *F.*) Stickstoff).

Nur in Reagensglas-Versuchen haben wir vorläufig auch die Bildung der (öligen) Acetyl-, der (öligen) Benzoyl- und der (festen) p-Nitrobenzoyl-Verbindungen wie auch die Existenz von in Wasser nicht sonderlich schwerlöslichen Doppelsalzen mit Quecksilber(II)chlorid, Kupfer(II)chlorid und Cadmiumchlorid nachgewiesen.

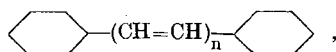
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über konjugierte Doppelbindungen X¹⁾. Zur Kenntnis der Äthylengruppe als Chromophor

von Richard Kuhn und Alfred Winterstein.

(14. VIII. 29.)

Es ist bekannt, dass die Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen in hohem Masse von der Natur der Substituenten an den Doppelbindungen abhängt und dass auch stereochemische Unterschiede für die Farbe von Bedeutung sind²⁾. In homologen Reihen kommt jedoch der Äthylenbindung ein annähernd konstanter Farbwert zu, so dass mit steigender Zahl der Doppelbindungen die Farbe sich gesetzmässig vertieft. Dies hat in ausgezeichneten Untersuchungen *W. König*³⁾ an zahlreichen Farbstoffen der Cyaninreihe dargetan. Einfacher sind die in unserer I. Mitteilung⁴⁾ beschriebenen Diphenyl-poly-ene



in denen die Zahl der Doppelbindungen *n* von 1—8 ansteigt.

Wir wollen nun an Hand von Beispielen zeigen, wie es möglich ist, aus der Farbe ungesättigter Verbindungen der Poly-enreihe Schlussfolgerungen auf deren Konstitution zu ziehen, um unsere Erfahrungen an den synthetischen Verbindungen der Erforschung verwandter Naturprodukte nutzbar zu machen. Zunächst lassen sich gewisse Formeln, die zur Diskussion stehen, ausschliessen. Wenn die quantitativen Absorptionsspektren bekannt sind, werden verfeinerte Schlussfolgerungen möglich sein.

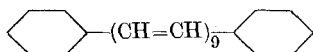
¹⁾ IX. Mitteilung: *R. Kuhn* und *W. Wiegand*, *Helv.* **12**, 499 (1929).

²⁾ *trans*-Dibenzoyl-äthylen ist z. B. farblos, *cis*-Dibenzoyl-äthylen intensiv gelb. Weitere Beispiele, *A. Werner*, *Lehrb. d. Stereochemie*, Jena 1904, S. 214.

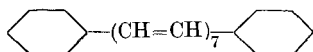
³⁾ Zusammenfassend *Z. angew. Ch.* **38**, 743 (1925); *W. König* und *W. Meier*, *J. pr.* [2] **109**, 324 (1925); *W. König*, *B.* **58**, 2559 (1926); *J. pr.* [2] **112**, 1 (1926).

⁴⁾ *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, *Helv.* **11**, 87 (1928).

Um die Farbe des Bixins zu erklären, nehmen *F. Faltis* und *F. Vieböck*¹⁾ an, dass von den 9 Doppelbindungen, die *J. Herzig* und *F. Faltis*²⁾ nachgewiesen haben, 2 einem Fulvenring angehören. Es scheint ihnen zweifelhaft, ob „die Konjugierung der aliphatischen Doppelbindungen mit den Carboxylgruppen denselben Effekt auf die Farbigkeit ausübt, wie die Nachbarschaft mit den Phenylgruppen in den Diphenyl-polyenen.“ Wenn wir Norbixin und Iso-norbixin mit der Farbenskala der Diphenyl-poly-ene vergleichen, so kommen diese Verbindungen unmittelbar hinter das Diphenyl-hexadeca-octa-en zu stehen³⁾. Die Farbe des neunfach ungesättigten Bixins entspricht derjenigen, die wir für den Kohlenwasserstoff



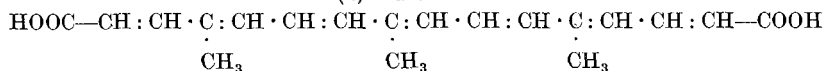
erwarten. Die Farbe des siebenfach ungesättigten α -Crocetins ist von derjenigen des Diphenyl-tetradeca-hepta-ens



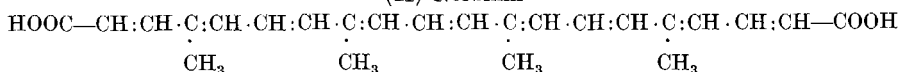
kaum zu unterscheiden.

Wir haben nun für Bixin⁴⁾ und α -Crocetin⁵⁾ Formeln vorgeschlagen, die — von den seitenständigen Methylgruppen abgesehen — aus den Formeln der synthetischen Verbindungen gleicher Doppelbindungszahl durch Ersatz der Phenyle gegen Carboxyle hervorgehen.

(I) α -Crocetin

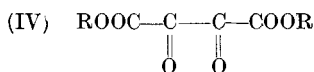
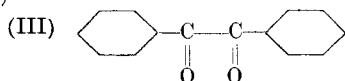


(II) Norbixin



Die freilich nur *annähernd* gleiche Bedeutung von Phenyl und Carboxyl für die Farbe ungesättigter Verbindungen, die *F. Faltis* und *F. Vieböck* in Zweifel ziehen, war aus einer Reihe von Beispielen bekannt.

Benzil (III) und Dioxy-weinsäure-ester (IV) sind gelb, bzw. orange-gelb⁶⁾.



¹⁾ B. 62, 701 (1929).

²⁾ A. 431, 46 (1923).

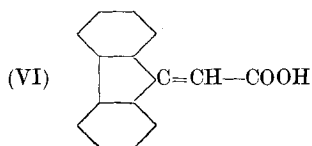
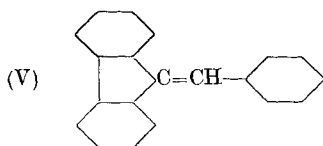
³⁾ Wir vergleichen die Farben der fein krystallisierten Verbindungen gegen einen schwarzen Untergrund, um von dem lebhaften Oberflächenglanz grösserer Krystalle nicht gestört zu werden. Man kann auch die Farben der Präparate nach dem Verreiben auf weissen Tonplatten vergleichen.

⁴⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. 11, 427 (1928).

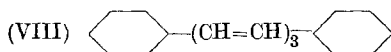
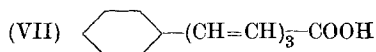
⁵⁾ R. Kuhn, Zürcher Chem. Ges., 2. Mai 1928; gemeinsam mit A. Winterstein und W. Wiegand, Helv. 11, 716 (1928). P. Karrer und H. Salomon, Helv. 11, 711 (1928).

⁶⁾ Über den Einfluss der Salzbildung siehe weiter unten.

Das strohgelbe Benzal-fluoren (V) wird in der Farbe von der chromgelben Diphenylen-acrylsäure (VI) sogar übertroffen.



Die Phenyl-hexatri-en-carbonsäure (VII) und ihr Methyl-ester stehen hinter dem hellgrüngelben Diphenyl-hexatri-en (VIII) kaum zurück.

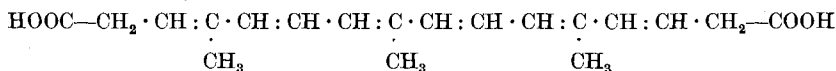


Unter der Analysenquarzlampe von *W. C. Heraeus* zeigt Phenyl-butadien-carbonsäure eine ganz ähnliche blauviolette Fluoreszenz wie Diphenyl-butadien.

Nach den bisher an ungesättigten Carbonsäuren vorliegenden Erfahrungen geben somit die von uns für Bixin und Crocetin vorgeschlagenen Formeln die Farbe dieser Verbindungen richtig wieder. Cinnamyliden-fulven, das wir zum Vergleich mit den Vorstellungen von *F. Faltis* und *F. Vieböck* nach *J. Thiele*¹⁾ dargestellt haben, hat im festen und gelösten Zustand annähernd die Farbe des Norbixins²⁾. Die Bixinformel von *F. Faltis* und *F. Vieböck* lässt eine tief blauschwarze Verbindung erwarten, die von organischen Lösungsmitteln mit violetter, nicht mit braunroter Farbe aufgenommen wird.

Bei der Salzbildung der Poly-en-dicarbonensäuren findet bedeutende Farbaufhellung statt. Die Alkalisalze des Bixins stehen in der Farbe zwischen Hexa-en und Hepta-en, die des Crocetins zwischen Tetra-en und Penta-en. Die Verschiebung der Farbe entspricht somit einem scheinbaren Verlust von 2—3 Doppelbindungen. Auch diese Erscheinung ist von synthetischen Poly-en-carbonsäuren her bekannt. Die blassgelbe Phenyl-hexatri-en-carbonsäure und die braungelbe 6-Phenyl-hexatri-en-1,1'-dicarbonensäure geben vollkommen farblose Alkalisalze³⁾.

Eine konjugierte COOH-Gruppe ist wie eine konjugierte C₆H₅-Gruppe durchschnittlich 1½ Doppelbindungen äquivalent. Die Farbe des schwefelgelben Dihydro-crocetins von *P. Karrer*, *A. Helfenstein* und *R. Widmer*⁴⁾



liegt, wie zu erwarten, zwischen Tri-en und Tetra-en. Sie ist etwa 4 Einheiten heller als die Farbe des Crocetins, nämlich um 3 Einheiten wegen Unterbrechung der Konjugation zwischen Carboxylen und Poly-enkette

¹⁾ A. 348, 9 (1906).

²⁾ Noch auffallender gleicht das Cinnamyliden-fulven dem Capsanthin.

³⁾ *D. Vorländer*, *E. Fischer* und *K. Kunze*, B. 58, 1284 (1925).

⁴⁾ *Helv.* 11, 1201 (1928).

und um 1 Einheit wegen des Verlustes von 1 Doppelbindung. Die Farbe des Dihydro-norbixins¹⁾ entspricht etwa derjenigen des Penta-ens. Auch hier wird die Farbe um etwa 4 Einheiten aufgehellt.

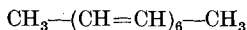
Aus der Reihe

Dibenzyl-octatetra-en (4 aliph. Doppelb.) farblos,
 Dihydro-crocetin (6 aliph. Doppelbindungen) schwefelgelb,
 Dihydro-norbixin (8 aliph. Doppelbindungen) orange gelb

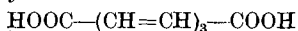
und aus der Reihe

Diphenyl-butadi-en (6 arom. konj. und 2 aliph. = 5 aliph. Doppelbindungen) gelbstichig,
 Diphenyl-hexatri-en (äquivalent 6 aliph. Doppelb.) blass grünelb,
 Diphenyl-octatetra-en (äquivalent 7 aliph. Doppelb.) chromgelb

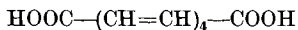
folgt in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen, dass ohne Anwesenheit weiterer Chromophore ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mindestens 5—6 konjugierte Doppelbindungen enthalten muss, um farbig zu erscheinen. Die noch unbekannt Verbindung



dürfte mit ihrer Absorption eben in den sichtbaren Teil des Spektrums reichen. Unter den Poly-en-dicarbonensäuren dürfte

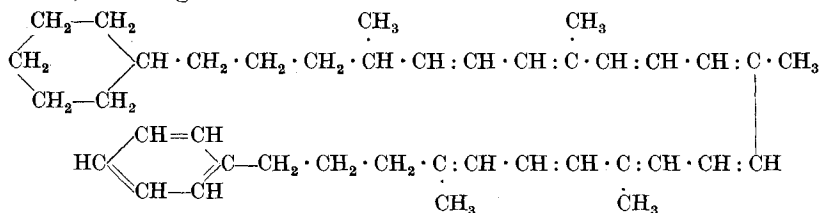


oder



den einfachsten farbigen Vertreter darstellen.

Carotin besitzt nach *L. Zechmeister*²⁾ und nach *R. Pummerer*³⁾ 11 Doppelbindungen. In der Farbe ist es unserem Diphenyl-tetradeca-hepta-en äusserst ähnlich. Da 3 von den 11 Doppelbindungen gegen katalytisch angeregten Wasserstoff und gegen Benzopersäure und Chlorjod sich träger verhalten als die übrigen, hat *L. Zechmeister*⁴⁾ mit allem Vorbehalt versucht, das folgende Formelbild für Carotin aufzustellen:



Diese Formel erklärt aber die Farbe des Kohlenwasserstoffs nicht befriedigend. Die 8 konjugierten Doppelbindungen, die isoliert stehen, können höchstens die Farbe des Penta-ens bedingen. Dieser Schluss ergibt sich auf verschiedenen, ganz unabhängigen Wegen:

¹⁾ *J. F. B. van Hasselt*, *R.* **30**, 25 (1910); *Chem. Weekblad* **13**, 429 (1916); *P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer und Th. B. van Itallie*, *Helv.* **12**, 741 (1929).

²⁾ *L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély*, *B.* **61**, 566 (1928); *L. Zechmeister und L. v. Cholnoky*, *B.* **61**, 1534 (1928).

³⁾ *R. Pummerer und L. Rebmann*, *B.* **61**, 1099 (1928).

⁴⁾ *Magyar Chemiai Folyóirat*, Bd. **34**, Heft 11, S. 185, u. zwar S. 192.

Das Dihydro-bixin, das ebenfalls 8 für sich konjugierte Doppelbindungen besitzt, ist in der Farbe dem Diphenyl-penta-en durchaus an die Seite zu stellen. Das Dibenzyl-octa-tetra-en ist noch vollkommen farblos wie Stilben. Wenn 4 weitere konjugierte Doppelbindungen hinzukommen, ist nicht mehr als die Farbe des Penta-ens zu erwarten. Schliesslich ist, auf Grund der angegebenen Äquivalenz von 1 konjugierten Phenylgruppe mit $1\frac{1}{2}$ aliphatischen Doppelbindungen, für die zur Diskussion stehende Carotinformel ebenfalls die Farbe des Penta-ens zu erwarten, das $5 + 2 \times 1,5 = 8$ „Doppelbindungen“ enthält.

Die Farbe des Carotins wird dagegen recht gut erklärt, wenn man annimmt, dass die drei träger reagierenden Doppelbindungen, die vermutlich einem aromatischen Ring angehören, mit den übrigen 8 Doppelbindungen in Konjugation stehen.

Für das Lycopin, das nach *P. Karrer*¹⁾ und *R. Pummerer*²⁾ 13 Doppelbindungen enthält, ergibt sich aus der nahen Übereinstimmung der Farbe mit dem synthetischen Diphenyl-hexadeca-octa-en ($8 + 2 \times 1,5 = 11$ „Doppelbindungen“), dass es ausreichend erscheint, 11 direkt konjugierte Doppelbindungen und 2 isolierte anzunehmen, wie das in dem von *P. Karrer* und *W. E. Bachmann*³⁾ versuchten Formelbild zum Ausdruck kommt.

Wenn wir in den Diphenyl-poly-enen 1 konjugierte Phenylgruppe annähernd gleich $1\frac{1}{2}$ aliphatischen Doppelbindungen gesetzt haben, so gilt dies für diese Körperklasse und es soll nicht etwa damit gesagt sein, dass eine Phenylgruppe auch in anderen Verbindungsreihen diesen Farbwert aufweist. Schon die Verknüpfung von Phenyl mit Phenyl ist von wesentlich anderer Art als die Konjugation von Phenyl mit Äthylenbindungen: Das Sexiphenyl⁴⁾ ist nicht orange, sondern vollkommen farblos. Die Phenylgruppe an sich besitzt ebensowenig wie die Äthylengruppe an sich einen bestimmten Farbwert.

Zürich, Laborat. für allgem. und analyt. Chemie an der Eidgen. Techn. Hochschule.

¹⁾ *P. Karrer* und *R. Widmer*, *Helv.* **11**, 751 (1928).

²⁾ *R. Pummerer*, *L. Rebmann* und *W. Reindel*, *B.* **62**, 1411 (1929).

³⁾ *Helv.* **12**, 285 (1929).

⁴⁾ *R. Pummerer* und *K. Bittner*, *B.* **57**, 84 (1924).

Über konjugierte Doppelbindungen XI. Über das Bixin und seinen Abbau zum Bixan

von Richard Kuhn und Ludwig Ehmman.

(14. VIII. 29).

Die Bruttoformel des Farbstoffs von Bixa Orellana L., um dessen Erforschung sich *J. F. B. van Hasselt*, *I. J. Rinke*, *J. Herzig* und *F. Faltis* besonders bemüht haben, ist umstritten. Sie lautet nach *R. Kuhn* und *A. Winterstein*¹⁾ $C_{25}H_{30}O_4$ in Übereinstimmung mit der Auffassung von *A. Heiduschka* und *A. Panzer*²⁾. Die in unserem Laboratorium ausgeführten Analysen, die scharf auf obige Formel stimmen, sind angegriffen worden von *F. Faltis* und *F. Vieböck*³⁾, die an der von *J. Herzig* und *F. Faltis*⁴⁾ vertretenen Formel $C_{26}H_{30}O_4$ festhalten, und von *P. Karrer*⁵⁾, der die Formel $C_{23}H_{28}O_4$ vertrat, sich aber neuerdings⁶⁾ unserer Auffassung angeschlossen hat.

Wir teilen im folgenden Analysen des Bixins und einiger Derivate mit, welche die Richtigkeit der Formel $C_{25}H_{30}O_4$, auf die sich die Konstitutionsformel von *R. Kuhn* und *A. Winterstein* bezieht, ausser Frage stellen dürften.

Die Annahme, dass die Elementaranalyse des Bixins Schwierigkeiten verursache und nur bei Verwendung des Gasometers (*J. Herzig* und *F. Faltis*⁷⁾), oder bei Makroanalysen mit besonders langen Röhren (*P. Karrer*⁸⁾) richtige Werte liefert, halten wir für durchaus unbegründet, soweit es sich um Mikroanalysen nach der Vorschrift von *F. Pregl*⁹⁾ handelt.

1. Elementaranalysen des Bixins.

Für diese Analysen dienten vier Präparate, die aus verschiedenen Lösungsmitteln sehr schön, aber fein krystallisiert waren und scharf bei 198° schmolzen (korr. *Berl*-block, nach Einbringen des Röhrchens in den auf 185° vorgewärmten Block). Im Mittel aus 12 Bestimmungen wurde erhalten:

$C_{25}H_{30}O_4$	Ber. C 76,10	H 7,67%
	Gef. „ 76,01	„ 7,71%

Die mittlere Streuung der C-Werte betrug $\pm 0,10\%$, die der H-Werte $\pm 0,05\%$.

¹⁾ Helv. **11**, 427 (1928).

³⁾ B. **62**, 701 (1929).

²⁾ B. **50**, 546 (1917).

⁴⁾ M. **35**, 997 (1914).

⁵⁾ Privatmitteilung; vergl. Helv. **12**, 742 (1929).

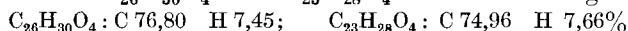
⁶⁾ Helv. **12**, 741 (1929).

⁷⁾ M. **35**, 1005—1008 (1914).

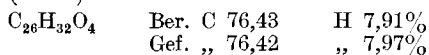
⁸⁾ Helv. **12**, 743 (1929).

⁹⁾ Die quantitative organische Mikro-analyse, Berlin 1917.

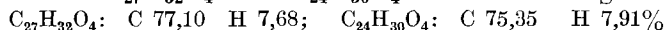
Die Formeln $C_{26}H_{30}O_4$ und $C_{23}H_{26}O_4$ würden verlangen:



2. Elementaranalysen des Bixin-methylesters, für die zwei Präparate vom Smp. 164° (korr.) dienen. Das Mittel aus 6 Analysen ergab:



Die Formeln $C_{27}H_{32}O_4$ und $C_{24}H_{30}O_4$ würden verlangen:



Eine Reihe der angeführten Analysen verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Hofrat *F. Pregl*, der sie durch die Herren Dr. *Soltys* und Dr. *Verdino* ausführen liess. Sie stimmen mit den am hiesigen Institut von Herrn Dr. *M. Furter* und von Herrn *A. Brack* ausgeführten aufs beste überein.

3. Die Analysen des Bixins finden wir bestätigt durch die C,H-Bestimmungen am Perhydro-bixin $C_{25}H_{48}O_4$ und am Perhydro-norbixin $C_{24}H_{46}O_4$. Nach *P. Karrer* stimmen auch die Analysen des Perhydro-bixin-methylesters auf $C_{26}H_{50}O_4$. Die Perhydro-methyl-bixinanalysen von *F. Faltis* und *F. Vieböck*, die auf $C_{27}H_{50}O_4$ stimmen, halten wir nicht für massgebend, da der Siedepunkt recht unscharf ($278\text{--}285^\circ$, 12 mm) war. Das von uns analysierte Perhydro-norbixin ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 227° (0,03 mm) über.

Es liegt kein Grund vor für eine Paraffin-dicarbonsäure, wie das Perhydro-norbixin, besondere Schwierigkeiten bei der Elementaranalyse anzunehmen.

Als Äquivalentgewicht des reinen Perhydro-norbixins fanden wir $200,6 \pm 0,2$, während sich für eine Dicarbonsäure $C_{24}H_{46}O_4$ 199,2 berechnet. Die Bixinformel $C_{23}H_{26}O_4$ würde für Perhydro-norbixin nur 185,2, die Bixinformel $C_{26}H_{30}O_4$ würde 205,2 verlangen. *Herzig* und *Faltis* haben an einem unscharf siedenden Perhydro-norbixin ($220\text{--}230^\circ$, unter 13 mm)¹⁾ 198,3 bzw. 205,2 durch Titration gefunden.

Als Äquivalentgewicht für scharf siedendes Hydro-bixin fanden wir $410,6 \pm 0,6$ in Übereinstimmung mit der Formel $C_{25}H_{48}O_4$, die für eine Monocarbonsäure 412,4 verlangt.

Die Molekular-refraktion wurde beim Perhydro-norbixin, sowie bei seinem Mono- und Dimethylester bestimmt:

	Perhydro-norbixin $C_{24}H_{46}O_4$	Perhydro-bixin $C_{25}H_{48}O_4$	Perhydro-methyl-bixin $C_{26}H_{50}O_4$
Sdp. (0,3 mm)	250°	224°	211°
n_D^{20}	1,4685	1,4615	1,4568
d_4^{20}	0,9528	0,9368	0,9234
M. R. Ber.	116,1	120,8	125,6
M. R. Gef.	116,3	120,9	125,7

¹⁾ Vermutlich soll es $320\text{--}330^\circ$ heissen.

4. Durch Reduktion des Perhydro-bixin-methylesters mit Natrium in Amylalkohol¹⁾ erhielten wir ein di-primäres Glykol $C_{24}H_{50}O_2$, das durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure ins Dibromid verwandelt wurde, welches bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff den Grundkohlenwasserstoff der Bixinreihe $C_{24}H_{50}$ lieferte, für den wir den Namen *Bixan* vorschlagen. Die aliphatische Natur des Bixans folgt aus der Elementaranalyse und Molekular-Refraktion, sowie aus seiner Beständigkeit gegen Brom und Chlorjod. Das Bixan erscheint als höheres Homologes des Farnesans²⁾ und des Phytans³⁾, in deren Reihe es sich auf Grund des Siedepunkts einordnet.

Farnesan $C_{15}H_{32}$ (2,6,10-Trimethyl-dodecan) Sdp._{15 mm} = 126,5°⁴⁾

Phytan $C_{20}H_{42}$ (3,7,11,15-Tetramethyl-hexadecan) Sdp._{15 mm} = 179,5°⁴⁾

Bixan $C_{24}H_{50}$ (Tetramethyl-eikosan) Sdp._{15 mm} = 218°.

In der Reihe der unverzweigten Paraffine mit 15—20 C-Atomen erhöht sich der Sdp._{15 mm} für eine CH_2 -Gruppe um etwa 11°. Der Siedepunktsunterschied zwischen Farnesan und Phytan (53°) stimmt mit dem für 5 CH_2 -Gruppen berechneten (55°) sehr nahe überein. Bei den linearen Grenzkohlenwasserstoffen mit 20—25 C-Atomen erhöht sich der Sdp._{15 mm} für jede Methylen-gruppe um durchschnittlich 9,5°, wonach als Differenz der Sdp._{15 mm} von Phytan und Bixan etwa 38° zu erwarten wären (Gef. 38,5°).

Ein sicherer Schluss auf die Abwesenheit eines Kohlenstoffringes ist jedoch aus den Siedepunktvergleichen nicht zu ziehen. Hydro-chaulmoograsäure⁵⁾ $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ siedet bei 248° (20 mm), Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ bei 247° (20 mm).

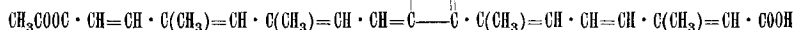
Dagegen ist die Zahl der seitenständigen Methylgruppen aus dem Vergleich der Siedepunkte mit dem der n-Paraffine gleicher C-Zahl unschwer abzuleiten. Bekanntlich bewirkt eine Verzweigung eine Erniedrigung des Siedepunktes um 7°, bei höheren Kohlenwasserstoffen um 6°. Daraus folgt (alle Sdp. bei 15 mm):

n-Pentadecan (144°)–Farnesan (126,5°) = 17,5° entspr. 3 Methylgruppen,

n-Eikosan (205°)–Phytan (179,5°) = 25,5° entspr. 4 Methylgruppen,

n-Tetrakosan (243°)–Bixan (218°) = 25° entspr. 4 Methylgruppen.

5. Die von *F. Faltis* und *F. Vieböck* für das Bixin vorgeschlagene Formel



¹⁾ Nach *A. Franke* und *O. Liebermann*, M. **43**, 589 (1922).

²⁾ *F. G. Fischer*, A. **464**, 69 (1928).

³⁾ *R. Willstätter*, *E. W. Mayer* und *E. Hüni*, A. **378**, 73 (1910).

⁴⁾ Ber. aus den Angaben der Literatur nach der Formel von *J. M. Crafts*, B. **20**, 709 (1887).

⁵⁾ *F. B. Power* und *F. H. Gornall*, Soc. **85**, 857 (1905).

enthält 5 Methylgruppen, während von *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *L. Karlovitz*¹⁾ 4 Methylgruppen durch oxydativen Abbau mit Permanganat bewiesen wurden. Die Methode der Bestimmung der C-Methylgruppen ist inzwischen von Herrn *F. L'Orsa* durch Anwendung von Chromsäure an Stelle von Permanganat noch allgemeinerer Anwendung fähig geworden und hat durch gleichzeitige Bestimmung der Kohlensäure neben der Essigsäure noch an Sicherheit gewonnen. Auch nach diesem Verfahren findet man im Bixin 4 Methylgruppen, wobei sich gleichzeitig die Zahl der C-Atome in Übereinstimmung mit unseren Elementaranalysen zu 25 ergibt.

Danach erscheint es berechtigt, sich das Bixin aus 4 vollständig dehydrierten Isoprenresten aufgebaut zu denken, wie dies *R. Kuhn* und *A. Winterstein*²⁾ getan haben, im Gegensatz zu *F. Faltis* und *F. Vieböck*, die 5 vollständige Isoprenreste annehmen. Mit unserer Auffassung entfällt auch die Schwierigkeit, welche die Annahme eines „unverzweigten“ Isoprenrestes bietet.

6. Die Isomerisierung des Bixins zum β -Bixin (Isobixin) soll nach *F. Faltis* und *F. Vieböck* durch die von ihnen vorgeschlagene Formel besser als durch unsere erklärt werden. Aus den Versuchen von *P. Karrer*³⁾ ist jedoch zu schliessen, dass beide Verbindungen zueinander sich wie cis-trans-Isomere verhalten (Bixin und Norbixin: cis; Isobixin und Iso-norbixin: trans), da die Umlagerung unter ganz ähnlichen Bedingungen (z. B. Jod) vollzogen werden kann, wie der Übergang von Maleinsäure(-derivaten) zu Fumarsäure(-derivaten). Wenn auch Zahl und Lage der einzelnen cis- und trans-Bindungen sich noch nicht mit Sicherheit angeben lässt, so bietet doch jedenfalls die von uns zur Diskussion gestellte Bixinformel cis-trans-isomeren Formen in reichem Masse Raum. Der bemerkenswerte Unterschied im Verhalten gegen molekularen Sauerstoff⁴⁾, bei dem es sich vermutlich um katalytische Wirkungen von Metallspuren handelt: Norbixin ist autoxydabel, Iso-norbixin nicht, wird durch das Verhalten anderer cis-trans-Isomere verständlich. Die Ölsäure lässt sich z. B. durch Hämin und molekularen Sauerstoff bei Zimmer-temperatur gut oxydieren, die Elaidinsäure nicht⁵⁾.

7. Die auf Grund der Farbe von *F. Faltis* und *F. Vieböck* erhobenen Bedenken glauben wir durch die voranstehende Abhandlung zerstreut zu haben.

8. Unbewiesen ist die Stellung einzelner Methylgruppen. Denn es ist nur eine in ihrer relativen Lage zur $\text{COO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe durch Ozonabbau (β -Acetyl-acrylsäure-methylester und $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$) von *I. J. Rinkes*⁶⁾ festgelegt und die relative Stellung eines Methyls zu einem andern aus der Bildung von m-Xylol bei der trockenen Destillation erschlossen.

¹⁾ Helv. **12**, 64 (1929). ²⁾ Helv. **11**, 427 (1928). ³⁾ Helv. **12**, 741 (1929).

⁴⁾ *P. Karrer*, *A. Helfenstein*, *R. Widmer* und *Th. B. van Itallie*, Helv. **12**, 745 (1929).

⁵⁾ *R. Kuhn* und *K. Meyer*, Z. physiol. Ch., im Druck.

⁶⁾ R. **48**, 603 (1929).

Experimenteller Teil.

Zur Gewinnung des Bixins.

Die Mehrzahl der Forscher¹⁾, die sich mit dem Bixin beschäftigt haben, sind vom käuflichen Orleans ausgegangen, der in der Regel viel zersetzten Farbstoff enthält. Es ist nach unsern Erfahrungen wesentlich günstiger, die im Handel erhältlichen Samen von Bixa zu verarbeiten. Ihr Farbstoffgehalt beträgt im lufttrockenen Zustand nach kolorimetrischen Bestimmungen in der Regel 1,0—2,5%, doch kommen sehr starke Schwankungen vor. Herr *Th. Zürrer* hat uns, wofür wir ihm sehr danken, in diesem Frühjahr von einer Expedition aus Zentralafrika Bixasamen mitgebracht, die 13,0% Farbstoff enthielten.

Durch Schlämmen mit Wasser und scharfes Zentrifugieren (nicht durch Eindampfen²⁾, wie es in der Regel bei der Darstellung des Orleans geschieht), stellen wir ein Rohprodukt dar, das nach den in der Literatur für Orleans beschriebenen Verfahren weiter verarbeitet werden kann^{3) 4) 5)}. Diese Verfahren liefern vielfach recht gute Ausbeuten an Bixin, sind aber oft bei harzreichen Produkten⁶⁾ ganz unbefriedigend. Man hat den Ausbeuten, die anscheinend noch nie kolorimetrisch verfolgt wurden, keine genügende Beachtung geschenkt. Die Verluste beruhen zum grössten Teil auf Autoxydation des Farbstoffs. Wenn man die Harze mit Aceton^{7) 8)} oder Chloroform⁹⁾ aus dem Rohprodukt zu extrahieren

¹⁾ Eine Ausnahme macht *W. Stein*, J. pr. **102**, 175 (1867), der die frischen Früchte mit alkalischem Wasser schlämmt, siebt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, den entstehenden Niederschlag wäscht und trocknet. „Dieser Orleans bestand aus harten Stücken von der Farbe des Englisch-Rot, im Bruch dunkler als auf der Oberfläche.“

²⁾ *P. Schützenberger*, Die Farbstoffe II, 464.

G. Zerr und *R. Rübencamp*, Handbuch der Farbenfabrikation (Berlin 1906), S. 633.

³⁾ *Bolley* und *Mylius*, J. pr. **93**, 359 (1864), behandeln Cayenne-Orleans mit alkoholischem Blei-acetat. Den entstehenden Bleilack zersetzen sie mit Schwefelwasserstoff und erhalten ein rotes, amorphes Pulver.

⁴⁾ Prinzipiell ähnlich ist die Methode von *C. Etti*, B. **11**, 864 (1878), Ausscheiden des Bixins als Bixin-natrium mittels alkoholischer Soda, dann Fällern des Bixins mit konzentrierter Salzsäure.

⁵⁾ *L. Marchlewski* und *L. Matejko*, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**, 745, erhielten aus getrocknetem Orleans durch Extraktion mit Chloroform in der Kälte eine spröde, rotbraune Masse, die aus Chloroform und Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Rhombische Krystalle vom Smp. 198°.

⁶⁾ Um die Harze zu entfernen, versuchte *W. Stein* eine Behandlung mit Petroläther und Äther, was aber erst nach vielmaliger Extraktion vollständig gelang. „Diese Harze machen ungefähr die Hälfte des gesamten und das Doppelte des schliesslich gereinigten Bixins aus.“

⁷⁾ *J. Herzig* und *F. Faltis*, M. **35**, 997 (1914). Nach dem Verfahren von *E. Mizzan* erhielten sie nach einer erschöpfenden Reinigung mit Aceton durch Extraktion mit Chloroform im *Soxhlet* krystallisiertes Bixin vom Smp. 189°.

⁸⁾ Nicht wesentlich verschieden von dem Verfahren nach *E. Mizzan* sind die Darstellungsmethoden von *J. F. B. van Hasselt*, R. **30**, 1 (1911), und *A. Heiduschka* und *A. Panzer*, B. **50**, 546 (1917).

⁹⁾ *A. Riffart*, Arch. Pharm. **249**, 43.

sucht, geht meist viel Farbstoff verloren. Wenn man mit alkoholischer Kalilauge¹⁾ behandelt, kann leicht Verseifung eintreten.

Im folgenden beschreiben wir ein Verfahren, das auch bei verhältnismässig farbstoffarmen, harzreichen Rohprodukten immer mit befriedigender Ausbeute zum Ziel geführt hat.

Darstellung.

In einem 20 Liter fassenden Emailtopf werden 5 kg Samen von Bixa Orellana²⁾ (Grains de Rocou) mit 5 Litern Wasser übergossen. Man lässt zunächst 3 Stunden stehen, wobei die Körner ein wenig aufquellen. Dann wirbelt man mit einem breiten, kräftigen Propellerrührer das Gemisch energisch durcheinander. Nach 1 Stunde giesst man durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite, schaufelt gut um und wäscht mit 1 Liter Wasser nach. Die letzten Teile des Waschwassers laufen fast farblos durch. Die Körner sind nun braunschwarz und glänzend und enthalten fast keinen Farbstoff mehr. Doch sind die letzten Reste, die tief in einer Rille der Samen sitzen, auch durch wiederholtes Schlämmen kaum herauszubringen.

Das Schlämmwasser, in dem das Bixin suspendiert ist, giesst man in grosse Perkolatoren. Bei mehrstündigem Stehen, am besten über Nacht, bilden sich 2 Schichten: oben eine blassrote, milchig getrübbte Flüssigkeit, unten ein dicker, dunkelroter Schlamm. Die obere Schicht wird abgehebert, die untere bei 3000 Touren in der Minute $\frac{1}{2}$ Stunde lang zentrifugiert.

Das Zentrifugat lässt sich zerbröckeln und wird auf Tontellern zuerst an der Luft, dann im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Für die Weiterverarbeitung ist es empfehlenswert, nur so weit zu trocknen, dass die Masse beim Schlagen mit dem Hammer gerade noch gequetscht wird und nicht schon spröde splittert. In diesem Zustand wird das Zentrifugat in einer Kugelmühle gemahlen. Das braunrote Pulver soll gleich weiter verarbeitet werden, weil sich gelegentlich nach einigen Tagen Schimmelpilze darauf entwickeln.

Die Ausbeute beträgt 4800—6000 g aus 100 kg der von uns verarbeiteten Samen. Der Bixingehalt, kolorimetrisch in Äthylacetat bestimmt, liegt zwischen 15 und 30%³⁾.

In Anteilen von 200 g wird das getrocknete, gemahlene Zentrifugat mit 2000 cm³ 96-proz. Alkohol übergossen und auf dem Dampfbad unter Umrühren auf 60—65° erhitzt. Aus einer Bombe leitet man in langsamem

¹⁾ J. F. B. van Hasselt, Chem. Weekblad **14**, 888 (C. **1917**, I, 680), gewann das Bixin durch Behandeln von Paste mit methylalkoholischer Kalilauge, Abscheiden des Bixins aus dem Filtrat mit Säuren und Extraktion mit Chloroform.

²⁾ Ernte 1927 von Guadeloupe.

³⁾ Im Orleans sind demgegenüber durchschnittlich nur 2—4% Bixin, oft noch weniger enthalten. Ostindischer Orleans, der am besten sein soll, stand uns jedoch nicht zur Verfügung.

Strom Ammoniakgas ein, bis der Farbumschlag beendet und der Ammoniakgeruch deutlich wahrnehmbar ist. Dann lässt man etwa 20 Minuten stehen und filtriert noch warm möglichst rasch durch eine grosse Nutsche. Den Rückstand rührt man nochmals mit 1000 cm³ 96-proz. Alkohol an, leitet in der Wärme Ammoniak ein und filtriert nach 1 Stunde. Der gelbbraune, körnig anzufühlende Rückstand ist dann nahezu erschöpft¹⁾. Die vereinigten alkoholischen Filtrate, aus denen sich beim Erkalten oft schon ein Teil des Bixins als Ammoniumsalz abscheidet, werden in grossen Filtrierstutzen stark turbiniert, wobei sich am Rührer und an der Glaswand dunkelrote harzige Produkte abscheiden. Auf 1 l Flüssigkeit wird 1 cm³ Eisessig zugegeben und über Nacht stehen gelassen, wodurch die Abscheidung des Harzes vervollständigt wird. Nach dem Abgiessen wird unter stetem Rühren durch Zutropfen von Eisessig das Bixin ausgefällt, das man nach etwa 3 Stunden auf gehärtetem Filter absaugt und im Vakuum über Ätznatron und Calciumchlorid trocknet.

Die Ausbeute an rohem Bixin beträgt 180—200 g aus 1 kg Zentrifugat, bei einem kolorimetrisch bestimmten Farbstoffgehalt von 70—85% (Farbstoffausbeute berechnet auf Zentrifugat 65—90%).

Was an Farbstoff verloren geht, findet sich im Harz, ist aber daraus nur zum geringen Teil in reinem Zustand isolierbar. Aus 100 kg sehr harzreichen Bixasamen wurden z. B. 5,78 kg Zentrifugat von 18,5% Farbstoffgehalt (1,04 kg kolorimetrisch bestimmtes Bixin) und daraus 0,978 kg Rohbixin von 69,4% (0,68 kg kolorimetrisch bestimmtes Bixin) erhalten. Dem Verlust entsprach ein Abfall von 1,50 kg Harz mit 22% Farbstoff = 0,33 kg Bixin.

Das Bixin wird aus 18 Teilen siedendem Eisessig umkrystallisiert, auf der Nutsche mit wenig kaltem Eisessig abgedeckt, mit Äthylacetat gewaschen und über Ätznatron und Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute an reinem Farbstoff beträgt 65—80% des Rohproduktes. Die tief-violetten, mitunter zu Zwillingen verwachsenen Prismen zeigen starken Dichroismus (stahlblau-granatrot). Der Schmelzpunkt²⁾ liegt bei 198° (korr. *Bert*-block, wenn das Röhrchen bei 185° eingebracht wird).

Perhydro-bixin.

Für die katalytische Hydrierung von Bixin empfehlen wir Platinoxyd und Äthylacetat als Lösungsmittel.

Es ist bemerkenswert, dass Methylacetat, ein für den Versuch frisch gereinigtes Präparat, in dem sich Bixin noch besser als in Äthylacetat löste, für die Hydrierung ganz ungeeignet war. Es wurde nicht einmal das Platinoxid zu Platin reduziert. In absolutem Alkohol und in Eisessig gelingt die Hydrierung des Bixins mit Platinoxid zwar vollständig, aber verhältnismässig langsam. Dasselbe gilt für die Verwendung von Platinmohr in Eisessig.

¹⁾ Er wird mit dem Rückstand von zwei weiteren Extraktionen vereinigt und ein drittes Mal mit Alkohol-Ammoniak behandelt.

²⁾ *L. Marchlewski* und *L. Matejko*, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905, 745; *C. 1906*, II, 1264; *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *W. Wiegand*, Helv. 11, 716 (1928).

Elementaranalysen.

Substanz	Analytiker	Einwage	mg H ₂ O	mg CO ₂	H(%)	C(%)
Bixin I	<i>A. Brack</i>	3,495	2,415	9,745	7,73	76,04
		3,610	2,48	10,04	7,69	75,85
		3,580	2,46	9,975	7,69	75,99
		3,503 ¹⁾	—	9,73	—	75,76
Bixin II	<i>A. Brack</i>	3,527	2,45	9,81	7,77	75,86
		3,543	2,505	9,83	7,91	75,67
Bixin III	<i>M. Furter</i>	3,961	2,735	11,06	7,73	76,15
		3,877	2,65	10,80	7,64	75,97
		3,572 ¹⁾	—	9,97	—	76,12
Bixin IV	<i>F. Pregl</i>	3,604	2,47	10,08	7,67	76,28
		5,310	3,53	14,85	7,44	76,27
		4,526	3,14	12,64	7,76	76,17
Bixin-methyl- ester I	<i>A. Brack</i>	3,532	2,52	9,91	7,98	76,52
		3,582	2,63	10,02	8,22	76,29
		3,579	2,615	10,075	8,18	76,77
Bixin-methyl- ester II	<i>F. Pregl</i>	4,786	3,35	13,40	7,83	76,36
		3,983	2,81	11,14	7,89	76,28
		6,032	4,18	16,87	7,75	76,28

500 cm³ Äthylacetat, 0,2 g Platinoxyd und 5,00 g Bixin werden in einem Hydrierungskolben von 1,5 l Inhalt mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Absorption beginnt in der Regel sofort, mitunter erst nach einer halbstündigen Induktionsdauer. Die Hydrierungskurve (Abszisse: Zeit, Ordinate: cm³ H₂) stellt eine Gerade dar. Nach 20 Minuten ist die für 9 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen und Volumenkonstanz erreicht. Die Farbe des Bixins verschwindet erst mit der Aufnahme der allerletzten cm³ Wasserstoff. Man gibt nun abermals 5 g Bixin in den Kolben und spült mit 100 cm³ Äthylacetat nach. Die Hydrierung geht mit gleicher Schnelligkeit wie bei der ersten Bixinmenge weiter. In dieser Art lassen sich bequem noch 3 weitere Portionen (insgesamt 25 g Bixin) in demselben Kolben hydrieren. Die letzte Portion braucht etwa 1¹/₂—2 Stunden zur Entfärbung.

Man lässt das Platin absitzen und giesst die überstehende Äthylacetatlösung durch ein Filter. Das Lösungsmittel destilliert man bei Atmosphärendruck ab. Der Rückstand, ein zähes braunes Öl, wird zunächst unter 14 mm auf 100° erhitzt, wobei die letzten Reste des Essigesters entweichen, und dann im Hochvakuum fraktioniert. Unter 0,09 mm geht bis 210° ein grünstichig gefärbtes Öl (1,0—1,5 g) über, aus dem sich

¹⁾ Feucht verbrannt.

in geringer Menge farblose Krystalle abscheiden. Die Hauptmenge, 18 g, destilliert bei 218° (Metallbad 245°). Dann fällt das Thermometer rasch. Im Kolben verbleiben etwas über 5 g braunschwarzes Harz. Beim Rektifizieren geht das Hydro-bixin vom ersten bis zum letzten Tropfen als farbloses Öl bei 224° unter 0,30 mm über (abgekürztes Normalthermometer im Dampf, Metallbad 236°).

4,958 mg Subst. gaben 13,26 mg CO₂ und 5,25 mg H₂O

3,230 mg Subst. gaben 1,830 mg AgJ.

C₂₅H₄₈O₄ Ber. C 72,75 H 11,73 OCH₃ 7,52%
 Gef. „ 72,94 „ 11,85 „ 7,48%

$n_D^{20} = 1,4615$; $d_{20}^{20} = 0,9384$; $d_4^{20} = 0,9368$

Ber.: M. R. 120,8 Gef.: M. R. 120,9

0,4056 g Subst. in 100 cm³ Alkohol verbr. 9,86 cm³ 0,1-n. NaOH

0,6477 g Subst. in 100 cm³ Alkohol verbr. 63,2 cm³ 0,025-n. NaOH (Phenolphthalein)

Ber. Äquiv.-Gew. 412,4 Gef. Äquiv.-Gew. 411,2; 410,0

Perhydro-norbixin.

Diese durch Verseifen des Hydro-bixins mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verbindung, für die *J. Herzig* und *P. Faltis* den Siedepunkt zwischen 220 und 230° bei 13 mm angeben, geht nach unseren Beobachtungen bei 227° unter 0,03 mm, bei 245,5° unter 0,24 mm über (Normalthermometer im Dampf, Metallbad 240 bzw. 255°). Das Hydro-norbixin ist ein vollkommen farbloses Öl von viel grösserer Viskosität als das Hydro-bixin. Die methoxylfreie Substanz ergab bei der Analyse:

3,363 mg Subst. gaben 8,955 mg CO₂ und 3,46 mg H₂O

4,110 mg Subst. gaben 10,940 mg CO₂ und 4,31 mg H₂O

C₂₄H₄₆O₄ Ber. C 72,29 H 11,64%
 Gef. „ 72,62; 72,60 „ 11,51; 11,74%

In Wasser ist das Hydro-norbixin unlöslich, feuchtes Lackmuspapier wird gerötet.

0,3389 g Subst. verbr. 17,12 cm³ einer Lösung von 0,3766 g NaOH in 95,54 cm³ Wasser (Phenolphthalein).

0,2384 g Subst. verbr. in 100 cm³ Alkohol 11,90 cm³ 0,1-n. NaOH

C₂₄H₄₆O₄ Ber. Äquiv.-Gew. 199,2
 Gef. „ 200,8; 200,4

Das spezifische Gewicht und der Brechungsindex sind bei Präparaten verschiedener Darstellungsweise oft merklich verschieden, die Molekularrefraktion aber identisch. Dies deutet auf ein verschiedenes Mengenverhältnis der 16 theoretisch möglichen Isomeren hin, die auf Grund der 4 asymmetrischen C-Atome zu erwarten sind. Präparat I stammte aus einem mit Platinmohr in Eisessig, Präparat II aus einem mit Platinoxyd in Äthylacetat hydrierten Bixin.

Präp. I: $n_D^{20} = 1,4678$ $d_{20}^{20} = 0,9577$ $d_4^{20} = 0,9561$

Präp. II: $n_D^{20} = 1,4685$ $d_{20}^{20} = 0,9544$ $d_4^{20} = 0,9528$

C₂₄H₄₆O₄ Ber. M. R. 116,1 Gef. M. R. 115,8 und 116,3

Perhydro-methyl-bixin.

Dieses wurde aus reinem Hydro-norbixin¹⁾ nach *J. Herzig* und *F. Faltis* durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung gewonnen. Die Substanz ging konstant bei 219° (abgek. Normalthermometer im Dampf, Ölbad 256°) unter 0,55 mm Hg über.

4,877 mg Subst. gaben 13,140 mg CO ₂ und 5,23 mg H ₂ O		
C ₂₆ H ₅₀ O ₄	Ber. C 73,19	H 12,82%
	Gef. „ 73,48	„ 12,00%
n _D ²⁰ = 1,4568	d ₂₀ ²⁰ = 0,9250	d ₄ ²⁰ = 0,9234
C ₂₆ H ₅₀ O ₄	Ber. M. R. 125,6	Gef. 125,7 ²⁾

1,20-Dioxy-bixan.

25,2 g Hydro-methyl-bixin werden in 200 g Amylalkohol (frisch über wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliert, Sdp. 128–132°) unter Rückfluss heiss gelöst und mit 20 g Natrium-metall in Anteilen von etwa 0,5 g versetzt. Anfangs ist die Wasserstoffentwicklung äusserst lebhaft; sie wird, wenn die Hälfte des Natriums eingetragen ist, deutlich träger. Die letzten Reste des Metalls sind nach etwa 4 Stunden vollkommen verbraucht. Die hellgelbe Farbe der Lösung vertieft sich anfangs, hellt aber bald wieder auf. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer festen Gallerte. Man zersetzt mit 500 cm³ Wasser, erhitzt 1/2 Stunde zum Sieden und destilliert dann mit Wasserdampf den Amylalkohol ab. Im Kolben hinterbleibt eine dicke Seife, die man im Extraktionsapparat mit Äther erschöpft. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das beim Erkalten teilweise krystallinisch erstarrt. Im Hochvakuum (0,31 mm) geht das Glykol bei 210° (Badtemp. 265°) über. Zur Analyse wurde das Glykol nochmals bei 198° (0,12 mm) destilliert.

2,995 mg Subst. gaben 8,51 mg CO ₂ und 3,61 mg H ₂ O		
C ₂₄ H ₅₀ O ₂	Ber. C 77,75	H 13,61%
	Gef. „ 77,49	„ 13,49%

Die Ausbeute beträgt 10,2 g, entspr. 47% der Theorie. Das Dioxybixan stellt eine schwach gelbstichige, zum grössten Teil krystallinische Masse dar, in der vermutlich ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegt. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. In Eisessig, Äthylalkohol, Aceton und Petroläther ist das Glykol nur noch in der Wärme löslich und fällt beim Abkühlen voluminös aus.

Die mit Äther ausgezogene Seife wird mit Salzsäure stark angesäuert und weiter extrahiert. Nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterbleiben 9 g eines braunen Öls, das im Hochvakuum (0,32 mm) bei 281–285° nahezu farblos überdestilliert. n_D²⁰ = 1,4675. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

¹⁾ Präparat II. ²⁾ Vergl. *P. Karrer* und Mitarbeiter, *Helv.* **12**, 741 (1929).

Bixan.

In 2 Bombenröhren wurden je 3,5 g Dioxy-bixan mit je 20 g 66-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure 15 Stunden auf 230° erhitzt. Das obenschwimmende Dibromid wurde in Äther aufgenommen, gründlich mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die braune ätherische Lösung zeigte stark grüne Fluoreszenz. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Dibromid direkt mit 10 g verkupferten Zinkflittern in 200 cm³ 60-proz. Essigsäure durch 14-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad reduziert. Dann wurde mit Wasser auf ca. 500 cm³ verdünnt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther im Extraktionsapparat erschöpft. Dabei trat abermals, aber viel schwächer, die grüne Fluoreszenz auf. Nach dem Trocknen wurde im Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt lag bei 159,6° (abgek. Normalthermometer im Dampf) unter 0,27 mm Hg. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

4,518 mg Subst. gaben 14,020 mg CO₂ und 5,96 mg H₂O
 $C_{24}H_{50}$ Ber. C 85,11 H 14,89%
 Gef. „ 84,63 „ 14,76%
 $n_D^{20} = 1,4502$ $d_{20}^{20} = 0,8066$ $d_4^{20} = 0,8054$
 Ber. M. R. = 113,03 Gef. M. R. = 113,07

Nach dem Destillieren über Natrium im Stickstoffstrom (Sdp._{0,51 mm} = 162° korr., Ölbad 195°) fanden wir:

5,201 mg Subst. gaben 16,265 mg CO₂ und 6,81 mg H₂O
 $C_{24}H_{50}$ Ber. C 85,11 H 14,89%
 Gef. „ 85,29 „ 14,65%
 $n_D^{20} = 1,4502$ $d_{20}^{20} = 0,8066$ $d_4^{20} = 0,8054$
 Ber. M. R. = 113,03 Gef. M. R. = 113,07

Das Bixan ist eine wasserhelle, leicht bewegliche optisch inaktive Flüssigkeit, die in Äthylalkohol und Eisessig recht schwer, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther dagegen sehr leicht löslich ist. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff ist gegen Brom beständig. Kaliumpermanganat wird jedoch von Bixan, das in Eisessig suspendiert ist, langsam entfärbt. Auch das Phytan ist nach *R. Willstätter, E. W. Mayer* und *E. Hüni*¹⁾ unter diesen Bedingungen gegen Permanganat nicht ganz beständig.

Reduktion von Perhydro-bixan.

20,6 g reines Hydro-bixan wurden in 60 cm³ warmem Methylalkohol gelöst und mit 17,45 cm³ wässriger 3-n. KOH neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft und das Kaliumsalz über Phosphor-pentoxyd scharf getrocknet. Das Kaliumsalz unterworfen wir der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol, die genau wie beim Perhydro-bixin-methylester ausgeführt wurde. Nach dem Zersetzen mit Wasser gab

¹⁾ A. 378, 73 (1910).

die alkalische Lösung an Äther, wie zu erwarten war, nichts ab. Es wurde daher mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand krystallin, aber nicht vollständig. Unter 0,53 mm gingen bei 254° etwa 10 g nahezu farbloses Öl über, das beim Erkalten deutlich krystallin erstarrte. Das Öl wurde mit der fünffachen Menge Essigsäure-anhydrid 5 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Schon in der Kälte schien Reaktion einzutreten, indem sich farblose Kryställchen abschieden, deren Menge nach dem Erhitzen noch zugenommen hatte. Die Ausbeute betrug etwa 1%. Zur Analyse wurde aus Äthylacetat umkrystallisiert, wobei der Smp. bei 66° konstant wurde.

3,801 mg Subst. gaben 11,89 mg CO₂ und 4,89 mg H₂O
 4,829 mg Subst. gaben 15,13 mg CO₂ und 6,27 mg H₂O
 C_nH_{2n} Ber. C 85,61 H 14,39%
 Gef. „ 85,32; 85,45 „ 14,39; 14,53%

Dieser monocyclische Kohlenwasserstoff ist in Methyl- und Äthylalkohol sehr schwer, in Eisessig und Essigester in der Wärme und in Petroläther sehr leicht löslich. Gegen Brom und Chlorjod in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff ist er vollkommen beständig.

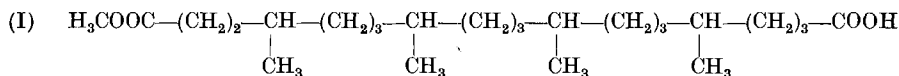
Zürich, Laborat. für allgem. und analyt. Chemie
 an der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Tetramethyl-margarinsäure und Tetramethyl-stearinsäure

von Richard Kuhn und Harusada Suginomé.

(14. VIII. 29.)

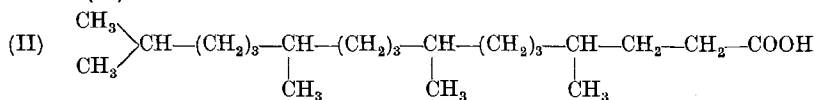
Nach dem von R. Kuhn und A. Winterstein¹⁾ für das Bixin vorläufig aufgestellten Konstitutionsbild kommt dem Perhydrokörper, der unter Aufnahme von 18 Wasserstoff-Atomen entsteht, die Formel einer 4,8,12,16-Tetramethyl-18-carbomethoxy-octadecan-1-carbonsäure (I) zu.



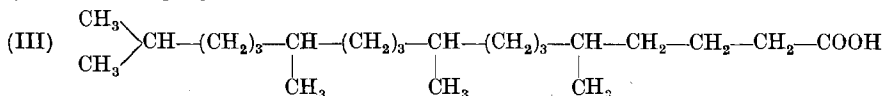
Indem man die Carbo-methoxy-gruppe auf reaktivem Wege entfernt, gelangt man zu Monocarbonsäuren, die in der charakteristischen „Isoprenstellung“ seitenständige Methylgruppen tragen. Da Fettsäuren dieser Art noch nicht beschrieben sind, haben wir, vom Phytol ausgehend, ihre Synthese in Angriff genommen. Aus Dihydro-phytol wurde mit Bromwasserstoff- bzw. Jodwasserstoffsäure in guter Ausbeute Phytol-bromid und Phytol-jodid erhalten.

¹⁾ Helv. 11, 427 (1928).

Durch Darstellung der *Grignard*-Verbindungen und Einleiten von Kohlendioxyd gelangten wir zur 3,7,11,15-Tetramethyl-margarin-säure (II).



Durch Kondensation von Phytyl-bromid und Phytyl-jodid mit Kaliummalonester gewannen wir den Phytyl-malonester, aus dem durch Verseifen und Decarboxylieren die 4,8,12,16-Tetramethyl-stearinsäure (III) hervorging.



Beschreibung der Versuche.

Phytyl-jodid (3,7,11,15-Tetramethyl-1-jod-hexadecan).

Das als Ausgangsmaterial verwendete Phytol verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. *A. Stoll* in Basel. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in absolutem Alkohol wurden 10—14% mehr Wasserstoff verbraucht, als für 1 Mol berechnet waren¹⁾. Die Bildung von Phytan bei der katalytischen Hydrierung mit Platinmohr ist schon von *R. Willstätter* und *E. W. Mayer*²⁾ beschrieben worden. Bei der Fraktionierung unter 0,3—0,4 mm ging zuerst bei etwa 120° Phytan über, dann folgte bei 149—152° das Dihydro-phytol (10,1 g aus 11 g Phytol). $n_D^{20} = 1,4538$.

In 10 g Dihydro-phytol, die sich in einer Bombenröhre befanden, wurde bei -20° trockener Jodwasserstoff (aus 50 g Jodwasserstoffsäure $d = 1,70$ durch Auftropfen auf Phosphorpentoxid dargestellt) eingeleitet. Nach dem Zerschmelzen erhitzen wir drei Stunden auf $70-80^\circ$. Dabei entstanden zwei Schichten, von denen die obere das Phytyl-jodid, die untere wässrige Jodwasserstoffsäure (durch etwas Jod braun gefärbt) darstellte. Das Jodid wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Bis 162° gingen 1,9 g, zwischen 163° und 175° 8,1 g unter 0,4 mm über. Aus der höher siedenden Fraktion liessen sich 6,7 g reines Phytyl-jodid vom Sdp. $152-154^\circ$ (0,12—0,22 mm, Badtemp. $195-200^\circ$) gewinnen.

9,510 mg Subst. gaben 5,491 mg AgJ (*M. Furter*)

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{J}$ Ber. J 31,09%
Gef. „ 31,21%

$n_D^{21} = 1,4799$ $d_4^{20} = 1,0791$

Ber. $M_D = 107,4$ Gef. $M_D = 107,5$

¹⁾ Mit 0,1 g Platinoxid auf 11 g Phytol war die H_2 -Aufnahme nach 80 Minuten beendet. ²⁾ *R. Willstätter* und *E. W. Mayer*, B. **41**, 1479 (1908).

Das Phytyl-jodid ist eine geruchlose, farblose, ölige Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft erst nach einigen Monaten unter Abscheidung von Jod rötlich-braun färbt. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, äusserst schwer löslich in Methylalkohol und Eisessig, etwas besser in absolutem Äthylalkohol, gut löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Aceton, Petroläther und Benzol. Mit alkoholischer Silbernitratlösung scheidet sich bei Zimmertemperatur allmählich Silberjodid aus.

Phytyl-bromid (3,7,11,15-Tetramethyl-1-brom-hexadecan).

35 g Dihydro-phytol wurden mit 90 g 66-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr sechs Stunden auf 210—220° erhitzt¹⁾. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Jodid. Bei der Fraktionierung gingen bis 146° 3,1 g, von 146—152° 32,7 g unter 0,13—0,28 mm über (Badtemp. 195—202°). Ausbeute 77% der Theorie. Da der Siedepunkt des Bromids viel niedriger war, als *P. Karrer*, *A. Helfenstein* und *R. Widmer*²⁾ angeben, haben wir die Fraktionierung noch zweimal sehr sorgfältig wiederholt. Das dabei erhaltene Bromid zeigte den scharfen Sdp. 147° (0,13 mm, Quecksilber im Dampf, Badtemp. 195°, 10 Tropfen in 10—15 Sek.). Unter 0,8 mm ging unsere Substanz bei 161° (Badtemp. 217°) über³⁾.

5,400 mg Subst. gaben 13,170 mg CO₂ und 5,28 mg H₂O

3,462 mg Subst. gaben 0,770 mg Br

3,672 mg Subst. gaben 0,809 mg Br

C ₂₀ H ₄₁ Br	Ber. C 66,44	H 11,44	Br 22,12%
	Gef. „ 66,52	„ 10,90	„ 22,24; 22,03%

n _D ²⁰ = 1,4651	d ₄ ²⁰ = 0,9738
---------------------------------------	---------------------------------------

Ber. M _D = 102,3	Gef. M _D = 102,6
-----------------------------	-----------------------------

Das Phytyl-bromid ist im Gegensatz zum Jodid spezifisch leichter als Wasser. Es stellt eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit dar, die in den Löslichkeitseigenschaften dem Phytyl-jodid durchaus gleicht.

Die Darstellung von reinem Phytyl-bromid aus Dihydro-phytol und Phosphortribromid⁴⁾ ist uns trotz vieler Versuche nicht gelungen.

Kondensation des Phytyl-jodids mit Kalium-malonester.

0,93 g Kalium-metall wurden in 30 cm³ absolutem Äthylalkohol gelöst und 3,2 g Malonsäure-äthylester zugefügt. Dann gaben wir 7,2 g Phytyljodid und 0,3 g fein gepulvertes Kaliumjodid hinzu. Nach einstündigem Kochen war das Phytyl-jodid verbraucht⁵⁾.

¹⁾ Vergl. dazu *J. v. Braun* und *A. Heymons*, B. **61**, 2276 (1928), und zwar S. 2278.

²⁾ *Helv.* **11**, 1201 (1928) und zwar S. 1208.

³⁾ *P. Karrer* und Mitarbeiter geben den Siedepunkt unter 0,6 mm zu 185—188° an.

⁴⁾ Vergl. *F. G. Fischer*, A. **464**, 69 (1928).

⁵⁾ Zur Prüfung zersetzen wir eine Probe mit Wasser, äthern aus und stellen mit dem Rückstand der Ätherlösung die *Beilstein*-Probe an. Über die Empfindlichkeit dieser Probe vergl. *D. Vorländer* und *O. Koch*, B. **62**, 534 (1929), S. 535.

Wir neutralisierten sorgfältig mit einigen Tropfen Eisessig und destillierten den Alkohol und den überschüssigen Malonester mit Wasserdampf ab. Das im Kolben zurückgebliebene Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Dabei gingen 0,67 g bis 189°, 4,90 g zwischen 189° und 192° bei 0,34—0,40 mm über (Badtemp. 230—235°). Ausbeute 73% der Theorie. Zur Analyse wurde der Phytyl-malonester nochmals destilliert, wobei der Sdp. bei 191—192° (0,34 mm) lag.

2,683 mg Subst. gaben 7,235 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O
 $C_{27}H_{52}O_4$ Ber. C 73,57 H 11,90%
 Gef. „ 73,55 „ 11,68%

Die Substanz stellt ein farb- und geruchloses Öl dar, das spezifisch leichter als Wasser ist. Bei der Kondensation von Phytyl-bromid mit Kalium-malonester wurde dieselbe Verbindung in gleicher Ausbeute erhalten, nur musste die Reaktionsdauer auf sechs Stunden verlängert werden.

5,9,13,17-Tetramethyl-stearinsäure.

5,0 g Phytyl-malonester wurden mit 2,5 g Kaliumhydroxyd in 2 cm³ Wasser + 25 cm³ absolutem Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit viel Wasser zersetzt, mit Äther überschichtet und mit Salzsäure stark angesäuert. Die beim Verdampfen des Äthers erhaltene Phytyl-malonsäure erhitzen wir fünf Minuten auf 170—190°, wobei lebhafte Kohlendioxyd-Entwicklung zu beobachten war und starker Fettsäuregeruch auftrat. Bei der anschliessenden Fraktionierung gingen 3,5 g bei 193—198° (1,1—1,2 mm, Badtemp. 235—240°) über, bei Wiederholung der Fraktionierung wurden 2,8 g Tetramethyl-stearinsäure vom Sdp. 183—186° (0,37 mm, Badtemp. 230—238°) erhalten. Das aus zwei Darstellungen vereinigte Produkt wurde zur Analyse nochmals fraktioniert. Sdp. 182° (0,22 mm, Badtemp. 233°).

4,928 mg Subst. gaben 14,01 mg CO₂ und 5,87 mg H₂O
 $C_{22}H_{44}O_2$ Ber. C 77,57 H 13,03%
 Gef. „ 77,54 „ 13,33%
 $n_D^{21} = 1,4548$ $d_4^{20} = 0,8772$
 Ber. M_D = 105,3 Gef. M_D = 105,2

Die Tetramethyl-stearinsäure ist ein farbloses und geruchloses Öl, das sich in Wasser nicht löst, aber befeuchtetes Lackmuspapier rötet. In Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Petroläther, Chloroform, Benzol und Aceton ist die Substanz gut löslich. Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalm geben stark schäumende Lösungen, wie die entsprechenden Salze der Stearinsäure. In Alkohol sind die Salze viel besser löslich als in Wasser.

Zur besseren Charakterisierung haben wir die Tetramethyl-stearinsäure nach *P. W. Robertson*¹⁾ in das Tribromanilid verwandelt. Dieses stellte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol nahezu farblose, biegsame Nadeln vom Smp. 63,5—64,5⁰ dar.

5,061 mg Subst. gaben	9,595 mg CO ₂	und	3,16 mg H ₂ O
4,501 mg Subst. gaben	1,676 mg Br		
C ₂₈ H ₄₆ ONBr ₃	Ber. C 51,52	H 7,11	Br 36,77%
	Gef. „ 51,71	„ 6,99	„ 37,25%

4,8,12,16-Tetramethyl-margarinsäure.

0,48 g aktivierter Magnesium-griess wurden mit 20 cm³ Äther, der über Phosphorpentoxyd getrocknet war, übergossen und 7,2 g Phetyl-bromid in 15 cm³ gleichfalls mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Äther im Laufe einer Stunde zugetropft. Während des Zutropfens wurde zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Eis gekühlt und trockenes Kohlendioxyd in raschem Strome eingeleitet. Wir zersetzten mit verdünnter Schwefelsäure und verdampften die gewaschene und getrocknete Ätherschicht. Der Rückstand wurde mit verdünnter alkoholischer Kalilauge bei gelinder Wärme aufgenommen, die Lösung warm von etwas Öl abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nach Sättigung mit Kochsalz ausgeäthert. Bei der Fraktionierung gingen 2,2 g Öl bei 169⁰ (0,21 mm, Badtemp. 230—235⁰) über, bei 258⁰ folgten weitere 1,8 g. Die erste Fraktion enthielt die Tetramethyl-margarinsäure, die beim Rektifizieren unverändert bei 169⁰ (0,2 mm) überging. Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Darstellungen zwischen 20 und 40% der Theorie. Die *Grignard*-Reaktion führte in zahlreichen Versuchen, in denen mit Natrium getrockneter Äther oder mit Natrium getrocknetes Anisol als Lösungsmittel verwendet wurden, nicht zum Ziel. Diese Erfahrungen gaben den Anlass, mit Phosphorpentoxyd behandelten Äther auch für die Addition von Alkalimetallen an Poly-ene zu versuchen²⁾. Die Tetramethyl-margarinsäure ist in den Löslichkeitseigenschaften und im sonstigen Verhalten der Tetramethyl-stearinsäure ganz ähnlich. Das Tribrom-anilid der Tetramethyl-margarinsäure krystallisiert aus Alkohol in nahezu farblosen, biegsamen Nadelchen, die bei 62—63⁰ schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Tribrom-anilid der Tetramethyl-stearinsäure liegt etwa 15⁰ tiefer.

4,670 mg Subst. gaben	8,680 mg CO ₂	und	2,87 mg H ₂ O
3,566 mg Subst. gaben	1,327 mg Br		
C ₂₇ H ₄₄ ONBr ₃	Ber. C 50,78	H 6,95	Br 37,57%
	Gef. „ 50,69	„ 6,88	„ 37,21%

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

¹⁾ Soc. **115**, 1210 (1919).

²⁾ *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, *Helv.* **12**, 493 (1929), und zwar S. 495.

Note sur la chimiothérapie de la tuberculose

par **Emile Cherbuliez.**

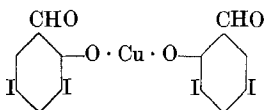
(30. IX. 26.)¹⁾

En été 1925, le Dr *Th. Stephani*, à Montana, m'a proposé de préparer un produit renfermant « les radicaux cuivre, benzène et iode » comme agent adjuvant dans la lutte contre la tuberculose.

Les tentatives d'utiliser des métaux lourds dans la thérapeutique antituberculeuse, soit seuls, soit associés à d'autres agents, sont nombreuses. Le cuivre en particulier a fait l'objet de nombreux essais dans lesquels on a eu recours avant tout à des préparations en solution aqueuse.

Il m'a semblé intéressant d'étudier le problème de l'emploi du cuivre sous forme d'une combinaison insoluble dans l'eau, soluble dans la graisse.

Je me suis arrêté d'abord à une combinaison du cuivre avec un dérivé aromatique iodé, le dérivé cuprique de l'aldéhyde diiodosalicylique, de la formule suivante:



Dès la fin de l'année 1925, un certain nombre d'essais ont été faits, d'abord sur le cobaye, dans le laboratoire du Dr *Parchet* à Lausanne, ensuite, depuis l'été 1926, sur l'homme, par le Dr *Stephani* lui-même ou par quelques-uns de ses confrères travaillant selon ses indications. Ces expériences ont été complétées par d'autres dans lesquelles on a utilisé le dérivé didymique de ce même aldéhyde diiodosalicylique.

Le résultat des expériences sur le cobaye et de l'application à l'homme est extrêmement encourageant: bacilles moniliformes, diminution des crachats, taux bacillaire des crachats fortement abaissé, chute de la température, augmentation du poids, sensation générale de bien-être, modification favorable des signes stéthoscopiques. Il est permis d'espérer que nous sommes en présence d'un agent puissant dans la lutte antituberculeuse.

J'attache la plus grande importance au mode d'application des métaux utilisés: emploi d'une solution huileuse.

C'est ce qui distingue les produits que nous avons utilisés de la plupart des combinaisons des métaux lourds employés jusqu'à présent

¹⁾ Date du dépôt de cette note comme pli cacheté; ce pli a été ouvert par la Rédaction, à la demande de l'auteur, le 1er mai 1929.

avec un succès contesté. Ce qui tendrait à le prouver, c'est que le benzoate de cuivre, en solution dans de l'huile d'olives, a eu un effet très favorable dans le cas du cobaye.

Les lignes qui précèdent ne sont qu'un résumé extrêmement succinct de nos travaux, destiné à nous servir de prise de date¹⁾.

Montana-Vermala, le 27. IX. 26.

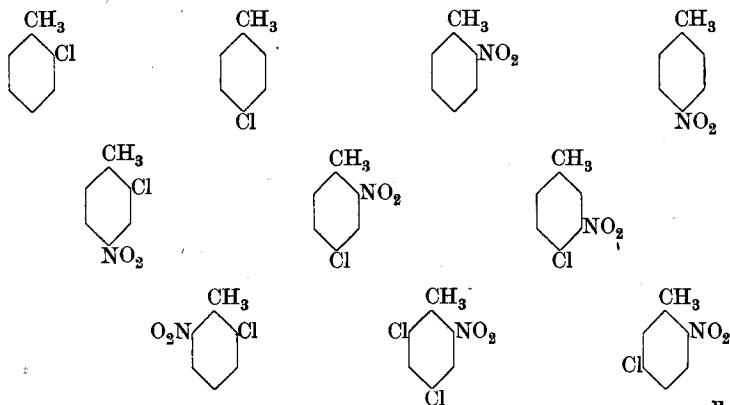
Zur Kenntnis der Nitro-chlor-toluole

von Louis Gindraux.

(23. VIII. 29.)

Die Derivate des Chlor-toluols haben in den letzten Jahren eine derartige technische Bedeutung erlangt, dass es wünschenswert schien, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften einmal genau zu untersuchen. Die Angaben der Literatur erweisen sich bei genauer Prüfung als unvollständig und, wie ich zeigen konnte, in verschiedenen Fällen als ungenau. Die in Frage kommenden Verbindungen werden hergestellt aus drei verschiedenen Verbindungstypen. Man geht aus entweder von den Toluidinen, oder dann von den Chlor-toluolen, und schliesslich auch von den Nitro-toluolen. In keinem einzigen Falle verläuft die Reaktion einheitlich, und es ist in allen Fällen nötig, die erhaltenen Isomeren durch geeignete Operationen zu trennen. Das geschieht auf physikalische oder chemische Art; aber ich möchte zum voraus bemerken, dass die Destillation im Vakuum unter Verwendung einer gut wirkenden Dehlegmationskolonne die beste und einfachste Methode darstellt.

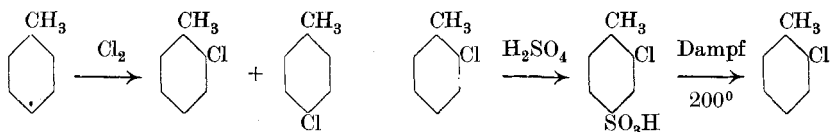
Die Verbindungen, welche in Frage kommen, sind folgende:



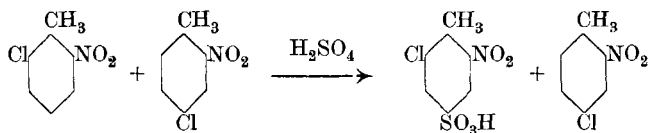
u. a. m.

¹⁾ Note ajoutée lors de la correction des épreuves: le Dr. *Th. Stephani* vient de publier quelques résultats cliniques obtenus par l'emploi des produits mentionnés in *Revue de la Tbc.*, 9, 898 (décembre 1928).

Die Herstellung der beiden nitrierten Chlor-toluole erfolgt bekanntlich entweder ausgehend von den entsprechenden Toluidinen, oder dann geht man aus von den Sulfosäuren des Toluols, welche man nach D. R. P. 287 932¹⁾ in die Chlor-toluole überführt. Neuerdings ist auch die elegante Methode von *A. Wahl* hinzugekommen, D. R. P. 376 634²⁾, welche darin besteht, dass man Toluol direkt chloriert und darauf das erhaltene Gemisch partiell sulfuriert, wobei das o-Chlor-toluol fast quantitativ in die Sulfosäure übergeführt wird.



Diese Methode, welche dann später von der *J. G. Farbenindustrie A.-G.* auf das Gemisch der beiden isomeren Chlor-nitro-toluole ausgedehnt wurde, ist in dem D. R. P. 434 402³⁾ eingehend beschrieben und wird durch folgende Formeln versinnlicht:



In diesem speziellen Falle handelte es sich weniger darum, eine neue Methode ausfindig zu machen, sondern ich habe versucht, an Hand physikalischer Daten die relativen Mengenverhältnisse der beiden Isomeren in einem gegebenen Gemisch festzustellen. Ich habe gefunden, dass der Brechungsindex hierfür ein befriedigendes Kriterium darstellt, indem z. B. o- und p-Chlor-toluol in ihrer Lichtbrechung so stark verschieden sind, dass eine Analyse auf refraktometrischem Wege bis zu ca. 3% Genauigkeit möglich ist. Die Trennung ist hier durch Destillation nicht möglich, dagegen wurde gefunden, dass entgegen der Angabe des D. R. P. 434 402⁴⁾ bei den beiden isomeren Chlor-nitro-toluolen 1,2,4 und 1,2,6 eine Trennung durch sorgfältige fraktionierte Destillation ohne grosse Schwierigkeit auszuführen ist. Auch die beiden isomeren Chlor-nitro-toluole 1,2,4 und 1,3,4, welche man durch Nitrierung des p-Chlor-toluols erhält, lassen sich verhältnismässig sehr leicht durch fraktionierte Destillation trennen.

Das 2,5-Chlor-toluidin wird ziemlich einheitlich aus dem Acet-o-toluidin mit Chlorkalklösung nach der Methode von *Claus* und *Stapelberg*⁵⁾ erhalten; aber auch hier ist es notwendig, die beiden Isomeren nachträglich durch fraktionierte Destillation oder durch Krystallisation der salzsauren Salze zu trennen.

¹⁾ Frdl. 12, 106.

²⁾ Frdl. 14, 377.

³⁾ Frdl. 15, 272.

⁴⁾ Frdl. 15, 272.

⁵⁾ A. 274, 287 (1893).

Der Grund, weshalb ein so grosser Wert auf absolute Reinheit bei der Darstellung gelegt wird, ist darin zu suchen, dass die Technik in den letzten Jahren nur noch mit den chemisch reinen Substanzen arbeitet. Nur dann erhält man bei der Verwendung als Entwicklungs-komponente in Kombination mit Naphthol A. S. W. reine Scharlach- oder Rot-töne. Auch bei der Überführung der Chlor-toluidine in Thio-indigofarbstoffe ist es unbedingt nötig, von vollkommen reinen, einheitlichen Basen auszugehen. Diese zeichnen sich durch charakteristische Schmelz- und Siedepunkte aus, welche zum Teil noch unbekannt waren.

Experimenteller Teil.

Über die Chlorierung von Benzol, Toluol und ihren Derivaten.

Die Chlorierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt bekanntlich unter Verwendung von trockenem, elementarem Chlor unter Mitwirkung eines geeigneten Katalyten. Es wurde nun gefunden, dass in vielen Fällen, besonders wenn Nitrogruppen vorhanden sind, die Chlorierung langsam und unvollständig verläuft. Auch die Verwendung von Licht verschiedener Art ändert an dieser Tatsache wenig. Es zeigt sich dagegen, dass ein geringer Zusatz von Jod (0,1% des Kohlenwasserstoffs) in Kombination mit Eisen (1%) die Chlorierung ausserordentlich beschleunigt. Im Folgenden sind einige Beispiele aufgeführt und auch graphisch dargestellt. Es ist merkwürdig, dass andere Metalle oder Elemente in Kombination mit Jod sozusagen keine beschleunigende Wirkung ausüben. Es wurden versucht Jod mit Eisen, mit Nickel, mit Kobalt, Antimon, Phosphor, Zinn, Wismut, Zink. Auch die Kombination von drei verschiedenen Katalyten gab kein bemerkenswertes Resultat. Die Verwendung von Eisen und Jod als Katalyt übt nicht nur eine beschleunigende Wirkung aus, sondern die Reaktion verläuft auch bei niedrigerer Temperatur und einheitlich. Aus den erhaltenen reinen Toluolderivaten wurden Zwischenprodukte und Farbstoffe hergestellt. Es seien genannt: Eriochromazurol B (*Geigy*) und sein Isomeres aus dem 2,4-Dichlor-benzaldehyd, Dichlor-dimethyl-indigo aus den isomeren Chlor-toluidinen, ferner Dichlor-indigo aus dem 2,6-Nitro-chlor-benzaldehyd, sowie einige Azofarbstoffe vom Typus des Naphthol A. S. der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*

Chlorierung von Benzol.

Benzol wurde mit Eisen allein als Katalyt chloriert. Die Ausbeute an Monochlorprodukt, bezogen auf wirklich verbrauchtes Benzol, beträgt 80—90%. Die Verluste infolge von Harzbildung steigen bis auf 5%. Der Rest besteht aus Dichlor-benzol.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über den Reaktionsverlauf. Katalyt, Eisen allein:

		Destillationsergebnis:
A. Benzol	470 g (6 Mol.)	Unverändertes Benzol 180 g = 2,3 Mol.
Temperatur	50—60°	Monochlor-benzol . . 370 g = 3,3 Mol.
Dauer	9 Stunden	Dichlor-benzol und
Gewichtszunahme	125 g	Harz 40 g = 0,3 Mol.
Absolute Gewichtszunahme	145 g	Verlust = 0,1 Mol.
(20 g Benzol waren während der Chlorierung überdestilliert.)		

Reaktionsverlauf mit Eisen und Jod als Katalyt:

		Destillationsergebnis:
B. Benzol	470 g (6 Mol.)	Unverändertes Benzol 175 g = 2 Mol.
Temperatur	60—70°	Monochlor-benzol . . 310 g = 2 Mol.
Dauer	3½ Stunden	Dichlor-benzol und
Gewichtszunahme	140 g	Harz 70 g = 0,5 Mol.
Absolute Gewichtszunahme	170 g	Die Mengen von C ₆ H ₅ Cl : C ₆ H ₄ Cl ₂ verhalten sich wie 1 : 0,25.
C. Benzol	470 g (6 Mol.)	Unverändertes Benzol 205 g = 2,5 Mol.
Temperatur	unter 20°	Monochlorbenzol- . . 205 g = 1,8 Mol.
Dauer	5 Stunden	Dichlor-benzol und
Gewichtszunahme	110 g	Harz 20 g = 0,14 Mol.
Absolute Gewichtszunahme	130 g (60%)	Das Verhältnis des Monochlor-benzols zum Dichlor-benzol beträgt 1 : 0,08.
		Destillationsergebnis:
D. Benzol	625 g (8 Mol.)	Unverändertes Benzol 205 g = 2,5 Mol.
Temperatur	20—30°	Monochlor-benzol . . 450 g = 4 Mol.
Dauer	3 Stunden	Dichlor-benzol und
Gewichtszunahme	165 g	Harz 35 g = 0,25 Mol.
Absolute Gewichtszunahme	196 g (70%)	Das Verhältnis des Monochlor-benzols zum Dichlor-benzol beträgt 1 : 0,06.

Bei den Versuchen A—D wurde auf eine prozentuale Ausbeuteberechnung verzichtet; es genügte, das Verhältnis von Monochlorbenzol zu Dichlor-benzol zu erfahren. Durch das Ausschütteln, Waschen und Trocknen der Produkte entstehen Verluste, bzw. die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches ändert sich.

Bei dem nun folgenden Versuche wurde die Lösung direkt nach dem Chlorieren vom Katalysator abgegossen und destilliert.

E. Benzol	470 g (6 Mol.)	Unverändertes Benzol 210 g = 2,6 Mol.
Temperatur	20—25°	Monochlor-benzol . . 360 g = 3,2 Mol.
Dauer	4 Stunden	Dichlor-benzol und
Gewichtszunahme	130 g	Harz 25 g = 0,17 Mol.
Überdestilliert	15 g	Verlust = 0,03 Mol.
Absolute Gewichtszunahme	145 g (70%)	Es wurden 3,4 Mol. Benzol verbraucht, die Ausbeute beträgt also: 94%.

Der Zusatz von Jod zum Eisen als Katalyt erleichtert die Bildung höher substituierter Produkte, beschleunigt die Chlorierung und bewirkt eine vollständige Halogenabsorption.

Chlorierung von Toluol.

735 g (8 Mol.) Toluol wurden mit 280 g Chlor (100% der Theorie) und Jod + Eisen als Katalyt bei 50° chloriert. Zur schnelleren Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurde jeweils nur ein entsprechender Teil desselben mit Soda und Wasser gewaschen und in einer *Claisen-Widmer*-Kolonne destilliert.

Aus 31 g trockenem Produkt sind folgende Fraktionen erhalten worden:

Toluol 3,5 g	= 0,04 Mol.	
Monochlortoluole 23 g . . .	= 0,183 Mol.	}
Dichlor-toluole und Harz 5 g	= 0,031 Mol.	
Dauer: 4 Stunden.		0,214 Mol.

Die Ausbeute an Monochlor-toluolen beträgt also 85,5%.

Unter gleichen Versuchsbedingungen wurden 650 g (7 Mol.) Toluol zu 70% chloriert (170 g Chlor).

Aus 33 g wurden erhalten:

Toluol 7 g	= 0,08 Mol.	
Monochlor-toluol 21 g . . .	= 0,166 Mol.	}
Dichlor-toluol und Harz 3 g	= 0,018 Mol.	
Dauer: 3¼ Stunden.		0,184 Mol.

Ausbeute an Chlor-toluol: 90%.

Um einen Anhaltspunkt für die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben, wurde der folgende Versuch nur mit Eisen als Katalyt ausgeführt. Unter sonst gleichen Bedingungen ergaben 36 g Reaktionsprodukt:

Toluol 8 g	= 0,09 Mol.
Monochlor-toluole 23,5 g . .	= 0,186 Mol.
Dichlorprodukte 3,0 g . . .	= 0,018 Mol.
Dauer der Reaktion: 7 Stunden.	

Die Ausbeute beträgt 91%.

Die Verwendung von Jod + Eisen als Überträger bewirkt hier nicht nur eine Beschleunigung der Chlorierung, sondern sie verhindert auch das Eintreten des Halogens in die Seitenkette, selbst bei Siedehitze. Es ist deshalb hier eine Kühlung nicht notwendig. Die Trennung der beiden Isomeren ist (hier) nur möglich nach D. R. P. 376634¹⁾ durch Sulfuration des o-Chlor-toluols. Die Sulfogruppe kann nachträglich durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf wieder abgespalten werden.

Die Charakterisierung und Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches kann aber viel einfacher aus dem spezifischen Gewicht und aus dem Brechungsindex ermittelt werden.

Handelsprodukte, die zweimal destilliert wurden, ergaben folgende Werte für die Dichte:

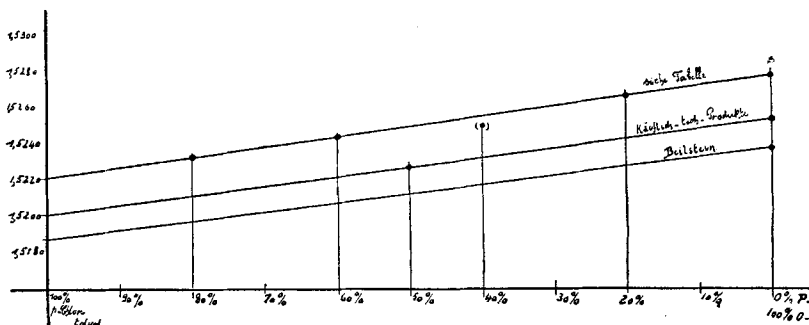
¹⁾ Frdl. 14, 377.

	Gefunden	Nach <i>Beilstein</i>
100% o-Chlor-toluol	1,077/21°	1,081/19°
50% o-, 50% p-Chlor-toluol	1,066/21°	
100% p-Chlor-toluol	1,031/20°	1,069/19°

Trotz vorhergehender Destillation weicht die Dichte des p-Produktes stark vom angegebenen Wert ab, während das aus gleichen Teilen bestehende Gemisch diesem Werte nahekammt. Bei der Chlorierung des Toluols entstehen 60% o- und 40% p-Chlor-toluol.

Zur Untersuchung der Brechungsvermögen wurden die Chlor-toluole aus den entsprechenden Toluidinen nach *Sandmeyer* hergestellt; Mischungen davon ergaben folgende Brechungsindices:

100% p-Chlor-toluol	1,5223	Temperatur 19° C
80% „ 20% o-Chlor-toluol	1,5235	
60% „ 40% „	1,5244	
40% „ 60% „	1,5251	
20% „ 80% „	1,5267	
0% „ 100% „	1,5275	



Brechungsindices von verschiedenen Mischungen von o- und p-Chlor-toluol.

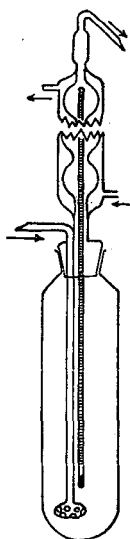
Fig. 1.

Alle Werte liegen ungefähr auf einer Geraden, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der käuflichen, technischen Produkte aufgezeichnet, ebenso die Grenzwerte nach den Angaben im *Beilstein*. Die Proben aus den beiden ersten Chlorierungen ergaben die Werte 1,5248 und 1,5252, und die bei der Destillation der gesamten Reaktionsprodukte bei gleicher Temperatur übergegangenen Isomergemische zeigten die Indices 1,5255 — 1,5254 — 1,5254. Sämtliche Werte liegen auf den Kurven der reinen Produkte. Das bei der Hauptdestillation erhaltene Gemisch würde also 60% o- und 40% p-Chlor-toluol enthalten. Diese Zahlen stimmen mit denen, die in der technischen Literatur angegeben sind, überein. Da bei der Chlo-

rierung des Toluols kein oder sehr wenig *m*-Chlor-toluol entsteht und dessen Brechungsindex 1,5248 beträgt, so braucht der Einfluss dieses Produktes nicht berücksichtigt zu werden. Durch Bestimmung des Brechungsvermögens hat man die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Isomerengemisches schnell zu erkennen.

Chlorierung von o-Nitro-toluol.

Zur Chlorierung diente ein Glasgefäß folgender Form:

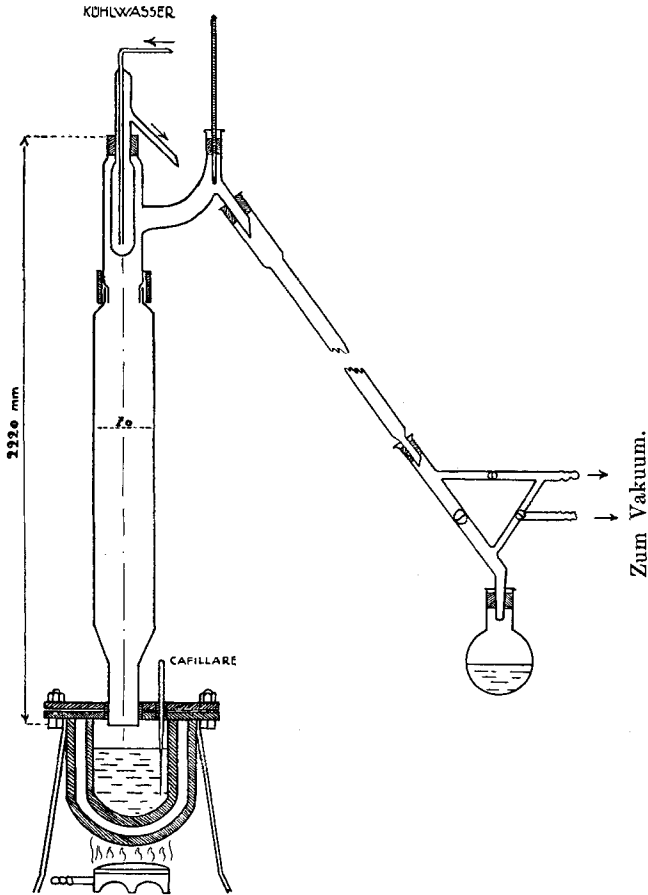


Chlorierungsgefäß
Inhalt 1 Liter.

Fig. 2.

Zur Reaktion kamen 4 Mole *o*-Nitro-toluol = 548 g. Das Produkt wurde vor der Verwendung destilliert, um alle Feuchtigkeit auszuschliessen. In das Gefäß wurden zuerst 5 g Eisenpulver und 0,5 g Jod gebracht. Darauf wurde Chlor eingeleitet, um Eisen-Jod-Chlorid zu bilden. Nach einigen Minuten konnte das flüssige Nitro-toluol in den Apparat gegeben und der Einwirkung eines kräftigen trockenen Chlorstromes ausgesetzt werden. Das Eisen-Jod-Chlorid geht nach kurzer Zeit mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, und es ist bemerkenswert, dass kein Jod mit den Salzsäuredämpfen entweicht. Die Mischung erhitzt sich sehr rasch, und man kühlt das Glasgefäß vorteilhaft durch Einstellen in Wasser von 50—60° C. Es ist auch merkwürdig, dass eine starke Chlorwasserstoffgas-Entwicklung erst dann eintritt, wenn auf 1 Mol Nitro-toluol ungefähr 4 Mol. Chlor eingeleitet sind, das Chlor wird vorher nur aufgelöst. Auch das Chlorwasserstoffgas bleibt zum grossen Teil in dem Nitrochlorprodukt gelöst. Aus diesem Grunde ist es nötig, vor der Wägung, behufs Bestimmung des aufgenommenen Chlors, einige Zeit zu evakuieren. Die Chlor-

rierung dauert für die angegebenen Mengen ca. 4 Stunden. Man unterbricht die Chlorzufuhr, wenn 95% der berechneten Menge aufgenommen sind. Das erhaltene dunkelgefärbte Chlornitroprodukt wird nun mit verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter gründlich gewaschen, darauf mit Wasser und nachher mit Lauge von der Säure befreit. Nun destilliert man in der abgebildeten Fraktionierkolonne. Die Trennung erfolgt am besten in Mengen von 2 bis 3 kg. Durch Abkühlung des Dephlegmators sorgt man dafür, dass schätzungsweise auf einen übergehenden Tropfen 15 bis 20 Tropfen in die Kolonne zurückfliessen. Zuerst geht etwas unverändertes Nitro-toluol über, darauf steigt das Thermometer rasch auf 114,6° C. bei einem Druck von 11 mm Hg. Der erste Teil des 2,6-Nitro-chlor-toluols ist chemisch rein. Ein Teil des 2,4-Nitro-chlor-toluols wird ebenfalls durch Abschleudern des Eutektikums in einer Porzellan-zentrifuge chemisch rein erhalten. Um 3 kg zu destillieren, braucht man ungefähr 24 Stunden.



Vakuumdestillationsapparat mit Dephlegmator.

Die Kolonne (aus Mannesmannrohr) enthält 5 Liter Raschigringe (1 cm) aus Glas. Die Säule wird sehr gut isoliert (Wellpappe und Asbest). Der Dephlegmator ist aus Glas und wird mit Asbest und Gummi gedichtet.

Fig. 3.

Folgende Zahlen geben ein Beispiel:

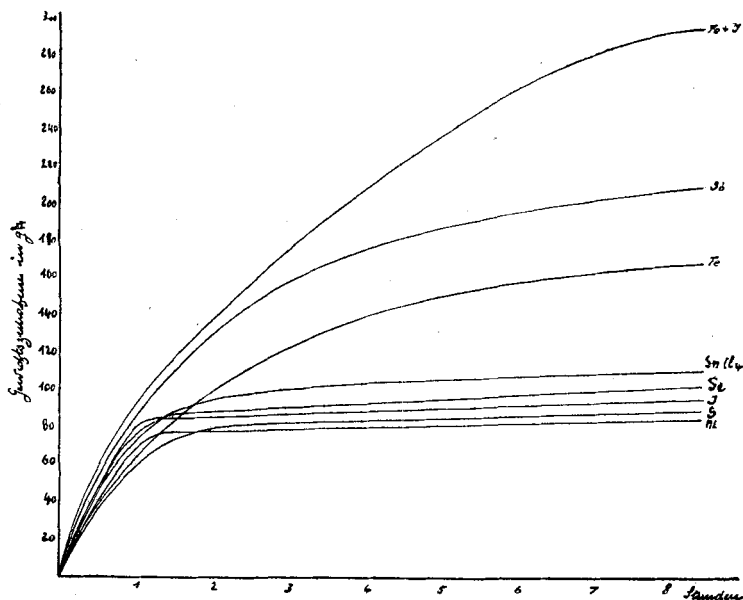
Destilliert:	2350 g	Gemisch (aus 14 Mol.)
Erhalten:	o-Nitro-toluol	200 g
	2,6-Nitro-chlor-toluol (rein) . .	897 g Smp. 37°
	2,4-Nitro-chlor-toluol	312 g Smp. 37°
	Eutektikum	910 g Smp. 3°,5

Das Eutektikum, welches aus ungefähr gleichen Teilen der beiden Isomeren besteht, konnte unter Verwendung einer *Widmer*-Kolonne, welche sich für grössere Mengen nicht eignet, weitgehend getrennt wer-

den. Es entstehen bei der Chlorierung von o-Nitrotoluol ziemlich genau:

65,9 Teile 2,6-Nitro-chlor-toluol
34,1 Teile 2,4-Nitro-chlor-toluol.

Das Eutektikum wurde jeweils mit der nächsten Chlorierungsoperation vereinigt. Im ganzen wurden ca. 25 kg o-Nitro-toluol chloriert, und es konnten neben den genannten Produkten keine weiteren beobachtet werden.



Chlorierung von o-Nitro-toluol, Wirkung verschiedener Katalysatoren.

Fig. 4.

Ich möchte noch bemerken, dass die Angaben von *Janson*, D.R.P. 107 505¹⁾ ungenau sind, indem er behauptet, dass man bei der Chlorierung von o-Nitro-toluol nur oder fast nur 2,6-Nitro-chlor-toluol erhalte. Die Angaben von *Fierz*: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 100, sind auch unrichtig, indem das Isomere, wie oben erwähnt, das 2,4-Nitro-chlor-toluol ist und nicht das 2,5. Die einzige Angabe, welche den wahren Sachverhalt wenigstens vermuten lässt, findet sich in dem D.R.P. 434 402²⁾, wo von 2,4- und 2,6-Nitro-chlor-toluolen gesprochen wird. Dagegen wird dort die unrichtige Behauptung aufgestellt, dass es nicht möglich sei, die beiden Isomeren durch Destillation zu trennen.

Das 2,6-Nitro-chlor-toluol (Smp. 37°) bildet stark doppelbrechende Nadeln mit prismatischer Spaltbarkeit³⁾. Bei der optischen Untersuchung der Krystalle ist eine

¹⁾ Frdl. 5, 48.

²⁾ Frdl. 15, 272.

³⁾ Die kristallographischen Bestimmungen wurden in freundlicher Weise von Prof. *Niggli* (Dr. *Parker*) ausgeführt, wofür wir den Herren auch hier bestens danken.

gerade Auslöschung feststellbar, die Hauptzone ist negativ. Auf Grund der konoskopischen Untersuchung werden sie als sehr wahrscheinlich optisch einachsig erkannt. (Trigonal, tetragonal, hexagonal.)

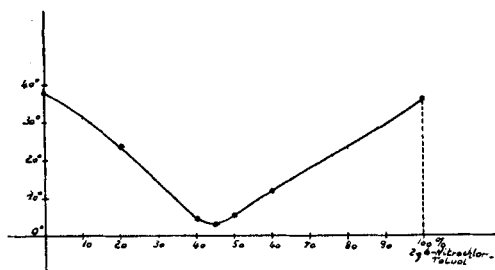
Das 2,4-Nitro-chlor-toluol (Smp. 37°) bildet nadelige, stark doppelbrechende Krystalle, die äusserlich den 2,6-Nitro-chlor-toluol-Krystallen ähnlich sind. Ausser der prismatischen Spaltbarkeit tritt noch eine basale auf, die im Mittel 15° schief zur Prismenachse steht. Die Auslöschung ist schief, und zwar n/c 20° im stumpfen Winkel der basalen Spaltbarkeit. Individuen in spezieller Lage zeigen die basale Spaltbarkeit rechtwinklig zur Prismenachse und löschen gerade aus. Die Krystalle sind also monoklin.

Beide Isomeren lassen sich an Hand der Auslöschungsschiefe ihrer Krystalle ohne weiteres sehr leicht unterscheiden.

Beim Mischen der beiden Isomeren findet sofortige Verflüssigung statt.

Schmelzpunktsdiagramm der eutektischen Mischung von

2,4- und 2,6-Nitro-chlor-toluol.



Die maximale Schmelzpunktsdepression liegt nicht beim Verhältnis 1:1.

Fig. 5.

Darstellung von 2,6-Nitro-chlor-benzaldehyd.

Die Chlorierung der Seitenkette des 2,6-Nitro-chlor-toluols verläuft selbst unter Anwendung von Katalysatoren, wie Licht, Phosphorpentachlorid u.a.m. unbefriedigend. Die Versuche wurden ausgeführt bei Temperaturen von 130—210°; aber es war unmöglich, die theoretische Chlorzunahme zu erreichen. Infolge von Wasserbildung wird die Weiterchlorierung erschwert. Es entstehen sehr wahrscheinlich auch Nitrosylverbindungen, oder es können Nitrogruppen abgespalten und teilweise durch Chlor ersetzt werden. Alle diese Erscheinungen verhindern eine glatte Chlorierung der Seitenkette.

855 g (5 Mol.) 2,6-Nitro-chlor-toluol wurden unter Bestrahlung 12 Stunden lang bis zu einer Chlorzunahme von 105 g chloriert. Das gewaschene, dunkelrote, ölige Reaktionsprodukt liess sich durch fraktionierte Destillation nicht befriedigend trennen. Nach D.R.P. 110 010 und 115 516 wird das Reaktionsgemisch erst nach der Verseifung der Fraktionierung unterworfen. Es lohnt sich aber nicht, nach diesem Verfahren zu arbeiten, weil bei der Chlorierung die Ausbeute an Nitrochlor-benzylechlorid doch zu gering ist.

Bessere Resultate liefert die Methode von *Janson*, D.R.P. 107501¹⁾, durch Bromierung der Seitenkette.

429 g (2½ Mol.) 2,6-Nitro-chlor-toluol wurden in Gegenwart von 400 g o-Dichlor-benzol mit 430 g Brom bei 165—170° behandelt. Die nachherige Vakuumdestillation lieferte reines Nitro-chlor-benzylbromid in einer Ausbeute von 87%. (Sdp. 134° unter 15 mm Hg; Smp. 50,5°.)

Das feste Nitro-chlor-benzylbromid wurde mit 20-proz. Natriumcarbonatlösung (20% Überschuss) bei 90—95° glatt verseift. Es empfiehlt sich, diese Operation nicht in Gegenwart des o-Dichlor-benzols auszuführen, weil die spez. Gewichte der beiden Flüssigkeiten zu verschieden sind, um auch bei guter Rührung eine vollständige Aufwirbelung zu erreichen. Der erhaltene Nitro-chlor-benzylalkohol zeigt einen Schmelzpunkt von 56°. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin stieg derselbe auf 58°.

Die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd wurde mit der theoretischen Menge Bichromat und 20-proz. Schwefelsäure durchgeführt. Durch Reinigung über die Bisulfitverbindung konnten 87% 2,6-Nitro-chlor-benzaldehyd vom Smp. 70,5° erhalten werden.

Darstellung von 4,4'-Dichlor-indigo.

85 g Aceton, 42 g Nitro-chlor-benzaldehyd und 45 g 1-proz. Natronlauge werden unter Rühren bei —5° gemischt. Nach einer Viertelstunde lässt man 1000 cm³ 1-proz. Lauge bei 20—25° hinzutropfen, rührt 3 Stunden weiter und lässt über Nacht stehen. Daraufhin können 42 g Indigoprodukt abfiltriert werden. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol werden sehr feine Nadeln erhalten mit gerader Auslöschung und Pleochroismus, blau parallel der Längsrichtung derselben und violett für senkrecht dazu schwingendes Licht²⁾.

Absorptionsspektrum in Xylol: $\lambda = 599,5$.

4,4'-Dichlor-5,5'-dibrom-indigo. Brillantindigo 4 G.

Die Bromierung des 4,4'-Dichlor-indigos wurde in Nitrobenzol nach D.R.P. 193438³⁾ ausgeführt.

Absorptionsspektrum in Xylol: $\lambda = 614,3$.

Darstellung der Thioindigos aus der TR-Echtscharlach- und KB-Echtrotbase.

Die Darstellung der beiden Farbstoffe geschieht analog derjenigen des Helindonrot 3B nach D.R.P. 241910⁴⁾.

Die diazierten Chlortoluidine werden mit Alkalixanthogenat gekuppelt, das Kupplungsprodukt verseift und mit Chloressigsäure kondensiert. Die erhaltenen Chlor-methyl-phenyl-thioglykolsäuren kry-

¹⁾ Frdl. 5, 50.

²⁾ Die krystallographischen Bestimmungen wurden in zuvorkommender Weise vom Mineralogischen Institut der E. T. H. (Prof. Dr. P. Niggli) ausgeführt.

³⁾ Frdl. 9, 523.

⁴⁾ Frdl. 10, 502.

stallisiert man aus Alkohol um und kondensiert sie mit Chlorsulfonsäure zum Farbstoff.

Aus 6-Chlor-o-toluidin wurde in einer Ausbeute von 76% die 2-Methyl-3-chlor-phenyl-thioglykolsäure vom Smp. 104° erhalten.

Der 6,6'-Dichlor-7,7'-dimethyl-thioindigo stellt ein rotes Pulver dar, welches in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich ist. Aus alkalischer Hydrosulfitlösung färbt er Baumwolle sehr leicht in hellroten Tönen, Wolle etwas weniger leicht in braunroter Nuance an. Die Färbungen sind sehr gut wasch- und chlorecht und gut lichtecht. Die Ausbeute an Farbstoff betrug 83,5%. Absorptionsspektrum in Xylol $\lambda = 544,8$.

Die 2-Methyl-5-chlor-phenyl-thioglykolsäure (Smp. 101°) wurde mit einer Ausbeute von 84% erhalten. Der daraus hergestellte 4,4'-Dichlor-7,7'-dimethyl-thioindigo ist ein braunrotes Pulver, welches sich gleich wie sein Isomeres verhält. Die Ausfärbungen sind etwas braunstichiger.

Absorptionsspektrum in Xylol $\lambda = 553,6$.

Nitrierung von p-Chlor-toluol.

Wie aus folgenden Versuchsschemata zu ersehen ist, lässt sich die Bildung von 2,4-Nitro-chlor-toluol auch bei verschiedenen Bedingungen nicht weitgehend steigern.

1. 750 g p-Chlor-toluol
1200 g Schwefelsäure 96-proz. Temperatur: 0–8°
375 g Salpetersäure (D = 1,52) Dauer: 1½ Stunden.
Destillationsergebnis:
145 g unverändertes p-Chlor-toluol
58,7% 2,4-Nitro-chlor-toluol
41,3% 3,4-Nitro-chlor-toluol
Sdp. von 2,4-Nitro-chlor-toluol unter 11 mm = 115,5° C
Sdp. von 3,4-Nitro-chlor-toluol unter 11 mm = 118°
2. 500 g p-Chlor-toluol
800 g Schwefelsäure 96-proz. Temperatur: 8–13°
250 g Salpetersäure (D = 1,52)
Destillationsergebnis:
61% 2,4- und 39% 3,4-Nitro-chlor-toluol.
3. 265 g p-Chlor-toluol
235 g Schwefelsäure 66° Bé Temperatur: 1½ Stunden bei 25–35°,
155 g Salpetersäure 80-proz. dann 2 Stunden bei 50°
Destillationsergebnis:
15 g unverändertes p-Chlor-toluol
62,5% 2,4-Nitro-chlor-toluol
37,5% 3,4-Nitro-chlor-toluol.
4. 632,5 g p-Chlor-toluol
700 g Schwefelsäure, konz. Temperatur: 50–60°
384 g Salpetersäure, 79-proz.
Destillationsergebnis:
8 g unverändertes p-Chlor-toluol
53% 2,4-Nitro-chlor-toluol
47% 3,4-Nitro-chlor-toluol.

Darstellung von m-Nitro-p-toluidin.

Im 3,4-Nitro-chlor-toluol ist das Chloratom infolge seiner Stellung befähigt, sich mit Ammoniak zum entsprechenden Nitro-toluidin umzusetzen.

57 g m-Nitro-chlor-toluol wurden im Autoklaven mit 200 g 30-proz. Ammoniak bei 175° behandelt. Nach 12 Stunden konnten 45 g der Base vom Smp. 95° erhalten werden. Durch Umkrystallisieren des Chlorhydrates aus Wasser stieg der Smp. der Base auf 114°. Ausbeute = 82%.

Darstellung von m-Nitro-p-kresol.

3,4-Nitro-chlor-toluol lässt sich mit alkoholischen oder wässerigen Alkalien, selbst unter Anwendung von Druck, nicht in das entsprechende Nitro-p-kresol überführen.

Das gesuchte Produkt konnte aber erhalten werden durch Behandeln von m-Nitro-p-toluidin mit 10-proz. wässriger Natronlauge. Nach 12-stündiger Reaktionsdauer bei 130° konnte eine Ausbeute von 90% an m-Nitro-p-kresol erreicht werden.

Darstellung von Kresidin.

51 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Nitro-chlor-toluol wurden mit 16,8 g Kaliumhydroxyd und 200 cm³ Methylalkohol 24 Stunden auf 110° erhitzt. Der Boden des Autoklaven bedeckt sich mit Kaliumchloridkrystallen, denen etwas Azoxy-kresol (0,5 g, Smp. 147°) beigemischt ist. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols wurde die ölige Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und im Vakuum destilliert. Bei 122° unter 12 mm Hg gingen 12 g unverändertes Nitro-chlor-toluol über und bei 144° unter 12 mm Hg destillierten 31 g Nitro-kresol-methyläther über. Das letzte Produkt wurde in einer Menge von 5 g in 60 cm³ Alkohol gelöst, mit 60 cm³ konz. Ammoniak versetzt und während 3 Stunden mit einem kräftigen Schwefelwasserstoffstrom reduziert. Die Lösung färbte sich dabei dunkel und wurde nach einem Zusatz von Soda nach 12-stündigem Stehen ausgeäthert. Durch Behandeln mit wenig Alkohol ging das Kresidin in Lösung und konnte nach der Vakuumdestillation in einer Ausbeute von 42%, als weiss-graues Pulver vom Smp. 50°, erhalten werden.

Darstellung der Eriochromazurole.

Die folgenden Produkte wurden nach den Angaben von *Fierz*: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 100, aus den 2,6- und 2,4-Nitro-chlor-toluolen hergestellt.

Ausbeute an:	2,6-Dichlor-toluol	81%
	2,6-Dichlor-benzalchlorid	89%
	2,6-Dichlor-benzaldehyd	68%
	2,4-Dichlor-toluol	78,5%
	2,4-Dichlor-benzalchlorid	91%
	2,4-Dichlor-benzaldehyd	69,5%

Die Kondensation der Aldehyde mit o-Kresotinsäure erfolgte nach D.R.P. 234027¹⁾. Die Leukoverbindung wurde mit Nitrosylschwefelsäure zum Farbstoff oxydiert.

Die nachchromierten Färbungen zeichneten sich durch ausserordentliche Reinheit in der Nuance und durch gute Waschechtheit aus.

Farbstoff aus 2,6-Dichlor-benzaldehyd:

Absorptionsspektrum in Natronlauge $\lambda = 597,8$

„ „ Schwefelsäure $\lambda = 536,3$

„ „ Schwefelsäure + Borsäure $\lambda = 535,8$ undeutlich.

Farbstoff aus 2,4-Dichlor-benzaldehyd:

Absorptionsspektrum in Natronlauge $\lambda = 593,0$

„ „ Schwefelsäure $\lambda = 521,5$

Der Farbstoff aus 2,4-Dichlor-benzaldehyd ist, wie schon das Patent von *Geigy* sagt, sehr farbschwach. Die Färbung ist trüber und viel grüner als jene des Eriochromazurols von *Geigy*.

Org.-Techn. Laboratorium, Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.

Über hochpolymere Verbindungen.

22. Mitteilung ²⁾

Über die Konstitution des Poly-indens

von H. Staudinger, A. A. Ashdown³⁾, M. Brunner⁴⁾, H. A. Bruson⁵⁾ und S. Wehrli⁶⁾.

(23. VIII. 29.)

Als wir im Jahre 1923 Untersuchungen über die Konstitution synthetischer hochpolymerer Kohlenwasserstoffe in Angriff nahmen, wurde vor allem das Poly-inden untersucht, da das monomere Inden damals uns durch die *Gesellschaft für Teerverwertung* viel reichlicher zur Verfügung stand, als das monomere Styrol, dessen Polymerisation später intensiv bearbeitet wurde⁷⁾, nachdem es uns durch die *J. G. Farbenindustrie A.-G.*, Werk Ürdingen, in grösseren Mengen überlassen wurde.

¹⁾ Vgl. auch D. R. P. 189938, Frdl. 9, 200; 198909, Frdl. 9, 201; 199943, Frdl. 9, 204.

²⁾ 20. und 21. Mitteilung B. 62, Septemberheft (1929).

³⁾ Ein grösserer Teil der Arbeit wurde von A. A. Ashdown im Jahre 1924/25 im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt. Die Veröffentlichung dieser und anderer Arbeiten wurde längere Zeit zurückgestellt, weil ich beabsichtigte, nach Abschluss der Untersuchungen über die Konstitution hochpolymerer Substanzen zusammenfassend zu berichten. Ich sehe mich genötigt, von diesem Vorhaben abzusehen und einige der Untersuchungen schon jetzt zu veröffentlichen. *Staudinger*.

⁴⁾ Vergl. M. Brunner, Diss. Zürich 1926, und seine Ausführungen über die Hemikolloide.

⁵⁾ Vgl. Diss. Bruson, Zürich 1925.

⁶⁾ Vgl. Diss. Wehrli, Zürich 1926.

⁷⁾ Vgl. B. 62, 241 (1929).

1. Polymerisation des Indens.

Wie beim Styrol, so erhält man auch beim Inden durch Zusatz von Katalysatoren, wie Metallchloriden oder konz. Schwefelsäure Polymerisationsprodukte, die hemikolloiden Charakter haben. Als Hemikolloide¹⁾ werden dabei Produkte bezeichnet, die wie die Eukolloide aus einem Gemisch von Polymer-homologen bestehen; nur sind bei den Hemikolloiden die Teilchen sehr viel kleiner als bei diesen; sie nehmen also eine Mittelstellung ein zwischen den niedermolekulardispersen Substanzen, die als einheitliche Verbindungen herzustellen sind, und den eigentlichen Eukolloiden, die aus Makromolekeln aufgebaut sind. Hemikolloide und Eukolloide zeigen keine prinzipiellen Unterschiede. Sie sind in vielen Fällen wie z. B. bei den Poly-styrolen, durch Übergänge verbunden. Die Kenntnis der Hemikolloide ist wichtig für die Beurteilung des Baus der Eukolloide, und deshalb wurden die verschiedensten Hemikolloide genau untersucht, so z. B. die hemikolloiden Poly-indene.

Die Poly-indene sind pulverige, amorphe Produkte, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform lösen und die dabei niederviskose Lösungen geben. Solche Polymerisationsprodukte sind schon mehrfach beschrieben worden²⁾ und wurden als Para-Inden oder Meta-Inden bezeichnet. Wir benennen sie Poly-indene, in Parallele mit den andern hochpolymeren Produkten. Wir stellten die Poly-indene durch Polymerisation von Inden mit Zinntetrachlorid in Benzollösung oder Chloroformlösung her, ein Verfahren, das sich für die Polymerisation des Styrols³⁾ und des Cyclo-pentadiens⁴⁾ als besonders zweckmässig erwiesen hat. Durch Ausfällen der Benzollösung mit Alkohol wird das Poly-inden als weisses Pulver erhalten, das nach mehrmaligem Umfällen aus reinem polymeren Inden besteht. Es hat je nach der Darstellung einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 2000—5000.

Um den Einfluss der Verdünnung auf die Polymerisation zu studieren, wurde Inden in 50-proz., 10-proz. und 1-proz. Benzollösung mit der gleichen Menge Zinntetrachlorid polymerisiert. Das in konzentrierter Lösung erhaltene Poly-inden hat das Durchschnittsmolekulargewicht 3700, das in 10-proz. Lösung 3200 und das in 1-proz. Lösung 2300. Danach entstehen in grosser Verdünnung nicht so lange Ketten wie in konzentrierter Lösung.

¹⁾ Vgl. B. **59**, 3031 (1926).

²⁾ Vgl. *Stobbe und Färber*, B. **57**, 1838 (1924). In dieser Arbeit finden sich auch Angaben über die frühere Literatur. Ferner *G. St. Whitby* und *M. Katz*, *Am. Soc.* **50**, 1160 (1928), C. **1928**, I., 2821. Diese Autoren haben offenbar die zusammenfassende Mitteilung B. **59**, 3033 (1926), ferner die Diss. *Bruson* und *Wehrli* übersehen; ferner *H. A. Bruson*, B. **60**, 1095 (1927).

³⁾ Vgl. *H. Staudinger* und Mitarbeiter, B. **62**, 241 (1929).

⁴⁾ *H. Staudinger* und *H. A. Bruson*, A. **447**, 113 (1926).

G. Schiemann untersuchte weiter die Polymerisation des Indens in Toluollösung bei gleicher Konzentration, aber verschiedenen Temperaturen, bei -80° , -20° , $+50^{\circ}$, $+110^{\circ}$. Die bei tiefer Temperatur hergestellten Produkte haben ein höheres Durchschnittsmolekulargewicht, als die bei höherer Temperatur hergestellten. Die Produkte mit höherem Durchschnittsmolekulargewicht geben höherviskose Lösungen als die mit geringerem; also bilden sich bei langsamer Polymerisation in der Kälte grössere Molekeln aus.

Tabelle I

Temperatur der Polymerisation	Durchschnittsmolekulargewicht	Ausflusszeit im Ostwald'schen Viskosimeter Benzol = 34,1 Sek.		Relative Viskosität η	
		2-n. Lösung	1-n. Lösung	2-n. Lösg.	1-n. Lösg.
-80°	3500	200	74	5,9	2,18
-20°	3300	187	—	5,5	—
$+50^{\circ}$	1200	75	47	2,2	1,38
$+110^{\circ}$	1500	81	49	2,36	1,44

Durch Zusatz von konz. Schwefelsäure zu einer Benzollösung von Inden erhielten wir Produkte, die ein geringeres Durchschnittsmolekulargewicht, ca. 1300, haben als bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid¹⁾.

Das gleiche, was für die Polymerisation des Indens gilt, gilt auch für die Polymerisation des Cumarons, also für die Bildung des Cumaronharzes, das meist aus einem Gemisch von Poly-cumaron und Poly-inden besteht. Für viele technische Verwendungen ist ein Harz mit hohem Durchschnittsmolekulargewicht besser als ein solches mit geringerem, denn es ist zäher und liefert höherviskose Lösungen. Der Einfluss verschiedener Katalysatoren auf den Polymerisationsgrad soll deshalb noch genauer untersucht werden.

Bisher wurde nur studiert, welche Katalysatoren auf das Inden polymerisierend wirken und dabei ergibt sich, dass dieselben Katalysatoren, die Cyclo-pentadien in Poly-cyclo-pentadien verwandeln, auch die Polymerisation des Indens herbeiführen. Es sind vor allem Metallhaloide, die noch starke Nebervalenzen haben; so wirken z. B. Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid, Antimonpentachlorid stark polymerisierend zum Unterschied vom Siliciumtetrachlorid.

Auch Florida-Erde, die von Gurwitsch²⁾, Lebedew und Filonenko³⁾ zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen empfohlen ist, wirkt

¹⁾ Stobbe und Färber, l. c., erhielten bei Zusatz von konz. Schwefelsäure zu reinem Inden Produkte vom Durchschnittsmolekulargewicht 1850–2500. Danach entstehen auch mit Schwefelsäure in konzentrierter Lösung höhermolekulare Produkte als in verdünnter.

²⁾ C. 1912, II, 796.

³⁾ B. 58, 163 (1925).

auf Inden polymerisierend ein. Dabei erhält man ebenfalls Produkte mit hemikolloidem Charakter. Ein eukolloides Poly-inden konnte bisher nicht erhalten werden. Ein solches Produkt sollte wie das Poly-styrol eine feste, zähe Masse darstellen, die in Lösungsmitteln hochviskose Lösungen bildet. Ein solches Produkt könnte sich nur bei langsamer Polymerisation des Indens in der Kälte bilden; denn nach den Beobachtungen bei der Polymerisation des Styrols zu schliessen, können nur unter solchen Bedingungen Makromolekeln solcher Länge entstehen, dass ca. 1000 Einzelmolekeln zu einer langen Kette vereinigt sind; erst Molekeln dieser Grössenordnung bedingen den eukolloiden Charakter. Aber in der Kälte polymerisiert sich Inden zum Unterschied von Styrol auch beim langen Stehen nicht. Beim langen Belichten polymerisiert es sich nach den Untersuchungen von *Stobbe* und *Färber* etwas, aber auch hier entstehen Produkte von hemikolloidem Charakter.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur polymerisiert sich dagegen Styrol sehr rasch und dabei können die verschiedenartigsten Polymerisationsprodukte erhalten werden¹⁾, und zwar entstehen umso kürzere Ketten, bei je höherer Temperatur die Polymerisation vor sich geht, also je rascher sie verläuft. So konnten beim Poly-styrol die mannigfaltigsten Zwischenstufen zwischen Hemikolloiden und Eukolloiden hergestellt werden, Produkte, die sich in Härte, Quellbarkeit, Löslichkeit und Viskosität der Lösung unterscheiden. Solche Polymerisationsprodukte sind beim Inden nicht zu erhalten; denn bei 100° polymerisiert sich Inden nur äusserst langsam; bei 200° verläuft die Polymerisation komplizierter; es entsteht neben Tribenzylbenzol (dem Truxen²⁾) ein Tetra-inden³⁾.

Da bei der Polymerisation des Indens nicht die mannigfachen Polymerisationsprodukte erhalten werden konnten wie beim Styrol, wurden die Untersuchungen später abgebrochen und die viel interessantere Polymerisation des Styrols genauer erforscht.

2. *Poly-indene sind ein Gemisch von Polymer-homologen.*

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich wesentlich mit der Trennung der Poly-indene, denn es sollte durch diese Untersuchungen gezeigt werden, dass die Polymeren nicht einheitlich sind, sondern ein Gemisch von Polymer-homologen darstellen. Wir treffen hier dieselben Verhältnisse wie bei dem hemikolloiden Poly-styrol⁴⁾. Durch Behandeln mit Äther und weiter mit Cyclohexan lässt sich das Gemisch in Fraktionen trennen; dabei zeigt sich, dass die leichter löslichen

¹⁾ Vgl. B. **62**, 241 (1929); ferner Diss. *M. Brunner*, Zürich 1926; *S. Wehrli*, Zürich 1926.

²⁾ *Stobbe* und *Zschoch*, B. **60**, 472 (1927).

³⁾ *H. A. Bruson*, B. **60**, 1094 (1927).

⁴⁾ Vgl. B. **62**, 241 (1929).

Fraktionen ein geringeres Durchschnittsmolekulargewicht haben als die schwerlöslichen. Wie bei anderen Stoffgemischen, z. B. bei Paraffinen, verflüssigen sich die niedermolekularen Produkte leichter als die höhermolekularen. Von einem Schmelzen kann man bei diesen amorphen Produkten nicht sprechen, sondern diese Produkte gehen beim Erwärmen von dem festen allmählich in den flüssigen Zustand über. Die Temperatur, bei der die Verflüssigung eintritt, ist bei niedermolekularen Produkten niedriger als bei höhermolekularen, da die zwischenmolekularen Kräfte mit steigendem Molekulargewicht grösser werden und so die Beweglichkeit der Molekeln abnimmt.

Vergleicht man weiter die Ausflusszeiten gleichkonzentrierter Lösungen¹⁾ von höher- und niedermolekularen Produkten im *Ostwald*-schen Viskosimeter, so sind die Lösungen der niedermolekularen Produkte weniger viskos als die der höhermolekularen. Es werden also hier dieselben Beobachtungen wie bei den Poly-styrolen gemacht und es ergibt sich daraus ein neuer Beweis für die Behauptung, dass die Viskosität der Lösungen dieser hochpolymeren Produkte von der Grösse der Molekeln abhängt und nicht etwa durch Assoziationen und Aggregationen von kleinen Molekeln bedingt ist. Die langen Molekeln, die mit langen Fäden zu vergleichen sind, hindern die normale Beweglichkeit der kleinen Flüssigkeitsmolekeln und verursachen so die Viskosität. Wenn man also verschiedene Produkte einer polymer-homologen Reihe hat, so kann man durch einen Vergleich der Ausflusszeiten gleichkonzentrierter Lösungen Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad ziehen. Solche Schlüsse haben nur Gültigkeit innerhalb einer polymer-homologen Reihe, nicht aber bei Vertretern verschiedener Polymer-homologen, denn die Viskosität einer Lösung hängt, wie in einer andern

Tabelle II

	Polymerisations- grad	Relative Viskosi- tät in 1-n. Lösg.
Poly-styrol ²⁾	11	1,51
Poly-inden	14	1,75
Poly-styrol	30	2,00
Poly-inden	24	1,87
Poly-styrol	50	2,56
Poly-inden	44	2,60
	52	2,92

Eine Übersicht über die Eigenschaften der verschiedenen Poly-inden-Fraktionen gibt Tabelle II.

¹⁾ Lösungen, in denen 1 Grundmolekel (116 g Poly-inden) im Liter gelöst ist, werden als Normallösungen bezeichnet.

²⁾ Die Werte der Poly-styrole sind der Arbeit B. 62, 262 (1929) entnommen.

Arbeit¹⁾ gezeigt werden soll, nicht nur von der Grösse, sondern auch vom Bau der Molekeln ab.

Die Poly-styrole und Poly-indene haben ungefähr den gleichen Bau. Die Viskosität der monomeren Produkte ist ungefähr die gleiche, und deshalb zeigen hier Produkte von ungefähr gleichem Polymerisationsgrad die gleiche relative Viskosität.

Tabelle III

Löslichkeit	Fraktion 1 b	Fraktion 2 a	Fraktion 3	Fraktion 4
	Leicht lösl. in Äther	Schwer lösl. in Äther	Unlösl. in Äth., lösl. in Cyclo-hexan	Unlösl. in Äth., unlösl. in Cyclo-hexan
Durchschnittsmolekulargewicht	1600	2800	5000	6000
Durchschnittspolymerisationsgrad	14	24	44	52
Verflüssigungstemperatur	ca. 200 – 210°	ca. 210 – 220°	ca. 230 – 240°	ca. 230 – 240°
Ausflusszeit: Benzol = 38,4 sek.				
1,5- } n. Lösungen {	99,5	110,0	184,4	214
1- } n. Lösungen {	67,4	71,7	99,6	112,5
0,5- } n. Lösungen {	49,1	50,3	59,2	61,1
0,25- } n. Lösungen {	—	44,0	47,0	47,8
Relative Viskosität η .				
1,5- } n. Lösungen {	2,59	2,86	4,80	5,57
1- } n. Lösungen {	1,75	1,87	2,60	2,92
0,5- } n. Lösungen {	1,28	1,31	1,54	1,59
0,25- } n. Lösungen {	—	1,15	1,22	1,24

Die Änderung der Ausflusszeiten in einem *Ostwald*'schen Viskosimeter mit steigendem Molekulargewicht und steigender Konzentration wird weiter durch die Kurven Seite 940 veranschaulicht.

Tabelle IV

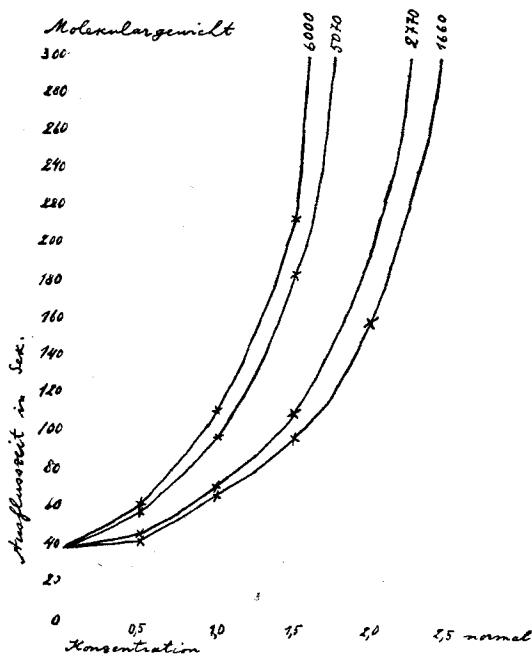
Durchschnittspolymerisationsgrad	14	24	44	52
Ausflusszeit t 0,5-n. Lösg.	gef. 49,1 ber. 52,9	gef. 50,3 ber. 55,0	gef. 59,2 ber. 69,0	gef. 61,1 ber. 75,4
0,25-n. Lösg.	gef. — ber. —	gef. 44,0 ber. 44,3	gef. 47,0 ber. 48,8	gef. 47,8 ber. 49,7

¹⁾ Vgl. nachstehende 25. Mitteilung.

Es wurde

$$t_{\frac{1}{2}n} = \frac{t_n + t_L}{2}$$

berechnet¹⁾. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle IV [eingetragen.



Bei Beginn der Untersuchungen²⁾ über die Konstitution hochpolymerer synthetischer Kohlenwasserstoffe waren wir der Ansicht, dass die Poly-indene und Poly-styrole Kolloide darstellen, und dass die Unterschiede in der Viskosität auf einem Unterschied in dem Verteilungsgrad beruhen. Den geringen Gefrierpunkterniedrigungen, die beobachtet wurden, massen wir anfangs keine besondere Bedeutung zu, denn wir glaubten, dass diese Depressionen von niedermolekularen Verunreinigungen herrührten, die an diesen hochpolymeren Stoffen infolge der starken Adsorptionsfähigkeit hartnäckig haften³⁾. Erst eine häufige Wiederholung der Versuche zeigte, dass tatsächlich der genannte Zusammenhang zwischen Viskosität und Durchschnittsmolekulargewicht besteht. Weiter ergab sich, dass auch nach sehr sorgfältigem Reinigen durch häufiges Umfällen

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 468, 19 (1929)*. Ferner nachfolgende 25. Mitteilung, *Helv. 12, 972 (1929)*.

²⁾ Vgl. *H. Staudinger, B. 53, 1081 (1920)*.

³⁾ Vor den Molekulargewichtsbestimmungen müssen die meisten Substanzen tagelang im Hochvakuum getrocknet werden, und zwar um so länger, je höhermolekular sie sind. Bei Eukolloiden dauert das Trocknen mehrere Wochen.

und langes Trocknen im Hochvakuum die Molekulargewichte nicht verändert werden.

Schliesslich wurden in den letzten Jahren diese Trennungen der Poly-indene wie auch von andern polymer-homologen Gemischen von den verschiedenen Mitarbeitern wiederholt durchgeführt, immer mit dem gleichen Resultat. Allerdings lassen sich die Werte nicht derart reproduzieren, dass Produkte von einem bestimmten Durchschnittsmolekulargewicht immer die gleiche relative Viskosität zeigen, sondern es treten gewisse Schwankungen ein und diese sind dadurch bedingt, dass die Poly-indene Gemische von Polymer-homologen sind und dass die Zusammensetzung dieser Gemische je nach der Art der Polymerisation in weiten Grenzen schwankt.

Auch die Trennung eines Gemisches führt zu einem verschiedenen Ergebnis, wenn man das Verfahren etwas variiert. So ist es nicht einerlei, ob man die Trennung von in Äther löslichen und unlöslichen Poly-indenen z. B. durch mehr oder weniger lange Extraktion mit Äther vornimmt, oder durch Ausfällen der Benzollösung mit Äther. Der lösliche und der unlösliche Teil haben immer etwas verschiedene Eigenschaften, weil es keine scharfe Grenze zwischen ihnen gibt. Die Poly-indene sind ein Gemisch von ca. 50 verschiedenen Verbindungen derselben polymer-homologen Reihe. Die Eigenschaften der benachbarten Glieder sind dabei so wenig verschieden,

Tabelle V

	In Äther leicht lös- licher Teil	In Äther unlöslicher Teil	Unfraktio- niertes Gemisch
Durchschnittsmolekular- gewicht	1800	6300	3000
Durchschnittspolymeri- sationsgrad	16	54	26
Ausflusszeit:			
Benzol = 21,4 sek.			
1,5- } n. Lösung {	47,5	135	79,4
1- } {	34,0	63,6	46,0
0,5- } {	25,8	35,0	29,4
Relative Viskosität η ¹⁾			
1,5- } n. Lösung {	2,22	6,30	3,71
1- } {	1,59	2,97	2,15
0,5- } {	1,21	1,63	1,37

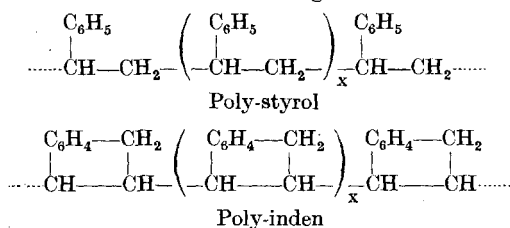
¹⁾ Die relativen Viskositäten ein und derselben Substanz im *Ostwald*'schen Viskosimeter verschiedener Weite gemessen, sind nicht ganz gleich. Ein und dieselbe Versuchsreihe muss deshalb in denselben Apparaten vorgenommen werden. Die von *H. Johner* erhaltenen Werte können deshalb nicht genau mit den von *Wehrli* gefundenen verglichen werden, weil die Messungen in verschiedenen Apparaten vorgenommen wurden.

dass die Darstellung völlig einheitlicher Verbindungen aus diesem Gemisch sich nicht durchführen lässt. Lediglich kann man ein solches Gemisch in Fraktionen, die höher oder niedermolekulare Anteile enthalten, zerlegen; aber jede Fraktion besteht auch nach mehrfachem Umfällen aus einem Gemisch von Polymer-homologen.

Das Durchschnittsmolekulargewicht einer Fraktion wird relativ stark herabgedrückt durch die Anwesenheit von kleinen Molekeln, während die Viskosität dadurch wenig beeinflusst wird; sie hängt wesentlich von der Zahl und Menge der grossen Molekeln ab. Produkte vom gleichen Durchschnittsmolekulargewicht können deshalb eine verschiedene relative Viskosität zeigen, wenn die Mischung von grossen und kleinen Molekeln in diesem Produkt eine verschiedene ist. Um zu zeigen, wie weit die Resultate übereinstimmen, seien zum Schluss noch Versuche von *H. Johner* angeführt, der aus einem Poly-indengemisch einen in Äther leicht löslichen und einen in Äther unlöslichen Teil isolierte (Tab.V, S. 941).

3. Bau der Poly-indene.

Bei den Poly-indenen wurde wie bei den Poly-styrolen die Frage nach dem endgültigen Bau der Molekeln zu erforschen gesucht. Wie die in der folgenden Arbeit beschriebene Hydrierung des Poly-indens zeigt, ordnen sich bei der Polymerisation des Indens wie des Styrols zahlreiche Einzelmolekeln zu einer langen Kette an.



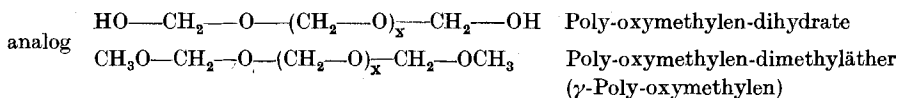
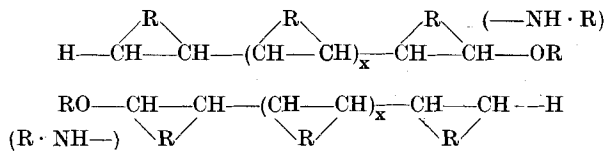
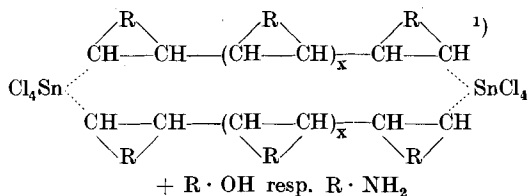
Zur endgültigen Konstitutionsaufklärung muss natürlich die Frage gelöst werden, wie die Endvalenzen einer solchen Kette abgesättigt sind. Schon früher wurde auseinandergesetzt, dass dafür drei Möglichkeiten bestehen¹⁾:

I. Einmal können die Endvalenzen durch andere Reste besetzt werden. Diese Annahme hielten wir anfangs für die wahrscheinlichste, nachdem bei den Poly-oxymethylenketten der Nachweis gelungen war, dass dort die Endgruppen durch Hydroxylgruppen, Methoxylgruppen resp. Säurereste abgesättigt sind²⁾. Polymerisiert man Inden mit Zinntetrachlorid, so bildet sich primär eine tiefbraunrote Komplex-

¹⁾ B. 59, 3035 (1926).

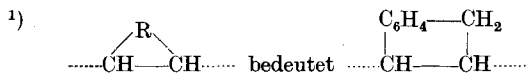
²⁾ *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* 8, 41 (1925); ferner *H. Staudinger*, *Helv.* 8, 67 (1925).

verbindung, die durch Zusatz von Wasser resp. Alkohol zerstört wird. Dabei verschwindet die Farbe und es entsteht das im reinen Zustand weisse Poly-inden. Wir dachten, dass am Ende der Ketten Zinntetrachlorid komplex gebunden sei und dass durch den Zusatz von Wasser und Alkohol diese Komplexverbindung zerstört würde; dabei könnten Hydroxylgruppen, resp. Methoxylgruppen an das Ende der Kette herantreten und die Endvalenzen besetzen.



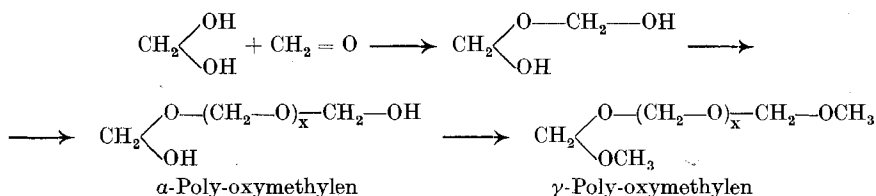
Bei einem Durchschnittsmolekulargewicht des Poly-indens von 3000 würde der Sauerstoffgehalt einer solchen Verbindung ca. 0,4 bis 0,5% betragen, könnte also bei der Analyse übersehen werden. Auf Grund genauer Elementaranalysen enthalten die Poly-indene keinen Sauerstoff. Trotzdem machten wir viele Versuche, um Endgruppen nachzuweisen, und zwar zersetzten wir die primär gefärbte Komplexverbindung durch Zusatz von Methylalkohol, Chlorwasserstoff, Ammoniak und Eisessig und versuchten dann in dem Poly-inden Methoxyl-, Acetyl-, Aminogruppen resp. Chlor nachzuweisen; in allen Fällen ohne Erfolg.

Darnach haben die Poly-indene ein anderes Bauprinzip, wie die Poly-oxymethylene. Ein gleiches gilt auch für die Poly-styrole, bei denen Endgruppen nicht nachzuweisen waren²⁾. Dieser Unterschied im Aufbau beruht darauf, dass die Bildung der Polymeren in beiden Fällen ganz anders verläuft. Die Poly-oxymethylenkette entsteht durch Kondensation von Formaldehyd mit Methylen-dihydrat resp. mit Poly-oxymethylen-dihydraten. Sekundär kann dann eine Verätherung



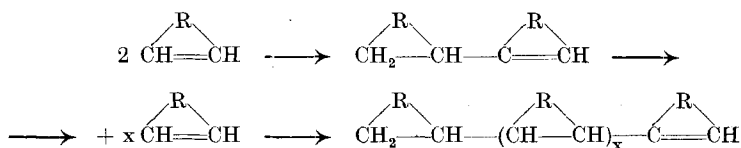
2) Vgl. B. 62, 241 (1929).

resp. Veresterung der Dihydrate erfolgen. So entsteht das γ -Poly-oxymethylen¹⁾.



Die Kette der Poly-indene bildet sich dagegen dadurch, dass zahlreiche Einzelmolekeln, wie unten beschrieben, zusammentreten.

II. Durch kondensierende Polymerisation von Einzelmolekeln sollten Poly-indene entstehen, die am Ende der Kette eine Doppelbindung enthalten.



Eine solche Polymerisation ist wenig wahrscheinlich, wie schon beim Styrol nachgewiesen wurde. Die Zwischenglieder — das ungesättigte Di-inden, Tri-inden usw. — haben zu wenig reaktionsfähige Doppelbindungen, als dass sie unter den Bedingungen, unter denen die Polymerisation stattfindet, Indenmolekeln anlagern. Doppelbindungen konnten in den Poly-styrolen nicht nachgewiesen²⁾ werden. Unsere Versuche an diesen Stoffen stehen nicht im Einklang mit den Beobachtungen von *Whitby* und *M. Katz*³⁾, die glauben, eine Doppelbindung am Ende der Kette bei den Poly-indenen nachgewiesen zu haben.

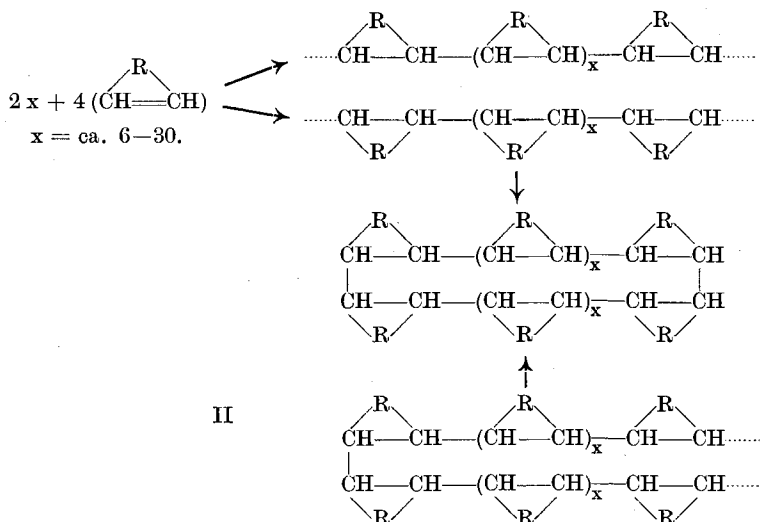
III. Die Poly-indene sind wie die Poly-styrole wahrscheinlich hochmolekulare Ringe, eine Annahme, die dadurch gestützt wird, dass es bei der Polymerisation des α -Methyl-styrols gelang, niedere Glieder der polymer-homologen Reihe herzustellen, bei denen die Ringnatur sicher nachzuweisen war⁴⁾. Die Polymerisation des Indens verläuft analog derart, dass sich lange Ketten bilden, deren Endvalenzen sich absättigen, entweder derart, dass zwei Ketten zusammentreten (I) oder dass ein einseitiger Ringschluss (II) eintritt.

¹⁾ Vgl. die gleichzeitig erscheinende 18. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen in *Liebigs Annalen*.

²⁾ *B.* **62**, 241 (1929).

³⁾ *Am. Soc.* **50**, 1160 (1928).

⁴⁾ *H. Staudinger* und *F. Breusch*, *B.* **62**, 442 (1929).



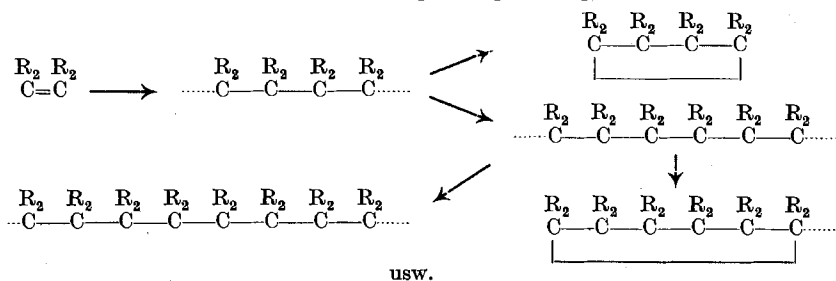
Eine derartige Annahme wird durch neuere Untersuchungen von *J. R. Katz*¹⁾ sehr wahrscheinlich, der nachwies, dass in den höhermolekularen, von *Ruzicka* hergestellten cyclischen Ketonen die beiden Hälften eines Ringes sich parallel lagern. So besteht im Aufbau zwischen diesen vielgliedrigen Ringen und den langen Ketten kein prinzipieller Unterschied. Diese Ringe sind natürlich nicht mit Assoziationsprodukten zu verwechseln, da hier die beiden Ringhälften chemisch gebunden sind; gegen mässige Temperaturerhöhung, z. B. beim Erhitzen auf 100—150° sind diese Poly-indene, wie in der nächsten Arbeit gezeigt werden soll, beständig. Assoziationen müssten durch Temperaturerhöhung zerstört werden. Diese Bildungsweise und dieses Bauprinzip treffen wahrscheinlich für sehr viele hochmolekulare Körper zu.

4. Bildung der Poly-indene.

Aus Äthylenderivaten bilden sich Polymerisationsprodukte dadurch, dass Einzelmolekeln durch normale Kovalenzen, Hauptvalenzen gebunden werden. Wenn zwei Grundmolekeln zusammengetreten sind, dann kann entweder Ringschluss erfolgen; es bilden sich so Cyclobutanderivate, wie dies z. B. bei der Polymerisation der Ketene, des asymmetrischen Diphenyl-äthylens und der Zimtsäure der Fall ist. Oder es kann Wanderung eines Wasserstoffatoms eintreten, so dass eine Doppelbindung entsteht, wie z. B. bei der Bildung der Di-styrole. Schliesslich können an das Ende der Kette weitere Einzelmolekeln angelagert werden. Durch Absättigung der Endvalenzen unter Ringschluss entstehen so Sechsringe oder höhergliedrige Ringsysteme. So

¹⁾ Vgl. Vortrag auf der Versammlung Südwestdeutscher Chemiedozenten; Z. angew. Ch. 42, 828 (1929).

bilden sich bei der Polymerisation des β -Methyl-styrols neben dem Cyclo-butanderivat, das in Hauptmenge entsteht, ein Cyclo-hexan-, Cyclo-octanderivat und noch höhergliedrige Ringe.



Durch diese Formulierung soll zum Ausdruck gebracht werden, dass die Cyclo-butanderivate stufenweise entstehen und dass also die Absättigung der 4 C-Atome nicht etwa gleichzeitig erfolgt, denn sonst wäre die Bildung höherer Ringsysteme neben Cyclo-butanderivaten nicht verständlich.

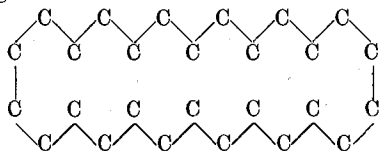
Bei der Polymerisation des Indens entstehen die niederen Glieder der polymer-homologen Reihe nicht, oder nur in sehr geringer Ausbeute. Die Isolierung dieser Produkte hätte besonderes Interesse besessen, da man gerade bei diesen einen sicheren Einblick in die Konstitution hätte erwarten dürfen.

Da bei der Polymerisation des Indens mit Zinntetrachlorid ein Gemisch von Polymer-homologen entsteht, bei dem die höchsten polymeren Produkte einen Polymerisationsgrad von ca. 50—60 haben, so liegen mindestens 50 verschiedene Einzelverbindungen vor. Ein einzelnes Polymeres entsteht also nur in einer Ausbeute von 2%, vorausgesetzt, dass alle Polymeren in ungefähr gleicher Ausbeute entstehen. Da die Anfangsglieder der Reihe, das Di-, Tri-, Tetra-inden, grosse Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zeigen, und da die niedersten Glieder voraussichtlich noch im Hochvakuum unzersetzt destillierbar sind, so müsste trotz der geringen Menge ihre Isolierung gelingen, wenn sie bei der Polymerisation des Indens entstünden. Deshalb wurde von *H. Johner* ca. $\frac{1}{2}$ kg Inden mit Zinntetrachlorid polymerisiert und derart aufgearbeitet, dass die leicht löslichen Anteile besonders untersucht wurden. Dabei gelang es nicht, diese Anfangsglieder der polymer-homologen Reihe zu isolieren.

Danach lagern sich bei der Polymerisation des Indens eine grosse Zahl von Einzelmolekeln zusammen, mindestens ca. 8—10 und mehr, bevor Ringschluss eintritt. Bei dem α -Methyl-styrol dagegen erfolgt der Ringschluss, wenn schon relativ wenige Einzelmolekeln zusammengelagert sind. Von welchen Faktoren es abhängt, ob die Polymerisation zu niedriggliedrigen Ringen oder zu hochgliedrigen Ringen verläuft, lässt sich heute nicht übersehen. Es ist möglich, dass dies sehr stark vom

Bau der Molekeln abhängt, weiter von der Tendenz der Einzelmolekeln, sich zusammenzubinden, also von der Aktivierung der Einzelmolekeln und endlich von der Tendenz der Ketten zum Ringschluss.

Da nach *J. R. Katz* erst bei sehr hochgliedrigen Ringen, bei Ringen mit über 16 Kohlenstoffatomen die beiden Hälften des Ringes sich parallel lagern, so ist es möglich, dass aus sterischen Gründen nur bei Ketten von genügender Glieder-Zahl ein Zusammenfallen der Kette eintritt derart, dass sich die beiden Hälften parallel lagern. Mit zunehmender Kettenlänge werden dann die beiden Hälften durch zwischenmolekulare Kräfte immer stärker angezogen, der Ringschluss ist also mit zunehmender Kettenlänge immer leichter möglich, wie es folgende Formel z. B. schematisch wiedergibt:



Es ist interessant, dass die Grösse der Ringe nicht etwa nur von der Natur der ungesättigten Verbindungen abhängt, obwohl sie dadurch ganz wesentlich beeinflusst wird, sondern auch von äusseren Bedingungen, der Konzentration und der Temperatur. Es ist ja im ersten Teil der Arbeit geschildert, dass bei tiefer Temperatur Poly-indene mit höherem Durchschnittsmolekulargewicht erhalten werden als bei höherer, ebenso dass bei Polymerisationen in konzentrierter Lösung höhermolekulare Produkte entstehen, als bei Polymerisationen in verdünnter. Die Bildung der hochgliedrigen Ringe verläuft ganz anders als die Bildung der niedriggliedrigen. Bei der Polymerisation des Dimethylketens bildet sich dagegen ein Cyclo-butanderivat, einerlei, ob man in verdünnter oder konzentrierter Lösung polymerisiert¹⁾. Die Tendenz zum Ringschluss ist hier so überwiegend, dass nicht mehr Molekeln sich zusammenlagern können. Bei der Polymerisation des Indens werden dagegen in hoher Konzentration mehr Einzelmolekeln aneinander gebunden als in geringer Konzentration. Es entstehen deshalb höhere Ringe. Bei tiefer Temperatur ist die Beweglichkeit der Molekeln herabgesetzt, es wird so der Ringschluss verzögert, sodass höhermolekulare Produkte sich ausbilden können. Bei ein und demselben Produkt kann also die Tendenz zum Ringschluss und die Tendenz zur Anlagerung der Einzelmolekeln an die Kette unter verschiedenen Bedingungen eine verschiedene sein.

5. Krystallisationsversuche bei Poly-indenen.

Mitbearbeitet von *G. Schiemann*.

Die Poly-indene sind amorph. Bei *Debye-Scherrer*-Aufnahmen erhält man nach Untersuchungen von *J. R. Katz*²⁾ einen amorphen Ring.

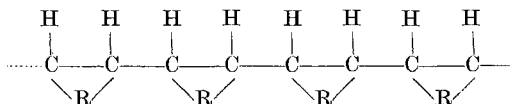
¹⁾ Bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Trimethylamin, bilden sich hochmolekulare Produkte aus dem Dimethylketen. Vgl. *H. Staudinger, Fr. Felix, G. Meyer und H. Harder, Helv. 8, 306 (1925).* ²⁾ *J. R. Katz, Kautschuk, 1927, S. 220.*

Bei Beginn der Untersuchungen hatten wir die Ansicht, dass die Krystallisation deshalb nicht möglich sei, weil in dem Poly-inden ein Gemisch von ca. 50 polymer-homologen Produkten vorliegt, die sich durch die Kettenlänge unterscheiden. Durch sorgfältige Fraktionierung wollten wir einheitlichere Produkte herstellen, in der Hoffnung, dann krystallisierte Stoffe zu erhalten, und diese Versuche schienen aussichtsvoll, nachdem es *R. Pummerer* und *Koch*¹⁾ gelungen war, sorgfältig gereinigten Kautschuk zur Krystallisation zu bringen, und nachdem weiter *K. Hess*²⁾ gezeigt hatte, dass Cellulose-acetate krystallisieren können. Wir gingen dabei von der Vermutung aus, dass in den Naturprodukten event. Makromolekeln einheitlicher Grösse vorliegen können, während die synthetisch hergestellten Produkte Gemische darstellen. Die einheitlich grossen Molekeln sollten sich leichter in ein Krystallgitter anordnen können als das Gemisch.

Es wurden deshalb durch häufiges Fraktionieren aus dem Poly-indengemisch Produkte herausfraktioniert, die zwar noch nicht einheitliche Stoffe darstellten, wohl aber Gemische von Polymer-homologen, deren Molekeln annähernd gleiche Grösse besitzen. Aber auch diese Produkte sind noch amorph.

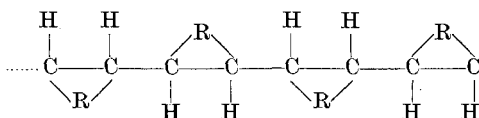
Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, nachdem sich bei Arbeiten mit andern Hochpolymeren, z. B. bei den Poly-äthylenoxyden³⁾, ferner bei den Poly-oxymethylenen⁴⁾ und schliesslich auch bei den Paraffinen⁵⁾ zeigte, dass Stoffe, die aus einem Gemisch von Polymer-homologen verschiedener Kettenlänge bestehen, gut krystallisieren können, und zwar derart, dass sich die langen, ungleich grossen Molekeln parallel lagern. Die Krystallisationsfähigkeit hochpolymerer Stoffe hängt also nicht so sehr von der Einheitlichkeit der Molekeln ab, als ganz wesentlich von ihrem Bau⁶⁾. Einfach gebaute Stoffe, wie die oben genannten, krystallisieren sehr leicht, während die Poly-indene, ebenso wie die hemikolloiden Poly-styrole bisher nur amorph erhalten wurden, wohl deshalb, weil die Seitenketten, die unregelmässig an der Paraffinkette angeordnet sein können, einen unregelmässigen Bau der ganzen Molekel verursachen. Es ist ja wahrscheinlich, dass die Polymerisation derart erfolgt, dass die Seitenketten nicht regelmässig, entweder in Cis- (Formel 1) oder Transstellung (Formel 2) angeordnet sind, sondern unregelmässig.

Formel I
Cisstellung



1) *R. Pummerer* und *Koch*, A. **438**, 295 (1924).
 2) *K. Hess*, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.
 3) *H. Staudinger* und *O. Schweitzer*, 21. Mitteilung B. **62**, Septemberheft (1929).
 4) *H. Staudinger*, *H. Johner*, *R. Signer*, *G. Mie* und *J. Hengstenberg*. Z. physikal. Ch. **126**, 427 (1927).
 5) *J. Hengstenberg*, Z. Kryst. **67**, 583 (1928).
 6) *H. Staudinger* und *R. Signer*, Z. Kryst. **70**, 193 (1929).

Formel II
Transstellung



Versuchsteil.

Einwirkung von Katalysatoren auf das Inden¹⁾.

Um die Wirkung verschiedener Katalysatoren auf Inden zu studieren, wurde ca. 1 cm³ reines Inden in 50-proz. Chloroformlösung mit 1—2 Tropfen des flüssigen oder einer Messerspitze des festen Katalysators versetzt; dann wurde sofort und weiter nach ca. einstündigem Stehen Alkohol zugesetzt und geprüft, ob eine Ausscheidung von unlöslichem Poly-inden erfolgt. Es wurden dabei dieselben Beobachtungen wie bei der Polymerisation des Cyclo-pentadiens gemacht²⁾. Salze wie Kochsalz, Natriumbromid, Natriumjodid, ebenso die Halogenide des Silbers und Kupfers, weiter Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Bariumchlorid wirken in der Kälte auf Inden nicht ein. Zinkchlorid polymerisiert sehr langsam. Vergleicht man Aluminiumfluorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid und Aluminiumjodid, so wirkt letzteres am stärksten polymerisierend, während Aluminiumfluorid keine Wirkung hat. Die Halogenverbindung also, bei der der Salzcharakter am wenigsten hervortritt, der Säurehaloidcharakter am stärksten ausgeprägt ist, wirkt am stärksten polymerisierend.

Gerade umgekehrt verhalten sich die Halogenverbindungen des Zinns, Phosphors und Antimons. Hier sind die Jodverbindungen viel weniger wirksam als die Chlorverbindungen. Von Fluorverbindungen wurde hier nur das Arsenfluorid untersucht, das stark polymerisierend wirkt. Antimon(III)chlorid wirkt weniger stark als Antimon(V)chlorid. Noch schwächer polymerisierend wirkt Arsen(III)chlorid.

Die besten Katalysatoren sind: Zinn(IV)chlorid, Titan(IV)chlorid, Bor(III)chlorid, Antimon(V)chlorid, dann Antimon(III)chlorid. Bei Zusatz dieser Katalysatoren zu reinem Inden erfolgt die Polymerisation unter starker Erwärmung. Um grössere Mengen zu polymerisieren, muss man eine verdünnte Lösung des Katalysators langsam zu einer verdünnten Indenlösung zugeben.

Ausgesprochene Säurechloride wie Silicium(IV)chlorid, Acetylchlorid und Oxalylchlorid wirken nicht polymerisierend. Ebenso nicht die Fluoride Silicium(IV)fluorid und Borfluorid.

Eisen(III)chlorid polymerisiert langsam. Schwefelchlorür gibt Anlagerungs- und Polymerisationsprodukte. Das Produkt ist schwefel-

¹⁾ Stobbe und Färber [B. 57, 1838 (1924)] beschreiben die Einwirkung von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Calciumchlorid, ferner die von Jod und Schwefelsäure. Unsere Versuche wurden in den Jahren 1923 und 1924 ausgeführt, also vor dem Erscheinen der Arbeit von Stobbe und Färber.

²⁾ H. Staudinger und Bruson, A. 447, 113 (1926).

haltig. Phosphorpentoxyd polymerisiert Inden langsam; Schwefelsäure bekanntlich sehr rasch.

Darstellung von Poly-inden mit konz. Schwefelsäure¹⁾.

25 cm³ reines Inden in 60 cm³ Benzol werden tropfenweise unter Kühlung und Umrühren mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt; dabei tritt Braunfärbung ein. Nach 15 Minuten wird das Gemisch in 600 cm³ 95-proz. Alkohol gegossen und das ausgeschiedene weisse Pulver abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Poly-inden wird durch dreimaliges Aufnehmen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol gereinigt, dann im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Man erhält so ein völlig schwefelsäurefreies Produkt, das sich bei 210—215° verflüssigt²⁾.

0,1044 g Subst. gaben	0,3552 g CO ₂ und	0,0669 g H ₂ O
(C ₉ H ₈) _x	Ber. C 93,06	H 6,94%
	Gef. „ 92,81	„ 7,20%

Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol:

0,2276 g Subst. in 15,03 g Benzol	$\Delta = 0,060^{\circ}$	M = 1290
0,3512 g Subst. in 15,03 g Benzol	$\Delta = 0,095^{\circ}$	M = 1250
0,4416 g Subst. in 15,03 g Benzol	$\Delta = 0,107^{\circ}$	M = 1400
Mol.-Gew. Ber. für (C ₉ H ₈) ₁₁	= 1276	
Mol.-Gew. Ber. für (C ₉ H ₈) ₁₂	= 1392	

Darstellung von Poly-inden mit Zinntetrachlorid.

10 cm³ Inden in 10 cm³ reinem Chloroform versetzt man unter Kühlung mit einer Lösung von ca. 0,2 cm³ Zinntetrachlorid in 1 cm³ Chloroform. Die Lösung wird warm, färbt sich gelb, schliesslich rot und wird etwas viskos. Nach 5—10 Minuten werden zum Verdünnen nochmals 10 cm³ Chloroform zugegeben. Dann wird unter Umrühren in Alkohol gegossen. Die farbige Komplexverbindung wird zerstört, und es scheidet sich das Poly-inden als weisser Niederschlag quantitativ aus, der wieder durch Aufnehmen in Benzol, Umfällen mit Alkohol (dreimal wiederholt) und Trocknen im Hochvakuum bei 50° gereinigt wird. Das Produkt verflüssigt sich bei 248—250°. Um das Produkt auf Reinheit zu prüfen, wurden Lösungen im Ultramikroskop untersucht; solange das Produkt noch zinnhaltig ist, sind dabei noch sehr viele Teilchen sichtbar. Beim ganz reinen, oft umgefällten Produkt lassen sich nur wenige Teilchen erkennen, seine Lösungen sind optisch fast leer.

0,0810 g Subst. gaben	0,2760 g CO ₂ und	0,0488 g H ₂ O
(C ₉ H ₈) _x	Ber. C 93,06	H 6,94%
	Gef. „ 92,96	„ 6,76%

¹⁾ Diese Polymerisation mit konz. Schwefelsäure ist zuerst von *Krämer* und *Spilker* beschrieben worden, B. 23, 9278 (1890); B. 33, 2257 (1900).

²⁾ Nach *Stobbe* und *Färber* verflüssigt sich das Harz bei 210°.

Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol ¹⁾:

0,2588 g Subst. in 17,98 g Benzol $\Delta = 0,025^\circ$	M = 2940
0,4246 g Subst. in 17,98 g Benzol $\Delta = 0,040^\circ$	M = 3010
0,6240 g Subst. in 17,98 g Benzol $\Delta = 0,058^\circ$	M = 3050
Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_9)_{25} = 2900$	
Ber. für $(C_9H_9)_{28} = 3016$	

Polymerisation des Indens mit Zinntetrachlorid bei verschiedenen Temperaturen.

(Versuche von G. Schiemann.)

Eine Lösung von 20 g reinem Inden in 250 cm³ Toluol wird mit einer Lösung von 1 g Zinntetrachlorid in 10 cm³ Toluol versetzt, und zwar wurden 4 Versuche angesetzt; einer bei -80° , einer bei -20° , einer bei $+50^\circ$, und bei dem letzten wurde zu der kochenden Lösung (110°) die Zinntetrachloridlösung zugesetzt.

Nach 8-stündigem Stehen wurde durch Alkoholzusatz das gebildete Poly-inden ausgefällt; die Ausbeute war in allen Fällen fast quantitativ. Die Produkte wurden zum Befreien von Zinntetrachlorid 3 mal aus Benzol mit Alkohol ausgefällt, um sie zinnfrei zu erhalten. Ganz niedrigmolekulare Anteile gehen dabei bei Versuch 3 und 4 verloren. Von den einzelnen Produkten wurde das Molekulargewicht bestimmt, weiter die Ausflusszeit in einem Ostwald'schen Viskosimeter bei verschiedener Konzentration. Vergleiche Tabelle I.

Molekulargewichtsbestimmungen in 17,52 g Benzol.

1. Poly-inden bei -80° polymerisiert.		
0,2797 g Subst. Δ 0,023 ^o	Mol.-Gew. gef.	3500
0,5220 g Subst. Δ 0,042 ^o	„ „	3600
0,7667 g Subst. Δ 0,061 ^o	„ „	3600
2. Poly-inden bei -20° polymerisiert.		
0,3675 g Subst. Δ 0,033 ^o	Mol.-Gew. gef.	3200
0,5409 g Subst. Δ 0,046 ^o	„ „	3400
0,6856 g Subst. Δ 0,062 ^o	„ „	3200
3. Poly-inden bei $+50^\circ$ polymerisiert.		
0,1877 g Subst. Δ 0,048 ^o	Mol.-Gew. gef.	1130
0,4889 g Subst. Δ 0,114 ^o	„ „	1240
0,7019 g Subst. Δ 0,168 ^o	„ „	1210
4. Poly-inden bei $+110^\circ$ polymerisiert.		
0,1610 g Subst. Δ 0,030 ^o	Mol.-Gew. gef.	1550
0,3231 g Subst. Δ 0,061 ^o	„ „	1530
0,5275 g Subst. Δ 0,099 ^o	„ „	1540

Einwirkung von Ozon auf Poly-inden.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Poly-styrol konnte der Benzolkern abgebaut und schliesslich eine höhermolekulare, wasserlösliche Säure

¹⁾ Die Molekulargewichte sind hier, wie bei den nachfolgenden Versuchen auch bei wachsender Konzentration gleich. Dies spricht dagegen, dass Assoziationen vorliegen.

erhalten werden. So wurde ein weiterer Beweis erbracht, dass im Polystyrol die Einzelmolekeln zu einer langen Kette verbunden sind¹⁾. Bei der Einwirkung von Ozon auf das Poly-inden bildete sich kein Ozonid, sondern es wurde ein völlig unlösliches Oxyd erhalten, das nicht in eine wasserlösliche Säure verwandelt werden konnte.

Durch eine Lösung von 5 g Poly-inden in 100 cm³ reinem Tetrachlorkohlenstoff wurde 18 Stunden lang Ozon (nicht gewaschen) durchgeleitet. Die gallertartig ausgeschiedene gelbe Masse wurde zur Entfernung von etwa noch vorhandenem unangegriffenem Poly-inden gründlich mit Benzol gewaschen. Die dadurch pulvrig gewordene Substanz wurde nach nochmaligem Auswaschen mit Äther im Hochvakuum bei 40° getrocknet und so ein gelbes Pulver erhalten, das bei 200° verkohlt, ohne zu schmelzen. In Chloroform, Pyridin und Essigester ist dieses leicht, in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff schwer löslich; ganz unlöslich ist es in Alkohol und Äther. In kaltem Aceton löst es sich nur zum Teil, was auf ein Gemisch hindeutet, wie auch die Analyse auf ein Gemenge von Mono- und Dioxyden schliessen lässt.

0,0707 g Subst. gaben 0,1990 g CO₂ und 0,0366 g H₂O

(C ₉ H ₈ O) _x	Ber. C	81,8	H	6,05%
(C ₉ H ₈ O ₂) _x	Ber. „	73,0	„	5,40%
	Gef. „	76,76	„	5,76%

Die Substanz verhält sich nicht wie ein Ozonid; sie ist nicht explosiv und wird durch Kochen mit Wasser und Eisessig nur zum geringen Teil zersetzt. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

Zersetzung von Poly-inden im Hochvakuum.

Bei der Zersetzung von 6 g Poly-inden im Hochvakuum im Metallbad wurde ein kleine Menge eines tiefsiedenden Destillats erhalten. Dieses ist nach dem Siedepunkt monomeres Inden, das durch Überführung in das Pikrat und durch Polymerisation mit Zinntetrachlorid zu Poly-inden als monomeres Inden charakterisiert wurde. Also entpolymerisiert sich das Poly-inden wie das Polystyrol, nur verläuft die Entpolymerisation hier weniger glatt; denn es bildet sich nebenbei eine höhersiedende Fraktion, event. Di-inden enthaltend. Der Hauptteil bleibt als harziger Rückstand im Kolben. Aus demselben wurde durch Auflösen in Äther ein Produkt vom Smp. ca. 160° erhalten, das event. mit dem von *Stobbe* und *Färber* hergestellten Hexa-inden identisch ist; weiter entsteht in geringer Menge Truxen, wie es auch *Stobbe* und *Färber* beobachtet haben. Das mit konz. Schwefelsäure hergestellte Poly-inden verhält sich bei der Destillation gleich.

Polymerisation des Indens mit Zinntetrachlorid in verschiedener Konzentration.

Um den Einfluss der Verdünnung auf das Molekulargewicht von Poly-inden zu studieren, wurde eine 50-proz., eine 10-proz. und eine

¹⁾ Diss. S. Wehrli, Zürich 1926; Diss. E. Urech, Zürich 1927.

1-proz. Lösung von Inden in Benzol bei einer Temperatur von 5° mit ein und derselben Menge einer 10-proz. Zinntetrachloridlösung in Benzol polymerisiert. Nach zweistündigem Stehen wurden die Ansätze durch Zugabe von Alkohol aufgearbeitet.

1. Polymerisation in 50-proz. Lösung: Die Ausbeute an Poly-inden war hier quantitativ. Das Produkt sinterte bei ca. 220° und verflüssigte sich bei ca. 230° .

Molekulargewicht in Benzol (20 cm³):

0,0728 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0055^{\circ}$ $M = 3850$

0,2097 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0166^{\circ}$ $M = 3670$

Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_8)_{22} = 3712$.

2. Polymerisation in 10-proz. Lösung: Die Ausbeute ist hier nur 80% der Theorie. Das Produkt sinterte bei ca. 205° und verflüssigte sich bei ca. 220° .

Molekulargewicht in Benzol:

0,1035 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0087^{\circ}$ $M = 3470$

0,2817 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0253^{\circ}$ $M = 3240$

Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_8)_{28} = 3248$.

3. Polymerisation in 1-proz. Lösung: Durch Zugabe von Alkohol wurde der Katalysator zerstört, dann wurde ein grosser Teil des Benzols und Alkohols abgedampft und das Poly-inden schliesslich mit Alkohol ausgefällt. Die Ausbeute ist hier nur 50%. Die Polymerisation ist in der verdünnten Lösung nicht zu Ende geführt. Wahrscheinlich sind beim Aufarbeiten niedermolekulare Teile gelöst geblieben und so verloren gegangen, sodass das Durchschnittsmolekulargewicht des in verdünnter Lösung hergestellten Produkts noch weit geringer ist. Das Produkt sinterte bei ca. 195° und verflüssigte sich bei ca. 210° .

Molekulargewicht in Benzol:

0,1872 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0236^{\circ}$ $M = 2300$

0,3662 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0453^{\circ}$ $M = 2350$

Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_8)_{20} = 2320$.

Versuche zum Nachweis von Endgruppen.

10 g Inden wurden in Chloroformlösung wie oben beschrieben mit Zinntetrachloridlösung polymerisiert. Um die Komplexverbindungen zu zerstören, wurde Anilin zugesetzt; schliesslich aus der Anilinlösung durch Zusatz von Alkohol das Poly-inden ausgefällt. Wenn die Endgruppen durch den Anilinrest besetzt worden wären, so hätte das gebildete sekundäre Amin nachträglich durch Alkohol nicht mehr zerstört werden dürfen. Das Produkt hätte dann stickstoffhaltig sein müssen. Man hätte aus dem Stickstoffgehalt auf das Durchschnittsmolekulargewicht schliessen können; dieses sollte mit dem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht verglichen werden. Das Produkt ist aber nach genügender Reinigung völlig stickstofffrei.

Ein weiterer Ansatz wurde durch Methylalkohol zersetzt und das Produkt auf Methoxygehalt untersucht, aber auch dieser liess sich nicht nachweisen. Weiter wurde durch Zugabe von Eisessig die tiefgefärbte Komplexverbindung zerstört. Dabei hätte ein Acetat entstehen müssen. Nach dem Umfällen des Reaktionsproduktes durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Aceton ist das Produkt frei von Essigsäure. Nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge konnte keine Essigsäure in demselben nachgewiesen werden, wie durch Titration gezeigt wurde.

Weiter wurde getrockneter Chlorwasserstoff nach beendeter Polymerisation eingeleitet und dann wieder durch Zusatz von Alkohol das Polymere ausgefällt. Dasselbe war nach mehrmaligem Umfällen völlig chlorfrei. Schliesslich wurde Inden in einer Lösung von Essigsäureanhydrid polymerisiert; es wurde zu einer Lösung von 10 g Inden in 40 g Essigsäureanhydrid 1 cm³ Zinntetrachlorid, das in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst war, zugegeben; auch hier wurde die Lösung rot. Durch Zugabe von Alkohol wurde das Essigsäureanhydrid zerstört und das Polymere ausgefällt; auch dieses war völlig frei von Essigsäure.

Trennung des Poly-indens in einzelne Fraktionen.

116 g Inden wurden mit dem gleichen Volumen Benzol bei 5° gemischt und durch langsame Zugabe einer Lösung von 10 cm³ Zinntetrachlorid in 100 cm³ Benzol polymerisiert. Die rotviolette Lösung wurde nach zweistündigem Stehen in Alkohol eingetragen; das ausgeschiedene Produkt noch 3—4 mal durch Lösen in Benzol und Eintragen dieser Lösung in Methylalkohol umgefällt und so zinnfrei und chlorfrei erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ.

Das so hergestellte Poly-inden war weiss. Seine Lösungen sind schwachgelblich. Auch nach häufigem Umfällen sind die Lösungen immer schwach gelblich¹⁾. Das unfraktionierte Poly-indengemisch ist unlöslich in Aceton, Alkohol und Eisessig; sehr wenig löslich in Petroläther, teilweise löslich in Äther und kaltem Cyclohexan, leicht löslich in heissem Cyclohexan, teilweise löslich in Essigsäuremethyl- und -äthylester, leicht löslich in Benzol, Toluol, Tetralin, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylendichlorid und Chlor- und Brombenzol.

Zur Zerlegung in einzelne Fraktionen wurde das Polymere zwei Tage mit absolutem Äther extrahiert; dabei gehen 15% in Lösung. Dieses Produkt wurde anderthalb Tage mit Petroläther extrahiert; 15% lösen sich, Fraktion Ia; 85% bleiben ungelöst, Fraktion Ib. Nachdem durch zweitägiges Extrahieren mit Äther die leicht löslichen Teile entfernt sind, wurde nochmals 5 Tage in absolutem Äther extrahiert und so 10% gelöst.

¹⁾ Die Lösungen der Poly-styrole sind dagegen farblos. Eine genauere optische Untersuchung der verschiedenen polymeren Produkte soll noch vorgenommen werden; denn es ist von Interesse zu untersuchen, ob mit steigendem Polymerisationsgrad die Produkte farbiger werden.

Dieses Produkt wurde mit wenig absolutem Äther in der Kälte getrennt; dabei gehen 90% in Lösung; Fraktion 2a; 10% bleiben ungelöst, Fraktion 2b. Der in Äther unlösliche Teil, 75% des Ausgangsmaterials, wurde mit kochendem Cyclo-hexan behandelt, Dabei gehen 70% in Lösung und können durch Eindampfen und Ausfällen der Cyclo-hexanlösung mit Methylalkohol wieder gewonnen werden, Fraktion 3. 30% bleiben ungelöst, Fraktion 4.

Diese Angaben haben natürlich nur relativen Wert; je nach der Zusammensetzung des Produkts und der Art der Extraktion kann die Menge der einzelnen Anteile stark variieren. Von den einzelnen Produkten wurden Sinterungs- und Verflüssigungspunkt bestimmt, weiter auch das Molekulargewicht; von einer grösseren Reihe auch die Ausflusszeiten von gleichkonzentrierten Lösungen im *Ostwald'schen* Viskosimeter; diese Untersuchungen wurden von *S. Wehrli*¹⁾ vorgenommen. Schliesslich wurden die Produkte verbrannt, um zu sehen, ob sie wirklich aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Fraktion 1a: Produkt löslich in Petroläther. Das Produkt sintert bei 175—180° und verflüssigt sich bei 180—185°.

0,1890 g Subst. gaben 0,6454 g CO₂ und 0,1167 g H₂O
 (C₉H₈)_x Ber. C 93,05 H 6,95%
 Gef. „ 93,18 „ 6,86%

Molekulargewicht:

0,2124 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0430° M = 1410
 0,3888 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0815° M = 1390
 0,1773 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0353° M = 1460
 Mol.-Gew. Ber. für (C₉H₈)₁₂ = 1392.

Fraktion 1b: Produkt unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther. Das Produkt sintert bei 190° und verflüssigt sich bei 200—210°. Von diesem Produkt wurde die Viskosität bestimmt (vergl. Tab. III).

0,1112 g Subst. gaben 0,3797 g CO₂ und 0,0682 g H₂O
 (C₉H₈)_x Ber. C 93,05 H 6,95%
 Gef. „ 93,11 „ 6,86%

Molekulargewicht:

0,0840 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0150° M = 1630
 0,1562 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0279° M = 1640
 0,2352 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0411° M = 1660
 Mol.-Gew. Ber. für (C₉H₈)₁₄ = 1626.

Fraktion 2a: Produkt schwer löslich in Äther. Das Produkt sintert bei ca. 190° und verflüssigt sich bei ca. 210—220°. Von diesem Produkt wurde die Viskosität bestimmt (vergl. Tab. III).

Molekulargewicht:

0,1812 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0184° M = 2870
 0,2224 g Subst. in 17,52 g Benzol Δ = 0,0237° M = 2730
 Mol.-Gew. Ber. für (C₉H₈)₂₄ = 2780.

Fraktion 2b: Produkt sehr schwer löslich in Äther. Das Produkt sintert bei ca. 210° und verflüssigt sich bei ca. 220—230°.

¹⁾ Vgl. Diss. *S. Wehrli*, Zürich 1926.

Molekulargewicht:

0,1223 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0110^{\circ}$ $M = 3240$

0,1880 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0163^{\circ}$ $M = 3350$

0,2870 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0269^{\circ}$ $M = 3100$

Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_9)_{27} = 3132$.

Fraktion 3: Das Produkt ist unlöslich in Äther, löslich in Cyclohexan. Das Produkt sintert bei ca. 220° und verflüssigt sich bei ca. 230 — 240° . Von diesem Produkt wurde die Viskosität bestimmt. (Vergl. Tab. III).

Molekulargewicht:

0,1114 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0062^{\circ}$ $M = 5230$

0,1452 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0083^{\circ}$ $M = 5100$

Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_9)_{44} = 5104$.

Fraktion 4: Produkt unlöslich in Äther, unlöslich in Cyclohexan. Das Produkt sintert bei ca. 220° , verflüssigt sich bei ca. 230 — 240° . Von diesem Produkt wurde die Viskosität bestimmt. (Tabelle III.)

0,0754 g Subst. gaben 0,2567 g CO_2 und 0,0466 g H_2O

$(C_9H_9)_x$ Ber. C 93,05 H 6,95%

Gef. „ 92,85 „ 6,92%

Molekulargewicht:

0,2565 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0119^{\circ}$ $M = 6270$

0,3053 g Subst. in 17,52 g Benzol $\Delta = 0,0150^{\circ}$ $M = 5920$

Mol.-Gew. Ber. für $(C_9H_9)_{52} = 6032$.

Untersuchung der Anfangsglieder der polymer-homologen Reihe.

(Versuche von H. Johner.)

Um für weitere Arbeiten (vergl. Untersuchungen in den nachfolgenden Arbeiten) grössere Mengen der einzelnen Fraktionen der Poly-indene zu haben, weiter um zu sehen, ob die Anfangsglieder der polymer-homologen Reihe sich bilden, wurden grössere Mengen Inden (500 g) polymerisiert und dabei hauptsächlich die Mutterlaugen sorgfältig aufgearbeitet.

Bei den weiteren Untersuchungen kam es nur in Betracht, aus dem Poly-indengemisch eine Fraktion mit möglichst niedrigem und eine weitere mit möglichst hohem Durchschnittsmolekulargewicht zu isolieren. Um die leicht löslichsten Anteile zu erhalten, wurden 348 g dieses Poly-indengemischs mit kaltem Äther 2 mal digeriert, durch Zusatz von Methylalkohol zum Filtrat wurden 19 g Poly-inden ausgefällt.

Das zurückbleibende unlösliche Poly-indengemisch wurde mit Äther extrahiert und weiter mit Äther mehrmals ausgekocht. So wurden 31 g Polyinden gewonnen, die nicht weiter untersucht wurden. Nachdem so die leichtlöslichen Anteile entfernt waren, wurden 300 g des in Äther unlöslichen Poly-indens in $1\frac{1}{2}$ Liter Benzol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Äther nun die schwerstlöslichen Anteile ausgefällt. Diese wurden nochmals in Benzol gelöst und in der gleichen Weise wieder mit Äther gefällt derart, dass wieder ein Teil in Lösung blieb. So wurden aus den 300 g ca. 30 g eines völlig unlöslichen höchstmolekularen Poly-indens gewonnen. Die in der Benzol-Äther-Mutterlauge verbleibenden Anteile,

die Hauptmenge der Polymerisationsprodukte, Produkte von mittlerem Durchschnittsmolekulargewicht wurden hier nicht weiter aufgearbeitet.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel 20 cm³ Benzol = 17,52 g.

Poly-indengemisch:

0,1719 g Subst.	Δ 0,014 ⁰	Mol.-Gew. gef.	3600
0,1658 g Subst.	Δ 0,014 ⁰	„ „	3400
0,1586 g Subst.	Δ 0,014 ⁰	„ „	3300
0,2721 g Subst.	Δ 0,029 ⁰	„ „	2750
0,2923 g Subst.	Δ 0,028 ⁰	„ „	3000
0,1578 g Subst.	Δ 0,020 ⁰	„ „	2300
0,2022 g Subst.	Δ 0,021 ⁰	„ „	2800
0,1465 g Subst.	Δ 0,014 ⁰	„ „	3000
0,1534 g Subst.	Δ 0,015 ⁰	„ „	3000

Durchschnitts-Mol.-Gew. 3000

Poly-inden, in Äther leicht löslich:

0,3202 g Subst.	Δ 0,052 ⁰	Mol.-Gew. gef.	1790
0,3080 g Subst.	Δ 0,048 ⁰	„ „	1880
0,3070 g Subst.	Δ 0,047 ⁰	„ „	1910

Durchschnitts-Mol.-Gew. 1800

Poly-inden, ätherunlöslich, höchstmolekulare Teile:

0,3132 g Subst.	Δ 0,014 ⁰	Mol.-Gew. gef.	6500
0,1877 g Subst.	Δ 0,009 ⁰	„ „	6100
0,3225 g Subst.	Δ 0,015 ⁰	„ „	6300

Durchschnitts-Mol.-Gew. 6300

Die Anfangsglieder der polymer-homologen Reihe sollten als besonders leicht löslich sich in den Mutterlaugen der ersten Ausfällungen, weiter in der Mutterlauge des ätherlöslichen Poly-indens befinden. Diese gesamten Mutterlaugen, also die Methylalkohol-, Benzol- und Ätherlösungen wurden gesammelt; das Lösungsmittel wurde vorsichtig abdestilliert, der Rückstand, eine harzige Masse, wurde, um zu sehen, ob noch monomeres Inden dabei ist, mit Wasserdampf destilliert. Dabei gingen nur Spuren flüchtiger Teile über. Darnach hat sich das Inden vollständig polymerisiert.

Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf war eine braunharzige Masse, die sich in Äther löste und grösstenteils aus der konzentrierten Ätherlösung mit Methylalkohol ausgefällt wurde. Die leichtlöslichen Anteile, die die Anfangsglieder enthalten sollen, sind braune, harzige Produkte, die zinn- und chlorhaltig sind und sich nicht unzeretzt destillieren lassen. Ein Di-, Tri- oder Tetra-inden konnte aus diesen Produkten nicht gewonnen werden. Es ist immerhin nicht unmöglich, dass diese Anfangsglieder in geringen Mengen in den harzigen Anteilen enthalten sind; es müssten aber dann viel grössere Mengen Inden polymerisiert werden, wenn man diese niederen Glieder der polymer-homologen Reihe isolieren wollte.

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

Über hochpolymere Verbindungen.

23. Mitteilung¹⁾.

Verhalten der Poly-indene beim Erhitzen

von H. Staudinger, H. Johner und V. Wiedersheim.

(23. VIII. 29.)

Bei Beginn der Untersuchungen über die Poly-indene war es fraglich, ob die in der vorigen Arbeit beschriebenen Produkte Gemische von Polymer-homologen sind, bei denen sich die einzelnen Fraktionen im Durchschnittsmolekulargewicht unterscheiden, oder ob Assoziationen ein und desselben Grundkörpers (einer Individualgruppe nach *M. Bergmann*²⁾) in verschiedener Grössenordnung vorliegen. Letztere Auffassung würde derjenigen mancher Kolloidchemiker entsprechen. Darnach würde der Unterschied in der Viskosität der verschiedenen Fraktionen auf einem verschiedenen Assoziationsgrad und nicht auf einem Unterschied in der Molekelgrösse beruhen.

Wenn diese Auffassung richtig wäre, müsste eine solche Assoziation leicht zerstört werden³⁾. Es müsste dann nach dem Erhitzen gleichkonzentrierter Lösungen von verschieden stark assoziierten Produkten der Unterschied im Assoziationsgrad verschwinden; also Polyindene, deren Lösungen vor dem Erhitzen verschiedene Viskosität zeigen, sollten nach dem Erhitzen gleich viskose Lösungen geben. Die nachfolgenden Versuche zeigen nun, dass die verschiedenen Polyindene, sowohl beim Erhitzen im festen Zustand, wie in Lösung, recht beständig sind, und auch bei 200° noch keine Veränderung erleiden. Darnach sind die Kräfte, die die Grundmolekeln in den osmotisch wirksamen Teilchen zusammenhalten, normale Kovalenzen, Hauptvalenzen. Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass durch die Gefrierpunktmethode das Molekulargewicht ermittelt wird und die gefundenen Werte nicht etwa durch Assoziationen vorgetäuscht werden.

Die Versuche wurden mit Poly-indengemischen vom Durchschnittsmolekulargewicht 1500, 2300 und 6000 vorgenommen, und zwar wurde eine Doppelnormallösung dieser Produkte in Benzol in Stickstoffatmosphäre auf 100° und 200° erhitzt und die Ausflussgeschwindigkeit in einem *Ostwald*'schen Viskosimeter vor und nach dem Erhitzen bei 20° bestimmt. Ausflusszeit des Benzols = 23,2 Sekunden. Dabei ergibt sich das Resultat, dass die Ausflussgeschwindigkeit der Lösungen sich beim Erhitzen nicht wesentlich ändert. (Vergl. Tabelle I.)

¹⁾ 22. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ *M. Bergmann*, B. 59, 2973 (1926).

³⁾ Die Beobachtung, dass für die Molekulargewichte bei stark wachsender Konzentration gleiche Werte erhalten werden, spricht auch gegen die Annahme, dass Assoziationen vorliegen.

Tabelle 1.

Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Ausflusszeit in Sekunden	
		der ursprünglichen	der erhitzten
2-n. Benzollösung			
Poly-inden: Durchschnittsmolekulargewicht 1500; Äther leicht löslich.			
100	6	80,2	80,5
100	6	80,2	80,0
200	6	80,2	79,6
100	6	80,2	80,9
Poly-inden: Durchschnittsmolekulargewicht 2300; Äther schwer löslich.			
100	6	139,3	141,2
100	6	139,3	141,0
200	6	139,3	133,0
200	6	139,3	132,3
Poly-inden: Durchschnittsmolekulargewicht 6000; Äther unlöslich.			
100	6	253,6	256,8
200	6	253,6	246,3
200	6	253,6	242,6

Die geringe Erniedrigung der Viskosität beim Erhitzen des höhermolekularen Produktes bei 200° beruht möglicherweise auf einem geringen Abbau. In verschiedenen Präparaten wurde allerdings auch eine geringe Zunahme der Ausflussgeschwindigkeit beobachtet, hauptsächlich bei den hochmolekularen Poly-indenen¹⁾.

Tabelle 2.

Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Ausflusszeit in Sekunden	
		der ursprünglichen	der erhitzten
2-n. Benzollösung			
Poly-inden: Durchschnittsmolekulargewicht 6000; Äther unlöslich.			
100	6	269,4	298,5
100	6	269,4	295,9
100	6	283,0	293,6
100	6	283,0	294,0
200	6	278,5	298,3
200	20	278,5	284,7

¹⁾ Bei Präparaten, die noch Spuren des Katalysators enthalten, könnte eine Molekelvergrößerung durch Kondensation stattfinden.

Erhitzt man statt in Stickstoffatmosphäre in Luft und vor allem in Sauerstoff, so färben sich die schwachgelben Benzollösungen der Polyindene hauptsächlich beim Erhitzen auf 200° tiefbraun bis schwarzbraun. Dabei tritt, nach der Verringerung der Ausflussgeschwindigkeit zu schliessen, ein Abbau bei höhermolekularen Produkten ein.

Tabelle 3.

Molekulargewicht	Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Ausflusszeit in Sek.		Farbe der Lösung nach dem Erhitzen
			der urspr. 2-n. Benzollösung	der erhitzten	
1500	200	6	78,7	79,1	Braunschwarz
2300	200	6	138,9	130,1	Schwarzbraun
6000	200	6	293,8	204	fast schwarz

Weiter wurden die verschiedenen Polyindene auch im festen trockenen Zustand in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Auch da tritt kein wesentlicher Abbau ein.

Tabelle 4.

Molekulargewicht	Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Ausflusszeit in Sek.	
			der urspr. 2-n. Benzollösung	der erhitzt.
1500	200	6	80,0	78,6
2300	200	6	139,3	129,2
6000	200	6	278,5	286,9
6000	200	6	278,5	285,2

Beim Erhitzen im trockenen Zustand in Sauerstoff erfolgt auch hier wieder Abbau bei den höhermolekularen Produkten.

Tabelle 5.

Molekulargewicht	Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Ausflusszeit in Sek.		Farbe der Lösung nach d. Erhitzen
			der urspr. 2-n. Benzollösung	der erhitzt.	
1500	200	6	80,0	89,2 ¹⁾	Braunschwarz
2300	200	6	139,3	124,3	Schwarzbraun
6000	200	6	253,6	223,2	Tiefbraun

In einer anderen Versuchsreihe wurden von *H. Johner*²⁾ je 5 g eines ungetrennten Polyindengemisches vom Durchschnittsmolekulargewicht 3000 und je 5 g eines in Äther leicht löslichen Polyindens vom Durchschnittsmolekulargewicht 1800 und eines in Äther unlöslichen Poly-

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 959.

²⁾ Die Darstellung dieser Produkte, siehe vorige Arbeit.

indens vom Durchschnittsmolekulargewicht 6000 10 Stunden lang im evakuierten Bombenrohr im Ölbad auf 270—280° erhitzt. Dabei schmolzen die Produkte und färbten sich gelblich¹⁾. Nach dem Erkalten wurden die Schmelzen in Benzol gelöst und mit Methylalkohol ausgefällt. In den Mutterlaugen blieben geringe Mengen eines klebrigen Produktes, etwa 0,5—0,8 g, die nicht weiter untersucht wurden, ein Zeichen, dass ein teilweises Verkracken bei der hohen Temperatur eingetreten ist. Untersucht man die Ausflussgeschwindigkeiten der Poly-indene nach dem Erhitzen, so sind dieselben bei den Produkten mit dem höchsten Durchschnittsmolekulargewicht stark zurückgegangen. Letztere werden also besonders stark verkrackt. Wir treffen hier also dieselben Verhältnisse, wie bei den Paraffinen, wo mit zunehmender Kettenlänge die Unbeständigkeit zunimmt.

Auch das Poly-indengemisch zeigt nach dem Erhitzen eine geringere Viskosität, weil die grossen Molekeln verkrackt sind. Die Ausflusszeiten des niedermolekularen Indens sind dagegen etwas grösser als vor dem Erhitzen, wohl deshalb, weil durch das Umfällen niedermolekulare Anteile entfernt sind²⁾.

Tabelle 6.

	Durchschnitts- molekular- gewicht	Ausflussgeschwindigkeiten Benzol = 24,6 Sek.			
		einer 2-	1,5-	1-	0,5-n.
Benzollösung					
Poly-indengemisch nicht erhitzt . . .	3000	185	101	59	36,5
Poly-indengemisch erhitzt	—	102	66	46	35,6
Poly-inden, Äther löslich, nicht erhitzt	1800	91	60	42	34,8
Poly-inden, Äther löslich, erhitzt . .	—	98	62	43	36,0
Poly-inden, Äther un- löslich, nicht erhitzt	6000	404	160	83	46,0
Poly-inden, Äther un- löslich, erhitzt . .	—	105	87	52	36,0

Freiburg i. B., Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Die Färbungen werden stärker, wenn nicht ganz reine Produkte erhitzt werden.

²⁾ Die Versuche sollten wiederholt werden derart, dass nach dem Erhitzen ohne umzufällen die Ausflussgeschwindigkeit der Produkte bestimmt wird. (Vgl. ferner Anm. 1, S. 959.)

Über hochpolymere Verbindungen.

24. Mitteilung¹⁾.

Über die Hydro-poly-indene

von H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann und V. Wiedersheim²⁾.

(24. VIII. 29.)

Nach der älteren *Harries*'schen Auffassung ist der Kautschuk ein Dimethyl-octadien, das sich als ungesättigte Verbindung infolge seiner Nebenvalezen assoziiert. Diese Auffassung hat *Harries* später dahin erweitert, dass er grössere Ringe als Grundkörper des Kautschuks annahm³⁾. Diese Anschauung ist nicht zutreffend, denn wie *Staudinger* und *Fritsch*⁴⁾ schon vor längerer Zeit zeigten, ist der bei der Reduktion des Kautschuks entstehende Hydro-kautschuk ein hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoff. Nach der *Harries*'schen Auffassung war ein relativ niedermolekulares gesättigtes Produkt zu erwarten. Bei diesem sollten infolge des Fehlens von Nebenvalezen Assoziationen und so die Bildung von Kolloidteilchen nicht mehr erfolgen.

Auch bei den Poly-indenen, wie bei den Poly-styrolen, könnte man nach der *Harries*'schen Auffassung annehmen, dass infolge der Nebenvalezen, die von den ungesättigten Benzolkernen ausgehen, Assoziationen kleinerer Grundmolekeln möglich sind. Zur Widerlegung dieser Anschauung war es von Bedeutung, in diesen Produkten den aromatischen Kern zu reduzieren, um die Eigenschaften der gesättigten hydroaromatischen Verbindungen kennen zu lernen, bei denen Assoziationen nicht mehr auftreten dürften.

Wie in einer andern Arbeit schon gezeigt⁵⁾, lassen sich Poly-styrole zu Hexahydro-poly-styrolen reduzieren, die die Eigenschaften eines hydroaromatischen Körpers besitzen, also gegen Reagenzien ausserordentlich widerstandsfähig sind. Dabei haben diese Produkte den Charakter eines Hemikolloids, bestehen also aus einem Gemisch von relativ hochmolekularen Kohlenwasserstoffen.

Auch die Poly-indene lassen sich unter gleichen Bedingungen wie die Poly-styrole, also mit Nickel als Katalysator bei 260—270⁰, in Hexahydro-poly-indene überführen. Die Reduktion verläuft also nach folgender Gleichung:

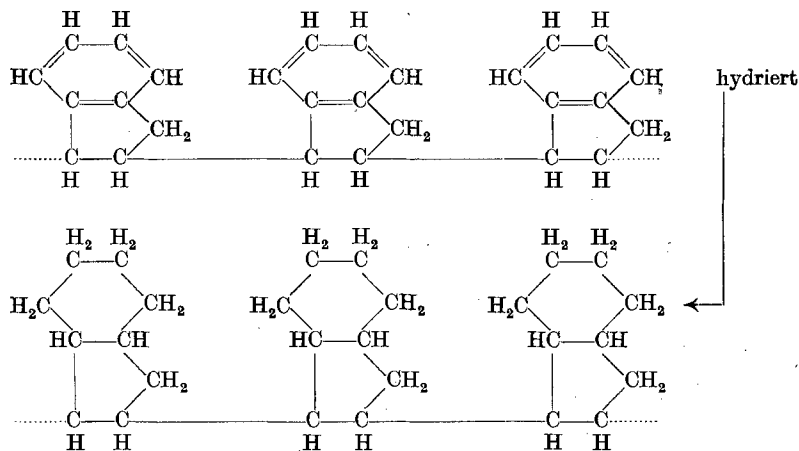
¹⁾ 23. Mitteilung, siehe vorstehend.

²⁾ Ein Teil dieser Arbeit wurde von G. Schiemann im Jahr 1925 in Zürich ausgeführt. Eine vorläufige Mitteilung findet sich B. 59, 3033 (1926).

³⁾ Vgl. C. Harries, Die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Berlin 1919.

⁴⁾ Helv. 5, 785 (1922).

⁵⁾ Vgl. H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, B. 62, 263 (1929).



Dabei ist nicht entschieden, ob die Hydro-poly-indene noch hochgliedrige Ringe darstellen, wie die Poly-indene, oder ob bei der Reduktion die Ringe gesprengt werden und Wasserstoff am Ende der Ketten eintritt.

Diese Hydro-poly-indene sind, wie die Hydro-poly-styrole, weisse pulverige Substanzen, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Poly-indene, also in Benzol, Chloroform usw. niederviskose Lösungen bilden. Ihre Lösungen sind zum Unterschied von denen der Poly-indene völlig farblos. Diese Hydro-poly-indene verflüssigen sich in der Regel bei tieferer Temperatur, zwischen 100° und 200°, als die Poly-indene, die sich bei 200—250° verflüssigen, was mit einem Abbau zusammenhängt.

Gegen konz. Salpetersäure sind sie beständig, ebenso geben sie zum Unterschied von den Poly-indenen mit Tetranitro-methan keine Färbungen¹⁾. Die Beständigkeit dieser relativ hochmolekularen Produkte gegen Reagenzien ist überraschend. Da beim Abdunsten von Lösungen solche Hydro-poly-indene in Form von Filmen erhalten werden, so könnten mit solchen Produkten ausserordentlich beständige und widerstandsfähige Lacke hergestellt werden²⁾. Allerdings sind die Filme spröd, da die Hydro-poly-indene ein relativ niederes Durchschnittsmolekulargewicht haben. Die Substanzen, die zähe Filme geben, wie z. B. die eukolloiden Poly-styrole, Poly-vinylacetate und Acetyl- resp. Nitro-cellulosen, haben ein weit höheres Durchschnittsmolekulargewicht³⁾.

¹⁾ Nach A. Werner, B. 42, 4325 (1909) geben aromatische Verbindungen mit Tetranitro-methan farbige Komplexverbindungen. Ebenso verhalten sich Poly-indene und Poly-styrole. Vgl. auch J. Ostromisslensky, B. 43, 197 (1910).

²⁾ In der Meinung, dass solche hochmolekulare gesättigte Kohlenwasserstoffe ihrer grossen Beständigkeit wegen ein technisches Interesse besitzen könnten, wurde im Dezember 1925 eine Patentanmeldung eingereicht.

³⁾ Über den Zusammenhang von Zähigkeit und Durchschnittsmolekulargewicht vgl. H. Staudinger und Mitarbeiter, B. 62, 252 (1929).

Beim höheren Erhitzen über 300° wird das Hydro-poly-inden verkrackt; die Dämpfe riechen nach Paraffinöl, während beim Verkracken von Poly-inden aromatisch riechende Produkte entstehen. Die pyrogene Zersetzung des Hydro-poly-indens muss noch genauer studiert werden. Vermutlich ist es als hochmolekularer hydroaromatischer Kohlenwasserstoff stabiler als das Poly-inden. Es können für seine grössere Stabilität ähnliche Gründe herangezogen werden, wie für die des Hydro-poly-styrols im Vergleich zu Poly-styrol¹⁾.

Die Reduktion der Poly-indene zu den Hydro-poly-indenen wurde vor allem deshalb genauer studiert, weil wir hofften, bei der Reduktion von Poly-indenfraktionen mit verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht Hydrierungsprodukte zu erhalten, deren Durchschnittsmolekulargewicht sich nicht geändert hätte. Das Gelingen dieser Reaktionen wäre, wie schon in einer früheren Arbeit auseinandergesetzt wurde, als ein Beweis dafür anzusehen, dass die Molekeln dieser polymeren Verbindungen ohne Veränderung der Grösse in Reaktion treten; damit wäre endgültig bewiesen, dass in diesen Polymeren die Monomeren durch normale Kovalenzen, Hauptvalenzen gebunden sind²⁾.

Bei den ersten von *G. Schiemann* angestellten Versuchen wurden 3 Poly-indenfraktionen vom Durchschnittsmolekulargewicht 2200, 3500 und 6000 mit nach *Kelber*³⁾ hergestelltem Nickelkatalysator bei 270° in einem *Fierz*'schen Drehautoklaven bei 80 Atmosphären Druck reduziert, und zwar wurde ein Teil des Poly-indens mit einem Teil des Katalysators innig vermischt und 1 Stunde erhitzt. Dabei wurde von dem Gedanken ausgegangen, dass man möglichst rasch das Poly-inden in Hydro-poly-inden überführen müsse, da dieses stabiler ist als das unhydrierte Produkt. Das einmal hydrierte Produkt sollte so vor weiterem Zerfall geschützt sein.

Unter diesen Bedingungen wird aber das Poly-inden nur sehr unvollständig hydriert. Bei dieser unvollständigen Hydrierung ist, nach den Untersuchungen von *G. Schiemann*, der das Molekulargewicht der Produkte vor und nach der Hydrierung und weiter die Ausflusszeiten gleichkonzentrierter Lösungen von hydrierten und unhydrierten Produkten bestimmt hat, kein wesentlicher Abbau eingetreten. (Vgl. Tabelle I.)

Die Versuche hatten insofern nicht den gewünschten Erfolg, weil die Hydrierung nicht vollständig war. Sie wurden deshalb von *H. Johner* und vor allem von *V. Wiedersheim* nochmals aufgenommen⁴⁾ und es ging das Bestreben dahin, Poly-indene von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht vollständig zu hydrieren, ohne dass ein Abbau

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger, E. Geiger* und *E. Huber*, B. **62**, 263 (1929).

²⁾ Vgl. *H. Staudinger*, B. **59**, 3034 (1926).

³⁾ Vgl. B. **49**, 55 (1916); B. **57**, 136 (1924).

⁴⁾ Diese Arbeiten wurden in den letzten Jahren im chemischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt.

erfolgt. Dies ist aber nicht möglich. Die Poly-indenkette ist, wie die schon in der vorigen Arbeit angeführten Versuche zeigen, bei 270° so unbeständig, dass bei längerem Erhitzen ein starker Abbau eintritt, der bei Gegenwart von Floridaerde, die als Träger für den Katalysator in vielen Fällen angewandt wurde, erheblich vergrößert wird.

Tabelle I.

Unvollständige Reduktion der Poly-indene bei einstündigem Erhitzen auf 270°.
(Versuche von G. Schiemann.)

	Durchschnittsmolekulargewicht	Ausflusszeit (Benzol = 34,1 Sek.) im Ostwald'schen Viskosimeter einer			Relative Viskosität einer		
		2-n.	1,5-n. Lösung	1-n.	2-n.	1,5-n. Lösung	1-n.
Poly-inden in Äther leicht löslich . . .	2200	126	82	59	3,7	2,4	1,8
Poly-inden hydriert zu ca. 23% . . .	2550	96	70	52	2,8	2,1	1,5
Poly-inden in Äther schwer löslich . .	3300	154	90	61	4,5	2,6	1,8
Poly-inden hydriert zu ca. 67% . . .	3400	156	82	59	4,5	2,4	1,7
Poly-inden in Äther unlöslich	4500	229	136	77	6,7	4,0	2,3
Poly-inden hydriert zu ca. 47% . . .	4300	186	110	71	5,5	3,2	2,1

Floridaerde bewirkt ja nach den in der vorletzten Arbeit angeführten Versuchen eine Polymerisation des Indens zu Poly-inden, und es ist zu erwarten, dass der gleiche Katalysator bei höherer Temperatur auch die Entpolymerisation begünstigt.

Es wurden darum Reduktionsversuche mit nach G. Schröter¹⁾ hergestelltem Nickel ausgeführt, weiter mit Platinoxid²⁾; aber mit diesen Katalysatoren verläuft die Reduktion sehr viel schlechter, hauptsächlich mit Platinoxid, das sonst sehr wirksam ist. Von den Resultaten der vielfachen Versuche seien nur einige von H. Johner bei der Reduktion mit Nickel nach Kelber angeführt. Derselbe reduzierte ca. 5 g des Produktes mit der gleichen Menge Nickelkatalysator gemischt. Dabei konnte er zeigen, dass bei 1- bis 2-stündigem Hydrieren nur unvollkommen Reduktion eintrat, wie von G. Schiemann beobachtet war; bei ca. 20-stündigem Erhitzen erfolgt eine fast vollständige Reduktion; dabei wird aber das Poly-inden stark abgebaut, so dass die Hydro-poly-indene ein wesentlich geringeres Durchschnittsmolekular-

¹⁾ A. 426, 1 (1921). Eine etwas veränderte Vorschrift zur Herstellung des Katalysators verdanken wir Herrn W. Hüchel.

²⁾ Adams und Shriner, Am. Soc. 45, 2171 (1923).

gewicht als die Ausgangsprodukte haben, wie Tabelle II zeigt. Ist dagegen die Reduktion unvollkommen, so ist das Durchschnittsmolekulargewicht nur wenig geändert. Auch hier wurden die Produkte wieder durch Bestimmung der Ausflusszeiten im *Ostwald'schen* Viskosimeter charakterisiert.

Tabelle II.

Reduktion der Poly-indene bei 20–30-stündigem Erhitzen bei 270°.

(Versuche von *H. Johner*.)

	Durchschnittsmolekulargewicht	Ausflusszeiten im <i>Ostwald'schen</i> Viskosimeter (Benzol = 21,4 Sek.)				Relative Viskosität einer			
		2-n.	1,5-n.	1-n.	0,5-n.	2-n.	1,5-n.	1-n.	0,5-n.
		Lösung				Lösung			
Poly-inden unfraktioniertes Gemisch	3000	150	79	46	29	7,0	3,7	2,15	1,35
Hydro-poly-inden daraus hergestellt, völlig reduziert.	1500	139	71	41	28	6,5	3,3	1,9	1,3
Poly-inden, ätherlöslich	1800	71	47	34	26	3,3	2,2	1,6	1,2
Hydro-poly-inden daraus hergestellt, völlig reduziert.	950	60	41	32	25	2,8	1,9	1,5	1,17
Poly-inden, ätherunlöslich	6000	298	135	64	35	13,9	6,3	3,0	1,6
Hydro-poly-inden daraus hergestellt, zu ca. 50% reduz.	4000	226	105	55	32	10,6	4,9	2,6	1,5

Am einwandfreisten wäre natürlich eine Reduktion der verschiedenen Poly-indene in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Aber diese liess sich weder mit den verschiedenen Nickelkatalysatoren, noch mit Platinoxid durchführen, während mit letzterem Katalysator Inden glatt zu Octohydro-inden reduziert werden konnte.

Der Benzolkern im polymeren Produkt wird also viel schwerer angegriffen als im monomeren; die geringere Reaktionsfähigkeit der polymeren Verbindungen beobachtet man in zahlreichen Fällen. Dieselbe hängt wohl mit der viel geringeren Beweglichkeit der grossen Molekeln zusammen.

Schliesslich ging *V. Wiedersheim* dazu über, Poly-indene bei 200° in 10-proz. Methyl-cyclohexan- oder Dekalinlösung zu hydrieren. Hierbei konnte mit Nickel nach *Kelber*, das auf Floridaerde als Träger niedergeschlagen war, vollständige Reduktion schon nach 1-stündigem Erhitzen erreicht werden, während Nickel nach *G. Schröter*, weiter Platinoxid auch nach Zusatz von Eisessig nur unvollständig reduzierte.

Bei der Reduktion mit Nickel nach *Kelber* tritt hauptsächlich bei höhermolekularen Produkten ein sehr starker Abbau ein. *V. Wiedersheim* zeigte, dass Floridaerde allein die höhermolekularen Polyindene auch in Lösung stark abbaut.

Tabelle III.

Erhitzen von Poly-inden vom Durchschnittsmolekulargewicht 7000 in 10-proz. Lösung mit 9 Teilen Floridaerde.

Eine Stunde unter Wasserstoffdruck = 100 Atmosphären.

Molekulargewicht nach dem Erhitzen	Temperatur	Lösungsmittel	Ausflusszeit einer 2-n. Benzollösg. (Benzol 20,8 Sek.)	
			vor d. Erhitz.	nach d. Erhitz.
2000	200°	Methylcyclo-hexan	294,6	171,2
—	220°	Methylcyclo-hexan	294,6	164,1
—	200°	Dekalin	294,6	166,3

Tabelle IV.

Reduktion von Poly-inden in Lösung bei 200–220°.

Eine Stunde mit 10 Teilen Nickel nach *Kelber*.

(Versuche von *V. Wiedersheim*).

Substanz	Durchschnittsmolekulargewicht		Grad der Hydrierung	Ausflusszeit einer 2-n. Benzollösg. im Ostwald'schen Viskosimeter Benzol = 20,8 Sek.	
	des unhydr. Produktes	nach der Hydrierung		d. unhydr. Produktes	des hydr. Produktes
Poly-inden ätherlöslich . .	1500	1300	vollständig	74,0	41,6
Poly-inden ätherlöslich . .	1500	1140	vollständig	74,0	66,1
Poly-inden ätherlöslich . .	1500	1180	vollständig	74,0	63,5
Poly-inden ätherlöslich . .	1600	1650	unvollst. ¹⁾	81,1	78,0
Poly-inden ätherunlöslich .	7000	600	vollständig	294,6	—
Poly-inden ätherunlöslich .	7000	770	fast vollst.	294,6	—
Poly-inden ätherunlöslich .	7000	570	fast vollst.	294,6	49
Poly-inden ätherunlöslich .	7000	—	vollständig	294,6	82,4
Poly-inden ätherunlöslich .	7000	6800	fast nicht hydr. ²⁾	294,6	292,8

¹⁾ Hier wurde weniger Katalysator angewandt: ein Teil Katalysator auf ein Teil Poly-inden. ²⁾ Nickel nach *Schröter*.

Nur bei den niedermolekularen Produkten konnte die Reduktion so durchgeführt werden, dass sich das Durchschnittsmolekulargewicht nicht wesentlich änderte. Das höhermolekulare Produkt wurde weitgehend verkrackt, und zwar zu Bruchstücken, die kleiner sind als die Hydro-poly-indene, die aus niedermolekularem Poly-inden erhalten werden.

Die vielfachen Versuche über die Reduktion des Poly-indens wurden schliesslich abgebrochen. *V. Wiedersheim* untersuchte nämlich weiter die Reduktion des Poly-styrols in Lösung, mit dem Ergebnis, dass dieses dabei viel weniger leicht abgebaut wird als die Poly-indene. Ein Poly-styrol von einem bestimmten Durchschnittsmolekulargewicht lässt sich deshalb in ein Hexahydro-poly-styrol verwandeln, ohne dass sich das Durchschnittsmolekulargewicht ändert¹⁾. Damit ist der oben gesuchte Beweis gegeben, dass die durch die Gefrierpunktsbestimmungen ermittelte Teilchengrösse tatsächlich die Grösse der Molekeln ist, und dass diese relativ grossen Molekeln, ohne eine Veränderung zu erleiden, in Reaktion treten können. Somit ist die Konstitution der Hemikolloide aufgeklärt, was für die Konstitutionsaufklärung der Eukolloide von Bedeutung ist.

Versuchsteil.

Über die Reduktion.

Die sämtlichen Reduktionsversuche wurden im Drehautoklaven vorgenommen, der in der Farbenchemie von *H. E. Fierz* (vgl. Tafel 15) abgebildet ist²⁾. In den Autoklaven kam ein passender Glaseinsatz. Derselbe war bei den Hydrierungsversuchen ohne Lösungsmittel offen; bei den Hydrierungsversuchen in Lösungen war derselbe durch einen eingeschlifften Glasstopfen verschlossen. In diesem Stopfen war eine dünne Glaskapillare eingeschmolzen, die derart gebogen war, dass das Lösungsmittel beim Rotieren des schief liegenden Autoklaven nicht herausfliessen konnte. Der Autoklav wurde nach dem Evakuieren derart mit Wasserstoff gefüllt, dass der Druck beim Erhitzen auf 200 bis 270° nicht über 100—120 Atmosphären stieg. Nach der Reduktion wurden in allen Fällen die Reaktionsprodukte mit kochendem Benzol herausgelöst, filtriert, die Benzollösung evtl. konzentriert und dann die Hydro-poly-indene mit Methylalkohol ausgefällt. Diese Hydro-poly-indene werden als schneeweisse Pulver erhalten, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Poly-indene.

Die Produkte wurden nach dem sorgfältigen Trocknen im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz verbrannt. Der Grad der Hydrierung

¹⁾ Vergl. B. 62, Septemberheft 1929.

²⁾ Für die ersten Versuche wurde uns ein Apparat von Herrn *H. E. Fierz* zur Verfügung gestellt. Ich möchte auch hier für dieses Entgegenkommen Herrn Kollegen *Fierz* meinen verbindlichsten Dank aussprechen. *St.*

wurde aus dem Kohlenstoffgehalt berechnet, da dieser sich hauptsächlich bei Mikroanalysen genauer bestimmen lässt als der Gehalt an Wasserstoff. Um festzustellen, ob völlig hydrierte Produkte vorliegen, wurde weiter mit Nitriersäure behandelt. Die völlig hydrierten Produkte geben dabei keine Färbungen; unhydrierte Produkte färben sich dagegen rotbraun bis violett. Fast völlig hydrierte Produkte geben hellgelbe bis gelbe Färbungen. Weiter wurde mit Tetranitro-methan geprüft: bei den hydrierten Produkten tritt dabei keine Färbung ein, während das Poly-inden sich mit Tetranitro-methan tiefgelb färbt.

Versuche von G. Schiemann (Tabelle I).

Wie in der vorstehenden Arbeit beschrieben, wurde ein Poly-inden-gemisch durch Polymerisation von 170 g Inden in 800 cm³ Benzol mit Zinntetrachlorid (6 g) in 200 cm³ Benzol, die in zwei Portionen zugesetzt wurden, hergestellt. Dieses Gemisch wurde mit Äther in der Kälte stehen gelassen, um die leicht löslichen Anteile (5%) zu entfernen. Dann wurde einen Tag lang mit kochendem Äther extrahiert und so 17% des Gemisches gewonnen. Fraktion I: Ätherlöslicher Teil. Der bei der Extraktion unlösliche Anteil wurde in Benzol gelöst und aus der Benzollösung durch Ätherzusatz ein grösserer Teil ausgefällt (56% der Gesamtmenge). Dieser Anteil enthält die schwerstlöslichen Poly-indene. Fraktion III: Äther-unlöslicher Teil.

In dem Filtrat im Äther-Benzolgemisch sind die Anteile von mittlerem Durchschnittsmolekulargewicht. Diese werden durch Alkoholzusatz ausgeschieden. Fraktion II: In Äther schwerlöslicher Teil, ca. 19%.

Elementaranalysen der Hydro-poly-indene.

Ber. für:	(C ₉ H ₁₄) _x	C 88,45	H 11,55%
	(C ₉ H ₈) _x	„ 93,06	„ 6,94%

Hydro-poly-inden aus Fraktion I:

4,260 mg Subst. gaben 14,370 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O; Gef. C 92,00 H 7,59%
Darnach zu ca. 23% hydriert¹⁾.

Hydro-poly-inden aus Poly-inden, Fraktion II:

3,4200 mg Subst. gaben 11,28 mg CO₂ und 2,93 mg H₂O; Gef. C 89,98 H 9,59%
Darnach zu 67% hydriert¹⁾.

Hydro-poly-inden aus Poly-inden, Fraktion III:

0,1613 g Subst. gaben 0,5377 g CO₂ und 0,1278 g H₂O; Gef. C 90,92 H 8,87%
Darnach zu 46% hydriert.

4,758 mg Subst. gaben 15,85 mg CO₂ und 3,67 mg H₂O; Gef. C 90,86 H 8,63%
Darnach zu 48% hydriert¹⁾.

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 971.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol kryoskopisch.

Angewandt: 20 cm³ Benzol = 17,62 g.

Poly-inden I:

0,1371 g Subst.	Δ 0,019 ^o	Mol.-Gew. Gef. 2100
0,2060 g Subst.	Δ 0,027 ^o	„ „ 2200
0,3486 g Subst.	Δ 0,042 ^o	„ „ 2300

Hydro-poly-inden I:

0,1406 g Subst.	Δ 0,016 ^o	Mol.-Gew. Gef. 2500
0,2982 g Subst.	Δ 0,032 ^o	„ „ 2700
0,4199 g Subst.	Δ 0,048 ^o	„ „ 2500

Poly-inden II:

0,2134 g Subst.	Δ 0,018 ^o	Mol.-Gew. Gef. 3400
0,3986 g Subst.	Δ 0,035 ^o	„ „ 3300
0,5123 g Subst.	Δ 0,045 ^o	„ „ 3300

Hydro-poly-inden II:

0,3587 g Subst.	Δ 0,029 ^o	Mol.-Gew. Gef. 3600
0,4982 g Subst.	Δ 0,045 ^o	„ „ 3200

Poly-inden III:

0,4144 g Subst.	Δ 0,024 ^o	Mol.-Gew. Gef. 5000
0,6990 g Subst.	Δ 0,048 ^o	„ „ 4200
0,9822 g Subst.	Δ 0,065 ^o	„ „ 4200

Hydro-poly-inden III:

0,4058 g Subst.	Δ 0,029 ^o	Mol.-Gew. Gef. 4000
0,6018 g Subst.	Δ 0,040 ^o	„ „ 4300
0,7884 g Subst.	Δ 0,049 ^o	„ „ 4700

Versuche von H. Johner.

Es werden im Folgenden die Resultate der Reduktion des Poly-indengemisches und der in Äther leicht löslichen und in Äther unlöslichen Fraktionen angeführt.

Elementaranalysen:

1. Hydro-poly-inden aus unfraktioniertem Poly-inden nach einstündiger Hydrierung bei 270^o.

0,1636 g Subst. gaben 0,5405 g CO₂ und 0,1505 g H₂O; Gef. C 90,11 H 10,29%
Hydrierungsgrad = 65%.

2. Hydro-poly-inden aus unfraktioniertem Poly-inden nach 20-stündiger Hydrierung bei 270^o.

0,2005 g Subst. gaben 0,6507 g CO₂ und 0,2084 g H₂O; Gef. C 88,51 H 11,63%
3,680 mg Subst. gaben 11,94 mg CO₂ und 3,72 mg H₂O; Gef. C 88,49 H 11,31%¹⁾
Völlig hydriertes Hydro-poly-inden.

3. Hydro-poly-inden aus in Äther leicht löslichem Poly-indengemisch nach 20-stündiger Hydrierung bei 270^o.

0,1978 g Subst. gaben 0,6411 g CO₂ und 0,2055 g H₂O; Gef. C 88,40 H 11,63%
3,917 mg Subst. gaben 12,750 mg CO₂ und 4,000 mg H₂O; Gef. C 88,77 H 11,42%¹⁾
Völlig hydriertes Hydro-poly-inden.

4. Hydro-poly-inden aus unlöslichem Poly-inden nach 20-stündiger Hydrierung bei 270^o.

3,966 mg Subst. gaben 13,22 mg CO₂ und 3,15 mg H₂O; Gef. C 90,91 H 8,89%¹⁾
Hydrierungsgrad = 47%.

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von Fräulein E. Thaler ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmungen der Hydro-poly-indene in Benzol.

20 cm³ Benzol = 17,52 g.

1. Hydro-poly-inden aus unfraktioniertem Poly-indengemisch vom Durchschnittsmolekulargewicht 3000.

0,3174 g Subst.	Δ 0,060°	Mol.-Gew.	Gef. 1540
0,3074 g Subst.	Δ 0,058°	„	„ 1540
0,1473 g Subst.	Δ 0,033°	„	„ 1300
0,2996 g Subst.	Δ 0,052°	„	„ 1680

Völlig hydriertes Hydro-poly-inden.

2. Hydro-poly-inden aus in Äther leicht löslichem Poly-inden vom Durchschnittsmolekulargewicht 1800.

0,3112 g Subst.	Δ 0,110°	Mol.-Gew.	Gef. 820
0,3021 g Subst.	Δ 0,091°	„	„ 970
0,2998 g Subst.	Δ 0,089°	„	„ 990

Völlig hydriertes Hydro-poly-inden.

3. Hydro-poly-inden aus in Äther unlöslichem Poly-inden vom Durchschnittsmolekulargewicht 6000.

0,2968 g Subst.	Δ 0,022°	Mol.-Gew.	Gef. 3900
0,3090 g Subst.	Δ 0,022°	„	„ 4100
0,3008 g Subst.	Δ 0,021°	„	„ 4200

Hydrierungsgrad = 47%.

Versuche von *V. Wiedersheim* (vgl. Tabelle 3).

Elementaranalysen:

1. Hydro-poly-inden aus ätherlöslichem Poly-inden vom Molekulargewicht 1500 mit Nickel nach *Kelber* in Methyl-cyclo-hexanlösung reduziert.

Versuch 1:

3,900 mg Subst. gaben 12,720 mg CO₂ und 3,93 mg H₂O; Gef. C 88,95 H 11,27%¹⁾

4,027 mg Subst. gaben 13,12 mg CO₂ und 4,00 mg H₂O; Gef. C 88,86 H 11,11%

Versuch 2:

4,484 mg Subst. gaben 14,54 mg CO₂ und 4,72 mg H₂O; Gef. C 88,46 H 11,83%²⁾

Versuch 3:

3,774 mg Subst. gaben 12,11 mg CO₂ und 3,89 mg H₂O; Gef. C 87,51 H 11,53%¹⁾

2. Hydro-poly-inden aus ätherunlöslichem Poly-inden.

Versuch 5:

3,853 mg Subst. gaben 12,425 mg CO₂ und 3,980 mg H₂O; Gef. C 87,95 H 11,55%¹⁾

Versuch 6:

3,901 mg Subst. gaben 12,700 mg CO₂ und 3,950 mg H₂O; Gef. C 88,78 H 11,33%¹⁾

Versuch 7:

3,892 mg Subst. gaben 12,700 mg CO₂ und 3,880 mg H₂O; Gef. C 88,99 H 11,15%¹⁾

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

Versuch 1 (3 mal umgefällt):

0,1790 g Subst. in	26,57 g Benzol	Δ 0,026°	Mol.-Gew.	Gef. 1300
--------------------	----------------	-----------------	-----------	-----------

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von Fräulein *E. Thaler* ausgeführt.

²⁾ Die Mikroanalysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Dr. *Schoeller*, Berlin, ausgeführt.

Versuch 2:						
0,1942 g	Subst. in	26,57 g	Benzol	Δ 0,032 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 1160
0,4292 g	Subst. „	„	„	Δ 0,073 ⁰	„	„ 1130
0,6354 g	Subst. „	„	„	Δ 0,111 ⁰	„	„ 1100
Versuch 3:						
0,1602 g	Subst. „	„	„	Δ 0,026 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 1810
0,3264 g	Subst. „	„	„	Δ 0,056 ⁰	„	„ 1120
Versuch 4:						
0,1804 g	Subst. „	„	„	Δ 0,021 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 1650
Versuch 5:						
0,2220 g	Subst. „	„	„	Δ 0,070 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 600
0,4344 g	Subst. „	„	„	Δ 0,137 ⁰	„	„ 600
Versuch 6:						
0,1962 g	Subst. „	„	„	Δ 0,049 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 770
Versuch 7:						
0,2099 g	Subst. „	„	„	Δ 0,071 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 5700
Versuch 8:						
0,2351 g	Subst. „	17,65 g	„	Δ 0,010 ⁰	Mol.-Gew.	Gef. 6800

Zürich, Chem. Institut d. Eidg. Techn. Hochschule,
und Freiburg i/B., Chem. Institut der Universität.

Über hochpolymere Verbindungen.

25. Mitteilung¹⁾

Über das Poly-anethol

von H. Staudinger und M. Brunner²⁾

(23. VIII. 29.)

Über Polymere des Anethols ist schon vielfach gearbeitet worden. Es existieren dimolekulare Polymerisationsprodukte, die man als Meta-nethol bezeichnet. Dieselben wurden durch Erhitzen von Anethol mit geschmolzenem Zinkchlorid³⁾, weiter durch Behandeln von Anethol mit Eisen(III)chlorid in Äther erhalten⁴⁾. Endlich entsteht ein Dimeres beim pyrogenen Zerfall des nachher beschriebenen Poly-anethols⁵⁾.

¹⁾ 24. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ Vgl. Diss. M. Brunner, Zürich 1926, Über hochpolymere organische Verbindungen. In dieser Arbeit ist das Ergebnis der hier veröffentlichten Untersuchungen niedergelegt; sie enthält weiter eine Reihe anderer Arbeiten über hochmolekulare Verbindungen; Brunner's Untersuchungen haben zur Entwicklung der Anschauungen über Hemikolloide wesentlich beigetragen.

³⁾ Vgl. Orndorff, Terrace und Morton, Am. **19**, 860 (1897).

⁴⁾ E. Puzzedu, G. **50**, I, 149 (1920); C. **1920**, III, 279.

⁵⁾ Kraut und Schlun, J. **1863**, 552.

Weiter hat man schon lange ein Anethol in ein hochmolekulares Polymeres übergeführt; *Cahours*¹⁾ erhielt es durch Versetzen von Anisöl mit Schwefel- oder Phosphorsäure als weisse feste Masse, die über 100° schmolz. Dieses Anisoin benannte Polymere stellte *Gerhardt*²⁾ bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid und Antimon(III)chlorid auf Anisöl dar. Letztere Angabe ist insofern interessant, als hier wohl zum ersten Male diese Metallhalogenide zur Polymerisation eines ungesättigten Körpers verwendet wurden. Unsere späteren Untersuchungen³⁾ zeigen, dass in diesen Verbindungen ausgezeichnete Reagenzien vorliegen, um ungesättigte Verbindungen, speziell ungesättigte Kohlenwasserstoffe, zu polymerisieren und in hochmolekulare hemikolloide Polymerisationsprodukte überzuführen. Das polymere Anisoin wurde weiter durch Polymerisation aus Anis- und Fenchelöl von *Will*⁴⁾ hergestellt, aber erst *Aelsmann* und *Kraut*⁵⁾ erkannten an Hand sorgfältig ausgeführter Analysen, dass im Anisoin ein Polymeres des Anethols vorliegt. Später bearbeiteten dann weiter *Orndorff*, *Terasse* und *Morton*⁶⁾ diese Verbindung. Sie beschreiben dieselbe als harzartige, polymere Modifikation des Anethols, die sich in Lösungsmitteln wie ein Kolloid verhält.

Unsere Untersuchungen beschäftigen sich nur mit der hochpolymeren Modifikation des Anethols, die wir als „Poly-anethol“ bezeichnen.

I. Konstitution des Poly-anethols.

Wir stellten das Poly-anethol durch Polymerisation des Anethols mit Zinntetrachlorid her und erhielten es als weisses, amorphes Pulver. Dieses Produkt ist nun wie das Poly-inden nicht etwa ein Kolloid im eigentlichen Sinne, sondern es ist ein Hemikolloid. Die Lösung des Poly-anethols in Benzol zeigt Gefrierpunktserniedrigungen, die nicht etwa von Verunreinigungen herrühren, sondern von den in der Lösung enthaltenen Molekeln des Poly-anethols. Man kann also aus der Gefrierpunktserniedrigung das Durchschnittsmolekulargewicht dieses amorphen Stoffes berechnen. Die in dem Lösungsmittel gelösten Teilchen des Poly-anethols sind nicht etwa Assoziationsprodukte, sondern polymere Molekeln, bei denen im Durchschnitt 30 Einzelmolekeln sich zu einer Kette verbunden haben. Wir nehmen dabei an, dass die Poly-anetholmolekeln ganz ähnlich aufgebaut sind wie die des Poly-styrols und Poly-indens, also dass hochmolekulare Ringe vorliegen. Allerdings wurden hier keine Versuche ausgeführt, um die genauere Konstitution aufzuklären, also die Besetzungen der Endvalenzen festzustellen.

¹⁾ Vgl. A. 41, 63 (1842).

²⁾ J. pr. 36, 274 (1845).

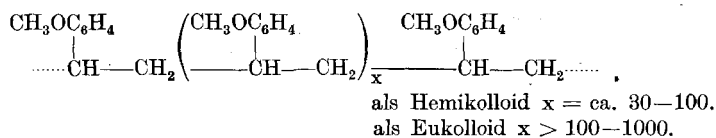
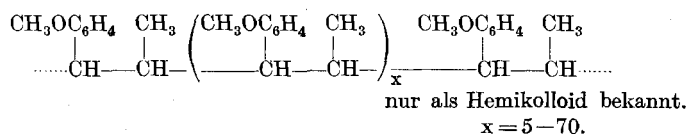
³⁾ H. *Staudinger* und *Bruson*, A. 447, 113 (1926).

⁴⁾ A. 65, 230 (1848).

⁵⁾ J. pr. 77, 490 (1859).

⁶⁾ Am. 19, 845—70 (1897); C. 1898, I, 208.

Ein eukolloides Poly-anethol wurde bis jetzt nicht erhalten. Ein solches Produkt sollte sich beim langsamen Polymerisieren des Anethols bilden; es sollte hochviskose Lösungen geben, deren Viskosität beim Erhitzen stark abnimmt. Die Lösungen der bisher hergestellten Poly-anethole werden beim Erhitzen nicht verändert; sie haben also hemikolloiden Charakter: die in der Lösung enthaltenen Molekeln sind noch zu klein, als dass sie unter solchen Bedingungen verkrackt würden. Dagegen kann man beim p-Methoxy-styrol wie beim Styrol eukolloide und hemikolloide Produkte erhalten, also eine grosse Mannigfaltigkeit von Polymerisationsprodukten, von relativ niedrigen Polymeren bis zu den höchsten Polymeren. Das von *H. Stobbe* und *K. Töpfer*¹⁾ beschriebene, in der Kälte hergestellte Methoxy-styrol hat eukolloiden Charakter.



2. Trennung des Poly-anethols in Fraktionen.

In dem Poly-anethol liegt nicht ein einheitlicher Stoff vor, wie es aus den Angaben der früheren Autoren hervorgehen könnte, sondern ein Gemisch von Polymer-homologen. Das Poly-anetholgemisch wurde durch Behandeln mit Äther in verschiedene Fraktionen zerlegt: die leichtestlösliche Fraktion hat das kleinste Durchschnittsmolekulargewicht und einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 7; die schwerstlösliche einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 65. Niedere Glieder der polymer-homologen Reihe entstehen bei der Polymerisation des Anethols in besserer Ausbeute als bei der des Indens und Styrols; es ist beabsichtigt, dieselben noch weiter zu untersuchen. Die Einzel-fraktionen unterscheiden sich weiter in dem Verflüssigungspunkt; die niederen Glieder verflüssigen sich bei weit tieferer Temperatur als die höheren. Hier sind die Unterschiede beträchtlich, weil die einzelnen Fraktionen sich im Polymerisationsgrad sehr stark unterscheiden.

Endlich wurden die einzelnen Fraktionen durch die Ausflussgeschwindigkeit von gleichkonzentrierten Lösungen im *Ostwald*'schen Viskosimeter charakterisiert. Die Tabelle I fasst die erhaltenen Beobachtungen zusammen.

¹⁾ B. 57, 484 (1924).

Tabelle I

	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III	Fraktion IV
Löslichkeit	Sehr leicht lösl. in Äther	Leicht lösl. in Äther	Schwer lösl. in Äther	Unlöslich in Äther
Durchschnittsmolekulargewicht	950	1350	3700	9500
Durchschnittspolymerisationsgrad	7	9	25	65
Verflüssigungstemperat.	110–140°	130–160°	200–230°	280–330°
Ausflusszeit Benzol = 38,4 Sek.				
1- } n. Lösung {	—	75,9	134,7	446,4
0,75- } {	—	64,1	96,2	232,2
0,5- } {	—	53,3	70,4	127,8
0,25- } {	—	46,2	52,6	71,9
Relative Viskosität η				
1- } n. Lösung {	—	1,98	3,51	11,62
0,75- } {	—	1,64	2,51	6,05
0,5- } {	—	1,39	1,83	3,33
0,25- } {	—	1,21	1,37	1,87

Die Abhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit von Konzentration und Durchschnittsmolekulargewicht der verschiedenen Poly-anetholfractionen wird auch durch folgende Kurven wiedergegeben:

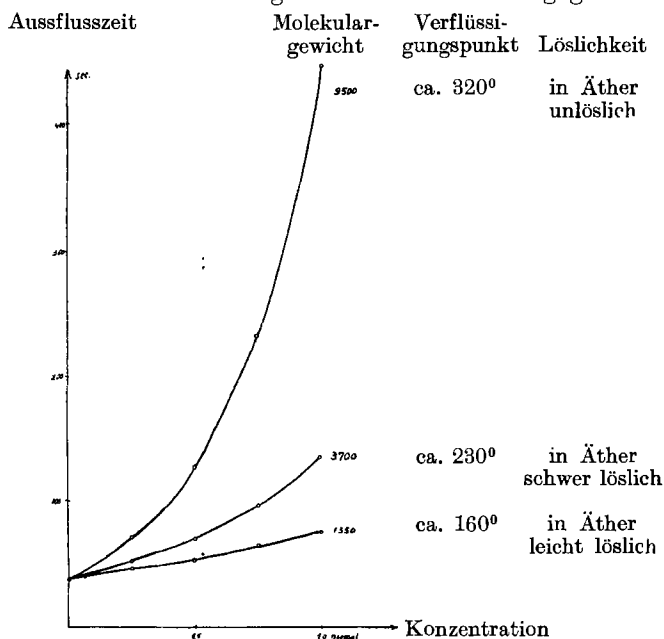


Fig. 1

Aus dieser Kurve ersieht man, dass gerade bei der Poly-anetholfraktion mit höchstem Molekulargewicht die Viskosität nicht proportional der Konzentration steigt, sondern viel stärker zunimmt. Dieses lässt sich auch daran erkennen, dass man die Ausflusszeit der 0,5-n. Lösung resp. der 0,25-n. Lösung aus der Ausflusszeit der n. Lösung nach folgender Gleichung berechnet¹⁾, und diese Werte mit den gefundenen vergleicht,

$$\frac{t_n + t_L}{2} = t_{0,5-n}; \quad \frac{t_{0,5-n} + t_L}{2} = t_{0,25-n}.$$

wobei t_n die Ausflusszeit einer molaren Lösung, t_L die Ausflusszeit des gleichen Volumens Lösungsmittel im *Ostwald*'schen Viskosimeter ist.

Bei Lösungen der niedermolekularen Poly-anethole stimmen die Berechnungen mit den gefundenen Werten annähernd überein, ein Zeichen, dass keine Assoziationen vorliegen können. Bei der höchstmolekularen Fraktion treten dagegen starke Abweichungen auf. Diese können durch Assoziationen verursacht sein; wie in einer weiteren Arbeit an anderer Stelle gezeigt werden soll, sind sie ganz wesentlich durch die Grösse der Molekeln bedingt. Durch die langen fadenförmigen Molekeln der Lösung werden die Strömungsverhältnisse in der Flüssigkeit verändert.

Tabelle II.

Durchschnittspolymerisationsgrad.	9	25	65
Ausflusszeit in Sek. 0,5-n.	Ber. 57,15 Gef. 53,3	Ber. 86,55 Gef. 70,4	Ber. 242,2 Gef. 127,8
Ausflusszeit in Sek. 0,25-n.	Ber. 45,9 Gef. 46,2	Ber. 54,5 Gef. 52,6	Ber. 83,1 Gef. 71,9

3. Vergleich der Viskosität der Poly-anethollösung mit der der Styrollösung.

In der vorstehenden 22. Mitteilung wurde gezeigt, dass Lösungen von Poly-styrolen und Poly-indenen gleicher Konzentration, die Molekeln gleichen Durchschnittsmolekulargewichts enthalten, ungefähr die gleiche Viskosität haben. Das beruht darauf, dass diese Molekeln gleichen Bau besitzen. Das Anethol ist sehr viel viskoser als die Kohlenwasserstoffe. Die Ausflusszeit einer 4-n. Styrollösung in Benzol in einem *Ostwald*'schen Viskosimeter beträgt 43 Sekunden, ist also wenig höher als die des Benzols, die 40 Sekunden beträgt; die einer 4-n. Anethollösung beträgt dagegen 77 Sekunden. Entsprechend sind auch die Poly-anethollösungen viel höher viskos als die Poly-styrollösungen. (Vgl. Tabelle III.)

¹⁾ Vgl. H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 468, 1 (1929).

Tabelle III.

Poly-anethol			Poly-styrol		
Polymerisationsgrad	Durchschnittsmolekulargew.	Relative Viskosität einer 1-n. Lösung	Polymerisationsgrad	Durchschnittsmolekulargew.	Relative Viskosität einer 1-n. Lösung
9	1300	1,9	11	1100	1,5
25	3700	3,5	30	3000	2,0
65	9500	11,6	70	7300	3,2

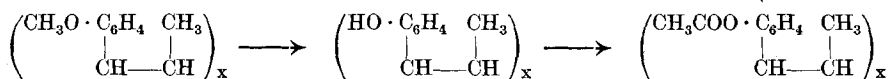
Dieses Beispiel zeigt, dass man aus der Viskosität einer Lösung nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf das Durchschnittsmolekulargewicht ziehen darf; solche Schlüsse haben nur innerhalb einer polymerhomologen Reihe Gültigkeit. Die Viskosität hängt nicht nur von der Grösse der Molekeln ab, sondern sie ist sehr wesentlich konstitutiv bedingt, also von der Struktur der Molekeln abhängig, wie dies ja auch bei den einfachen Molekeln der Fall ist.

4. Chemische Umsetzungen mit dem Poly-anethol.

Beim höheren Erhitzen wird das Poly-anethol zersetzt; dabei entpolymerisiert es sich nicht so glatt wie das Styrol zum Monomeren, sondern es entstehen auch höhermolekulare — z. B. ein Di-Anethol¹⁾ — und andersartige Zersetzungsprodukte, z. B. p-Kresol-methyläther²⁾.

Es ist weiter ein Bromsubstitutionsprodukt, ebenso ein Nitroprodukt des Poly-anethols hergestellt worden. Mit diesen Umsetzungen haben wir uns noch nicht weiter beschäftigt.

Die Bearbeitung des Poly-anethols haben wir hauptsächlich deshalb in Angriff genommen, weil in diesem Körper eine reaktionsfähige Stelle vorhanden ist, die Methoxygruppe. Wir dachten aus dem Poly-anethol ein hochmolekulares Phenol zu gewinnen und aus diesem wieder ein Acetylderivat leicht herstellen zu können.



Wenn diese Umsetzung sich leicht hätte realisieren lassen, dann hätten aus den verschiedenen Poly-anetholfractionen Derivate resultieren müssen, die noch das gleiche Durchschnittsmolekulargewicht wie die Ausgangsstoffe besitzen. Damit hätte sich in einfacher Weise beweisen lassen, dass der Unterschied der Poly-anetholfractionen tatsächlich auf einem Unterschied in der Molekelgrösse und nicht auf einem Unterschied im Assoziationsgrad beruht. Diese Umsetzungen hatten aber nicht den gewünschten Erfolg.

¹⁾ Vgl. *Kraut und Schlun*, J. 1863, 552.

²⁾ Vgl. *Orndorff und Morton*, Am. 23, 181 (1899); C. 1900, I, 903.

Man kann zwar das Poly-anethol durch Kochen mit Jodwasserstoff entmethylieren; das erhaltene Phenol ist aber in allen Lösungsmitteln unlöslich, so dass sich damit keine Molekulargewichtsbestimmungen durchführen lassen. Man hätte erwarten sollen, dass dieses Phenol sich in Kalilauge resp. alkoholischer Kalilauge löst und dass sich so ein Salz bildet, dessen Anion sehr hochmolekular ist.

Solche Salze liegen z. B. in den Umsetzungsprodukten von Kautschuk-dibromid mit mehrwertigen Phenolen vor. Diese Umsetzungsprodukte haben zwar nicht die Zusammensetzung, die *H. L. Fischer, Gray* und *Colm*¹⁾ ihnen zuerteilen, aber das wesentliche ist, dass hier ein hochmolekulares Produkt vorliegt, in dem die Phenolgruppen in einer langen Kette gebunden sind. Diese Produkte sind in Alkohol löslich und weiter bilden sie mit Alkali hochmolekulare Salze, die ein polywertiges Anion haben. Die Unlöslichkeit des Poly-propenyl-phenols in Laugen und Alkohol ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass beim Behandeln mit Jodwasserstoff Verkettungen unter den einzelnen Fadenmolekeln entstanden sind und sich so dreidimensionale unlösliche Molekeln gebildet haben. Dass das unlösliche Produkt noch Phenolgruppen besitzt, sieht man daran, dass es in Alkohol und alkoholischer Kalilauge quillt, nicht dagegen in Benzol. Wir nehmen dabei an, dass die dreidimensionalen Molekeln in den Lösungsmitteln quellen, in denen sich eindimensionale Molekeln auflösen können.

5. Bildung des Poly-anethols.

Das Anethol wird, wie wir, angeregt durch die Publikation von *Lebedew* und *Filonenko*²⁾, beobachtet, durch Floridaerde leicht in Poly-anethol übergeführt, und zwar verläuft die Polymerisation unverdünnt oder in konzentrierter Lösung unter starker Erwärmung. Die Darstellung des Poly-anethols auf diesem Weg ist besonders bequem, da der Katalysator sich sehr leicht entfernen lässt³⁾.

Weiter wirken nach orientierenden Versuchen dieselben Metallhaloide auf das Poly-anethol polymerisierend, die Cyclo-pentadien⁴⁾, Inden⁵⁾ und Styrol⁶⁾ leicht polymerisieren. Dabei entsteht bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid primär eine tiefrote Komplexverbindung, die durch Zusatz von Alkohol zerstört wird, wobei die Farbe verschwindet und das weisse Poly-anethol ausgefällt wird. Die tiefe Farbe rührt nicht etwa von einer Komplexverbindung des Monomeren her, sondern das Polymere bildet mit Zinntetrachlorid diese

¹⁾ Am. Soc. **48**, I, 1309ff. (1926). Vgl. auch *Geiger*, Helv. **10**, 530, 539 (1927).

²⁾ Vgl. *Lebedew* und *Filonenko*, B. **58**, 163 (1925).

³⁾ Diese Beobachtung wurde leider erst am Schlusse der Untersuchung (1925) gemacht, als die Arbeit von *Lebedew* erschien.

⁴⁾ *H. Staudinger* und *Bruson*, A. **447**, 110 (1926).

⁵⁾ Vgl. vorstehende 22. Mitteilung.

⁶⁾ B. **62**, 241 (1929).

tieffarbige Komplexverbindung. Ob das Monomere allein auch eine farbige Komplexverbindung liefert, kann nicht entschieden werden, da ja das Anethol durch Zinntetrachlorid sofort polymerisiert wird. Es ist aber wenig wahrscheinlich, da die Farbe erst mit dem Fortschreiten des Polymerisationsvorgangs sich vertieft¹⁾.

Wie in der vorstehenden 22. Mitteilung schon erwähnt, nahmen wir an, dass bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid die Endvalenzen, die dreiwertigen Kohlenstoffatome durch das Zinnhalogenid gebunden seien, und dass dadurch die farbigen Verbindungen entstanden. Wir dachten nun, dass durch geringe Mengen des Katalysators sehr grosse Molekeln entstehen müssten und weiter nahmen wir anfangs an, dass die Menge des Zinntetrachlorids dem Durchschnittsmolekulargewicht des polymeren Produktes entsprechen müsse, da ja das Zinntetrachlorid in der angegebenen Weise gebunden sei. Es wurde deshalb Poly-anethol mit sehr wenig Zinntetrachlorid in Benzollösung polymerisiert, und zwar wurden bei einem Versuch 274 Mol. Anethol, bei einem zweiten Versuch 137 Mol. Anethol mit einem Mol Zinntetrachlorid durch 3 Monate langes Stehen quantitativ polymerisiert. Das beim ersten Versuch erhaltene Produkt hat auf Grund einer Viskositätsmessung einen Durchschnittspolymerisationsgrad von ca. 40. Beide Produkte sind nicht besonders hochmolekular und es zeigt sich, dass Zinntetrachlorid mehr Anethol polymerisieren kann, als wenn es in einer Komplexverbindung der obigen Formulierung gebunden wäre²⁾. Schliesslich wurde Anethol in 1-proz. und 10-proz. Lösung mit Zinntetrachlorid polymerisiert. Das aus der konzentrierten Lösung erhaltene Produkt hatte einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 15, das in verdünnter Lösung erhaltene einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 8; es zeigt sich also hier dasselbe Resultat wie bei der Polymerisation des Indens, dass der Polymerisationsgrad sehr stark von der Verdünnung abhängt.

Weiter werden, wie beim Inden, bei tiefer Temperatur höherpolymere Produkte erhalten als bei der Polymerisation in der Wärme. Bei der Polymerisation des Anethols bei 100° entstehen die Anfangsglieder der polymer-homologen Reihe, die tief schmelzen und in Äther völlig löslich sind. In denselben ist das bei 132° schmelzende Di-anethol enthalten. Polymerisationen bei 0° ergeben ein bei 180—210° sich verflüssigendes Poly-anethol, das nur teilweise in Äther löslich ist.

¹⁾ *Skraup und Freundlich, A. 431, 243 (1923)*, erwähnen, dass Anethol mit Zinn-(IV)bromid in Benzollösung sich gelb färbt, und nehmen die Bildung eines halochromen Additionsproduktes an. Bei diesen, ebenso bei anderen Versuchen müsste studiert werden, ob die Halochromieerscheinungen nicht auf Polymerisationen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe beruhen. Bei einer ganzen Zahl der von den Autoren untersuchten Kohlenwasserstoffe sind solche Polymerisationen allerdings wenig wahrscheinlich.

²⁾ Vgl. 22. Mitt. S. 943.

Endlich wurde untersucht, ob bei der Polymerisation des Anethols mit Zinntetrachlorid am Anfang, wo die Konzentration des Anethols noch gross ist, höherpolymere Produkte entstehen als am Schluss, doch liessen die bisher erhaltenen Resultate noch keine Entscheidung in dieser Frage zu.

Versuchsteil.

Polymerisation des Anethols.

100 g Anethol in 100 g Benzol wurden unter Eiskühlung mit 2 cm³ (5,5 g) Zinntetrachlorid versetzt. Zweckmässig ist es beim Arbeiten mit grösseren Mengen das Zinntetrachlorid zu verdünnen. Nach 15 Minuten wurde die Mischung aus der Kältemischung herausgenommen; das Reaktionsgemisch erwärmte sich noch bis 70°. Nach 2 Tagen wurde die dunkelrote Lösung in 500 cm³ Alkohol eingegossen und die ausgeschiedene Masse mit frischem Alkohol verschiedene Male behandelt, bis sie feinpulverig wurde.

Aus der Benzol-Alkohol-lösung können durch Zusatz von weiterem Alkohol, nachdem ein Teil des Benzols im Vakuum abgedampft ist, die niedrigst polymeren Anteile erhalten werden (Fraktion I). Das zuerst ausgefällte Poly-anethol, 89 g, wurde mit Äther im *Soxhlet* eine Woche extrahiert und die Ätherlösung mit Petroläther versetzt. Der so erhaltene Niederschlag wurde nochmals in Äther gelöst und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. So wurde Fraktion III, die in Petroläther unlöslichen, in Äther schwerlöslichen Anteile gewonnen. Die Äther-Petroläther-lösung wurde nach dem Konzentrieren mit Alkohol versetzt, wobei Fraktion II ausfiel: die in Äther leicht löslichen, in Petroläther schwer löslichen Anteile. Der nach der Extraktion mit Äther verbleibende Rückstand wurde in Benzol gelöst, mit Äther ausgefällt und so Fraktion IV, die in Äther völlig unlöslichen höchstmolekularen Anteile erhalten. Sämtliche Fraktionen wurden im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Eigenschaften der verschiedenen Fraktionen.

Fraktion	Verflüssigungstemperatur:	Löslichkeit:
I	110—140°	Leicht löslich in Äther, löslich in Petroläther.
II	130—160°	Löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther
III	200—230°	Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.
IV	280—300°	Unlöslich in Äther und Petroläther.

Alle Fraktionen sind in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, doch lösen sich die niedersten Fraktionen, die niederviskose Lösungen geben, viel schneller auf als die höheren Fraktionen.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Fraktion I:					
0,2035 g Subst. in 17,61 g Benzol	$\Delta = 0,061^{\circ}$	Mol.-Gew.	950	Polym.-Grad	6
0,4189 g Subst. in 17,61 g Benzol	$\Delta = 0,122^{\circ}$	"	980	" "	7
Fraktion II:					
0,2457 g Subst. in 17,62 g Benzol	$\Delta = 0,051^{\circ}$	Mol.-Gew.	1370	Polym.-Grad	9
0,5157 g Subst. in 17,62 g Benzol	$\Delta = 0,110^{\circ}$	"	1340	" "	9
0,0133 g Subst. in 0,1466 g Kampher	$\Delta = 2,8^{\circ}$	"	1300	" "	9
Fraktion III:					
0,3284 g Subst. in 17,62 g Benzol	$\Delta = 0,025^{\circ}$	Mol.-Gew.	3750	Polym.-Grad	25
0,5884 g Subst. in 17,62 g Benzol	$\Delta = 0,045^{\circ}$	"	3750	" "	25
Fraktion IV:					
0,244 g Subst. in 17,56 g Benzol	$\Delta = 0,007^{\circ}$	Mol.-Gew.	10000	Polym.-Grad	67
0,485 g Subst. in 17,56 g Benzol	$\Delta = 0,015^{\circ}$	"	9400	" "	62

Verseifung des Poly-anethols zu Poly-propenyl-phenol (p).

Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe: Die Verseifungen (nach Zeisel) wurden in einem *Stritar'schen* Schliffapparat durchgeführt; sie sind in 10—20 Minuten beendet.

0,3458 g Subst. gaben	0,5348 g AgJ
0,2365 g Subst. gaben	0,3556 g AgJ
Poly-anethol (C ₁₀ H ₁₂ O) _x	Ber. OCH ₃ 20,95%
	Gef. „ 20,42; 19,8%

Um eine grössere Menge des durch die Verseifung gebildeten Poly-propenyl-phenols zu erhalten, wurden 5 g fein pulverisiertes Poly-anethol 5 Stunden mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) gelinde gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, das Poly-phenol zur Entfernung des Jods mit einer Lösung von schwefliger Säure aufs feinste zerrieben, einen Tag lang darin stehen gelassen, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, zur weiteren Reinigung mit Aceton und Alkohol aufgequollen, von Lösungsmitteln durch Abnutschen befreit und im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

Das so erhaltene Poly-propenyl-phenol ist ein braunes Pulver; in allen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich, auch in geschmolzenem Phenol, wo noch am leichtesten eine Lösung zu erwarten war. Dagegen quillt das Produkt in Aceton, geschmolzenem Phenol, Eisessig und alkoholischer Kalilauge. Mit Kohlenwasserstoffen wie Benzol tritt diese Quellung nicht ein. Die Analysen des Poly-propenyl-phenols zeigen nicht völlig die berechneten Werte. Da das Produkt nicht weiter zu reinigen war, kann man nicht entscheiden, ob Verunreinigungen noch anhaften, oder ob Nebenreaktionen eingetreten sind¹⁾.

0,1669 g Subst. gaben	0,4872 g CO ₂	und	0,1160 g H ₂ O
0,2009 g Subst. gaben	0,5873 g CO ₂	und	0,1336 g H ₂ O
Poly-anethol (C ₁₀ H ₁₂ O) _x	Ber. C 81,0	H 8,1	O 10,8%
Poly-propenyl-phenol (C ₉ H ₁₀ O) _x	Ber. „ 80,6	„ 7,4	„ 11,9 %
	Gef. „ 79,61	„ 7,78	„ 12,61%
	Gef. „ 79,73	„ 7,44	„ 12,83%

¹⁾ Falls eine innere Kondensation zu einer dreidimensionalen Molekel erfolgt wäre, müsste der Kohlenstoffgehalt nicht kleiner, sondern grösser sein als der berechnete Wert.

Polymerisation von Anethol in verschiedener Konzentration.

Polymerisation in 1-proz. Lösung. 10 g Anethol in 990 g Benzol wurden mit 2 cm³ Zinntetrachlorid versetzt und die Lösung bei 15⁰ stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wurde dann zur Entfernung des Zinns mit Wasser und Salzsäure durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid das Benzol im Vakuum bis auf 30 cm³ abgedampft, dann die Polymeren durch Zusatz von 100 cm³ Alkohol ausgefällt. Das abgeschiedene Produkt wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum auf Gewichtskonstanz getrocknet. Es verflüssigt sich zwischen 140 und 150⁰ und ist zu vier Fünftel in Äther löslich.

Molekulargewichtsbestimmungen.

0,283 g Subst. in 13,23 g Benzol	$\Delta = 0,087^0$	Mol.-Gew. 1250	Polym.-Grad 8
0,567 g Subst. in 13,23 g Benzol	$\Delta = 0,173^0$	„ 1260	„ „ 8
0,302 g Subst. in 13,267 g Benzol	$\Delta = 0,083^0$	„ 1400	„ „ 9
0,5553 g Subst. in 13,267 g Benzol	$\Delta = 0,164^0$	„ 1300	„ „ 9

Beim Ausfällen dieses Polymeren bleiben noch die niedrigsten Glieder der polymer-homologen Reihe in der Benzol-Alkoholmischung gelöst. Beim Abdampfen der Lösung scheiden sie sich als dickflüssige, gelbliche Masse aus, die beim Behandeln mit Alkohol fest wird. In Äther ist das Produkt völlig löslich; es verflüssigt sich zwischen 80 und 95⁰ 1).

Molekulargewichtsbestimmung.

0,2600 g Subst. in 13,23 g Benzol	$\Delta = 0,125^0$	Mol.-Gew. 790	Polym.-Grad 5
0,5195 g Subst. in 13,23 g Benzol	$\Delta = 0,254^0$	„ 780	„ „ 5

Polymerisation in 10-proz. Lösung. 10 g Anethol, in 90 g Benzol gelöst, wurden mit 0,8 cm³ (ca. 2 g) Zinntetrachlorid versetzt und einen Tag bei 15⁰ stehen gelassen. Die tiefrote Lösung wurde mit Salzsäure und Wasser durchgeschüttelt, getrocknet, im Vakuum auf ca. 30 cm³ konzentriert und in 100 cm³ Alkohol gegossen; das ausgeschiedene Produkt ist nur teilweise in Äther löslich. Es verflüssigt sich bei 190 bis 200⁰.

Molekulargewichtsbestimmungen.

0,2684 g Subst. in 13,267 g Benzol	$\Delta = 0,044^0$	Mol.-Gew. 2340	Polym.-Grad 16
0,6178 g Subst. in 13,267 g Benzol	$\Delta = 0,112^0$	„ 2120	„ „ 14
0,3220 g Subst. in 13,24 g Benzol	$\Delta = 0,048^0$	„ 2570	„ „ 17
0,6213 g Subst. in 13,24 g Benzol	$\Delta = 0,118^0$	„ 2020	„ „ 13

Langsame und schnelle Polymerisation des Anethols.

Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist von der Menge des angewandten Katalysators abhängig. Mit sehr wenig Katalysator erfolgt die Polymerisation sehr langsam.

¹⁾ Die genauere Untersuchung dieser niederen Produkte, die nach der Arbeit über die Polymerisation des α -Methyl-styrols, B. 62, 242 (1929), von besonderem Interesse ist, soll noch vorgenommen werden.

Langsame Polymerisation. 10 g Anethol und 9,5 cm³ Benzol wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 cm³ einer Zinntetrachloridlösung, die 0,064 g Zinntetrachlorid enthielt, versetzt; also auf 274 Mol Anethol 1 Mol Zinntetrachlorid. Beim zweiten Versuch wurde die doppelte Menge Zinntetrachlorid angewandt, also auf 137 Mol Anethol 1 Mol Zinntetrachlorid. Die beiden Röhren wurden nach dem Zuschmelzen 3 Monate in dem Thermostaten bei 20° sich selbst überlassen und dann aufgearbeitet. In beiden Fällen war das Anethol quantitativ polymerisiert. Wenn sich Zinntetrachlorid ans Ende der Kette angelagert hätte, so müssten Ketten vom Durchschnittsmolekulargewicht 20000 resp. 10000 entstehen, also Poly-anethole, die eine sehr hohe Viskosität zeigen. Die Ausflusszeit einer 0,5-n. Benzollösung des Poly-anethols betrug 91,2 Sekunden (Benzol = 40 Sekunden). Relative Viskosität $\eta = 2,28$. Ein Poly-anethol vom Durchschnittsmolekulargewicht 9000 hat in einer 0,5-n. Lösung die relative Viskosität 3,3, eines vom Molekulargewicht 3700 = 1,38. Das Durchschnittsmolekulargewicht dieses Produktes liegt also bei ca. 5000. Darnach sind auch bei der Polymerisation mit wenig Zinntetrachlorid nicht die erwarteten grossen Molekeln entstanden.

Schnelle Polymerisation. 10 g Anethol in 9,5 cm³ Benzol wurden unter Kühlung auf 20° mit 2 g Zinntetrachlorid versetzt. Nach 2 Stunden wurde das Polymere, das quantitativ entstanden war, isoliert. Die 0,5-n. Lösung hatte eine Ausflusszeit von 76,2 Sekunden (Benzol = 40 Sekunden). Relative Viskosität = 1,9. Dieser entspricht ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 3700. Das zeigt, dass bei schneller Polymerisation kleinere Molekeln entstanden sind als bei langsamer.

Polymerisation von Anethol bei verschiedenen Temperaturen.

80 cm³ einer Normallösung von Anethol in Toluol wurden bei 0°, 50° und 100° mit 1 cm³ Zinntetrachlorid versetzt und nach 7 Stunden die Ausflussgeschwindigkeiten dieser Lösungen bestimmt. Dann wurden die Produkte isoliert; das bei tiefer Temperatur hergestellte Produkt verflüssigt sich bei viel höherer Temperatur, als das bei hoher Temperatur hergestellte und ist schwerer löslich.

Polymerisationstemperat.	0°	50°	100°	Toluol allein
Ausflusszeit	226,5	88,6	53,3	37,5
Verflüssigungstemperatur	180—210°	80—100°	dickflüssig	
Löslichkeit in Äther . .	ca. zu ½	⅔	völlig lösl.	

Bei tiefer Temperatur, also bei langsamer Polymerisation, sind darnach die grössten Molekeln entstanden. Aus dem bei 100° gebildeten dickflüssigen und bräunlichen Polymerisationsprodukt scheiden sich beim Stehen Krystallnadeln aus, die durch Behandeln mit Äther isoliert werden konnten. Smp. 131,5—132°; es ist also dimeres Anethol.

Polymerisationsverlauf.

50 g Anethol in 300 cm³ Benzol wurden mit einer Lösung von 3,5 g Zinntetrachlorid in 10 cm³ Benzol versetzt, umgeschüttelt und durch Kühlung die Temperatur auf 15—16° gehalten. Nach einer Minute wurden ca. 40 cm³ in einen Messzylinder, der genau 5 cm³ Alkohol enthielt, eingegossen, und so der Polymerisationsprozess unterbrochen. Die Mengen konnten dabei, um rasch zu arbeiten, nicht genau abgemessen werden, sondern wurden nachträglich bestimmt. Nach 4 und 8 Minuten usw. wurde mit weiteren 40 cm³ in gleicher Weise verfahren. Die letzte Probe wurde nach 30 Stunden aufgearbeitet.

Zur Bestimmung der Menge des Polymeren in den einzelnen Proben wurde das Lösungsmittel und unverändertes Anethol mit Wasserdampf abgeblasen, dann wurde abfiltriert und das Polymere 10 Tage im Hochvakuum getrocknet. Das Resultat ist in folgender Tabelle enthalten:

Probe	cm ³ untersuchter Lösung	Dauer der Polymerisation in Minuten	g Polymeres	% poly- merisiert ¹⁾
1	39,8	1	0,148	2,56
2	40,8	4	0,889	14,99
3	41,5	8	1,574	26,09
4	41,2	16	2,531	42,26
5	40,5	32	3,527	59,91
6	41,8	64	4,856	79,92
7	39,9	128	5,272	90,90
8	40,4	480	5,640	96,05
9	27,8	1800	4,041	100,00

Von den verschiedenen Proben wurde schliesslich die Ausflusszeit in 0,5-n. Benzollösung in einem *Ostwald*'schen Viskosimeter bestimmt; Benzol = 38,2 Sekunden. Die Viskosität der Lösungen der zuerst ausgeschiedenen Produkte ist in der Tat etwas grösser als die Viskosität des Gesamtproduktes. Darnach haben sich am Anfang der Polymerisation grössere Molekeln gebildet als am Schluss, nachdem die Lösung verdünnt war. Doch sind die Unterschiede so gering, dass erst neue, sorgfältige Versuche zeigen müssen, ob sich dieses Resultat bestätigt.

Probe	2	3	4	5	6	7	8
Ausflusszeit der 0,5-n. Benzollösung . . .	78,9	82,6	76	75,4	74	71,9	71,0

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

¹⁾ Aus den Werten wurden die Konstanten *K* für monomolekulare Reaktion berechnet. Sie zeigen einen starken Gang, was daher rührt, dass die Temperatur nicht konstant zu halten ist, da am Anfang sich die Lösung erwärmt.

wird abgenutzt, mit Wasser ausgewaschen und dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. So gewann man 0,1 g reinstes Gentiobioseacetat.

Es bildet farblose, lange, seidenglänzende Nadeln, welche bei 189,5—191,5° (unkorr.) schmelzen. Mischschmelzpunkt mit Gentiobioseacetat 189,5—191,3°.

0,008605 g Substanz gaben 0,01555 g CO₂ und 0,004435 g H₂O

C₂₈H₃₈O₁₈ Ber. C 49,53 H 5,63%

Gef. „ 49,29 „ 5,77%

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-0,085 \times 15,402}{1 \times 1,48 \times 0,18} = -4,9^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

Nach *C. S. Hudson* und *J. M. Johnson*¹⁾ beträgt die spezifische Drehung von Gentiobiose-octacetat in Chloroform —5,3°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Polysaccharide XXXX²⁾.

Über den enzymatischen Abbau von Chitin II

von *P. Karrer* und *Götz v. François*.

(31. VIII. 29.)

Chitin tierischer Herkunft, wie Hummerpanzer-chitin, lässt sich, wie kürzlich gezeigt wurde³⁾, durch eine in der Weinbergschnecke enthaltene Chitinase zu N-Acetyl-glucosamin abbauen.

Es interessierte uns daher zu sehen, ob sich Pilz-chitin ebenso verhält. Zu diesen Versuchen diente ein aus getrockneten Steinpilzen hergestelltes Chitinpräparat, das nicht rein war, sondern einen Stickstoffgehalt von 4,4% besass, also ungefähr 60% Chitin enthielt. Es liess sich durch die Schnecken-chitinase ebenfalls leicht hydrolysieren. Als Spaltprodukt wurde in einer Ausbeute von ca. 80% N-Acetyl-glucosamin erhalten.

Die enzymatische Hydrolyse von pflanzlichem und tierischem Chitin lässt also keine Unterschiede zwischen diesen beiden Produkten erkennen. Wir machen diesen Hinweis, weil z. B. *K. Ilkewitsch*⁴⁾ glaubt, Pilz-chitin sei von animalischem Chitin verschieden.

Eine andere Frage allgemeineren Interesses, welche die Natur des Chitosans betrifft, liess sich durch die Enzym-Versuche mit Chitinase ebenfalls neu beleuchten. Bekanntlich entsteht Chitosan aus Chitin durch Erhitzen mit sehr starkem Alkali; hierbei werden Acetylgruppen

¹⁾ Am. Soc. **39**, 1272 (1916).

²⁾ XXXIX. Abhandl. vergl. Helv. **12**, 616 (1929).

³⁾ *P. Karrer* und *Albert Hofmann*, Helv. **12**, 616 (1929).

⁴⁾ Bl. Acad. St. Petersburg **1908**, 571—88.

abgespalten. Während manche Forscher der Auffassung huldigen, Chitosan unterscheide sich von Chitin nur dadurch, dass in ihm ein Teil der Acetylreste abgespalten sei, neigen *Kurt H. Meyer* und *H. Mark*¹⁾ dazu, Chitosan wegen der Krystallisation seiner Salze als ein weitgehend abgebautes Produkt zu betrachten.

Nun liefert Chitosan beim Abbau mit Schneckenenzym kein N-Acetyl-glucosamin und kein Glucosamin, sondern Polyglucosamine²⁾. Es bot daher Interesse zu untersuchen, wie sich ein Präparat, das aus Chitosan durch Reacetylierung mit Essigsäure-anhydrid erzeugt worden war, gegen das Ferment verhält. Wir stellten uns ein solches in der Weise her, dass wir Chitosan mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat einige Stunden erhitzten³⁾. Dieses in Salzsäure nicht mehr lösliche Produkt wird durch Chitinase wie Chitin selbst zu N-Acetyl-glucosamin, und zwar ungefähr mit derselben Ausbeute, abgebaut.

Hieraus lässt sich der Schluss ableiten, dass die Acylierung der Stickstoffatome im Chitin, wie es schon unsere früheren Untersuchungen wahrscheinlich machten, für dessen enzymatischen Abbau bis zu N-Acetyl-glucosamin wirklich notwendig ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung eines Pilz-chitin-präparates.

100 g dürre Steinpilze wurden in kleine Stücke zerschnitten und bei 100° im Vakuum getrocknet, hierauf staubfein im Mörser zerrieben. Ausbeute 32 g Trockensubstanz.

Je 12 g dieses getrockneten Pilzmaterials wurden nach der *Henneberg'schen* Rohfaser-Methode auf ein Rohchitin-präparat in folgender Weise verarbeitet: zuerst kochte man das Pulver mit 800 cm³ 1,25-proz. Schwefelsäure ½ Stunde lang, liess hierauf den Niederschlag im Standcylinder absitzen, hebte die überstehende Lösung ab, und kochte den Rückstand 2 mal mit je 800 cm³ Wasser während ½ Stunde aus. Der Rückstand wurde hierauf mit 800 cm³ 1,25-proz. Kalilauge während ½ Stunde zum Sieden erhitzt, und daran anschliessend 2 mal mit 800 cm³ Wasser ausgekocht. Dann legten wir den unlöslichen Rückstand während 4 Tagen zum Extrahieren des Wassers in Alkohol und hierauf während 2 Tagen in Äther. Der chitinhaltige Rückstand betrug 0,5 g; sein Stickstoffgehalt war 4,4%, was einem Chitingehalt von ca. 60% entspricht.

Enzymatischer Abbau des pflanzlichen Chitin-präparates.

1,9 g des oben erwähnten Chitin-präparates aus Steinpilzen wurden mit 75 cm³ Schneckenenzymlösung übergossen, 1,5 cm³ 0,1-n. wässrige

¹⁾ B. **61**, 1938 (1928).

²⁾ *P. Karrer* und *A. Hofmann*, l. c.

³⁾ Über Acetylierung von Chitosan vergl. auch *O. Fürth* und *M. Russo*, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 (1906). — *T. Araki*, Z. physiol. Ch. **20**, 503 (1895). — *E. Löwy*, Bioch. Z. **23**, 47—60 (1910).

Salzsäure, und 4,5 cm³ Toluol hinzugegeben. Nach tüchtigem Schütteln blieb die Flüssigkeit im Brutschrank bei 34° stehen; jeden Tag wurde sie gut durchgeschüttelt.

Nach 4 Wochen zentrifugierte man den Niederschlag, der aus noch unverändertem Chitinmaterial und Eiweisskörpern der Enzymlösung bestand, ab, und setzte ihn von neuem mit frischer Enzymlösung an. Aus der klaren Lösung des ersten Abbaus fällten wir die in Lösung vorhandenen Eiweisskörper durch Zusatz von 500 cm³ absolutem Alkohol aus, zentrifugierten diesen Niederschlag ab, und dampften das Filtrat im Vakuum bei 50° zur Trockene ein. Hierauf kocht man den Rückstand am Rückflusskühler mit absolutem Methylalkohol während ½ Stunde aus. Es löst sich hierbei N-Acetyl-glucosamin, während noch vorhandene Reste von Eiweissubstanzen ungelöst bleiben und durch Filtration entfernt werden. Das Filtrat engt man im Vakuum bei 40° auf 20 cm³ ein und stellt es hierauf in den Eisschrank. Nach 2 Stunden ist ein dicker Krystallbrei von N-Acetyl-glucosamin ausgefallen. Er wird abgenutscht, mit absolutem Methylalkohol und absolutem Äther gewaschen. Das Filtrat gibt nach dem Eindampfen auf 4 cm³ eine zweite Krystallfraktion. Zur Reinigung wird das so erhaltene Rohprodukt nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Wir erhielten auf diese Weise 0,70 g reines N-Acetyl-glucosamin. Die Bearbeitung des zum zweiten Male mit Enzym angesetzten Chitinerückstandes ergab weitere 0,25 g N-Acetyl-glucosamin, somit Gesamtausbeute 0,95 g oder ca. 80% der Theorie.

Enzymatischer Abbau von acetyliertem Chitosan.

Zur Darstellung von acetyliertem Chitosan wurde aus 0,5 g Chitosansulfat, das in Wasser gelöst war, durch Zusatz von konz. Ammoniak die Chitosanbase gefällt, diese hierauf durch Einlegen in Alkohol und hernach in Äther entwässert, darnach bei 100° im Vakuum durch Phosphorpentoxyd getrocknet, und schliesslich mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt. Das nach dem Verdünnen mit Wasser abgenutzte Reaktionsprodukt haben wir zur Entfernung von allfällig vorhandenem unverändertem Chitosan mit verdünnter Salzsäure in der Wärme digeriert; der grösste Teil der Verbindung erwies sich als in Salzsäure unlöslich.

1,2 g in dieser Art hergestelltes Acetyl-chitosan wurden, wie im vorigen Beispiel beschrieben, mit Schnecken-chitinase angesetzt. Auch die Aufarbeitung der Reaktionslösung geschah wie im vorigen Beispiel. Wir erhielten insgesamt 0,54 g umkrystallisiertes, reines N-Acetyl-glucosamin; dazu einen nicht krystallisierenden Rückstand von 0,45 g, dessen Natur noch nicht festgestellt werden konnte.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Polysaccharide XXXXI¹⁾.

Über das Verhalten der sog. Lilienfeld-Seide gegen Cellulase

von P. Karrer und P. Orsi Mangelli.

(31. VIII. 29.)

In früheren Abhandlungen ist gezeigt worden, dass die Enzymfestigkeit von Viscoseseiden wesentlich von der Zusammensetzung des Fällbades, in welchem die Seide erzeugt wird, abhängt²⁾. Viscosen, die aus stark salzhaltigen Fällbädern stammen, setzen der Schnecken-cellulase viel grösseren Widerstand entgegen als Viscosen, die in Bädern von geringem Salzgehalt, also höherer Acidität, gesponnen wurden. Es ist daher aus dem Verhalten der Viscose gegen Cellulase möglich, auf das bei der Darstellung des Fadens verwendete Fällbad zu schliessen.

Seit einiger Zeit kommt bekanntlich die sogenannte *Lilienfeld-Seide* in den Handel, welche sich durch bedeutend grössere Festigkeit, aber geringere Geschmeidigkeit vor andern Viscosen auszeichnet, und daher durchaus den Eindruck eines pergamentierten Viscosefadens, der in stark sauren Fällbädern hergestellt wurde, macht. Es bot daher Interesse zu untersuchen, ob diese neue Viscoseseide trotz ihrer viel höheren Festigkeit der früher gefundenen Regel gehorcht, d. h. entsprechend ihrer Darstellung in stark saurem Bade relativ leicht fermentiert wird.

Dies ist, wie unsere Versuche zeigen, durchaus der Fall. *Lilienfeld-Seide* wird durch Schnecken-cellulase viel schneller als in stark salzhaltigem Bad gesponnene Viscose verzuckert; gegenüber der feinfaserigen Kupferseide Bemberg, welche wir früher als besonders leicht abbaubar gefunden hatten, ist ihre Widerstandsfähigkeit etwas grösser, vgl. Fig. 1.

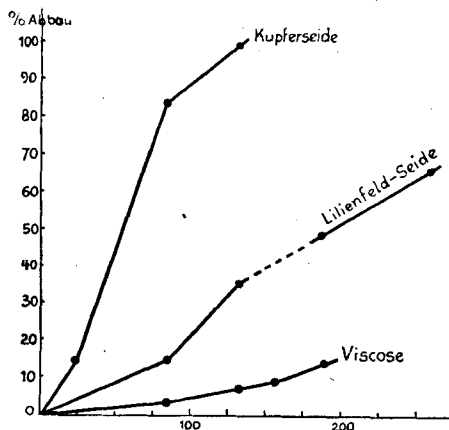


Fig. 1.

¹⁾ Polysaccharide XXXX, vergl. Helv. 12, 986 (1929).

²⁾ P. Karrer und P. Schubert, Helv. 10, 430 (1927); 11, 229, 231 (1928).

Auch der Querschnitt der *Lilienfeld*-Seide, von dem wir die folgende Photographie (Fig. 2) geben, ist der eines in stark saurem Bad erzeugten Fadens.

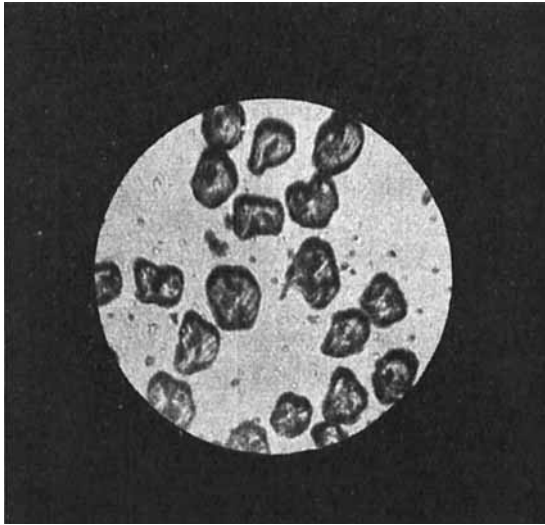


Fig. 2.

Ausführung der Fermentationsversuche.

Um vergleichende Werte zu erhalten, wurden gleichzeitig Versuche mit *Lilienfeld*-Seide, Viscoseseide-Emmenbrücke und Kupferseide-Bemberg angesetzt.

Sämtliche Seiden haben wir vor der Wägung 14 Stunden über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 70° getrocknet. Jeder Fermentierungsversuch bestand aus:

ca. 100 mg Seide, 4 cm³ Wasser, 6 cm³ Enzymlösung,
2 cm³ Pufferlösung (p_H 5,28), 1 cm³ Toluol

Bezeichnung der Seide	mg Seide	Abbauzeit in Stunden	Abbau in %
Viscose Emmenbrücke . .	102,4	85	3,4
" " " " "	100,98	133	6,99
" " " " "	99,0	158	8,34
" " " " "	101,3	190	13,97
Kupferseide	100,19	24	14,05
" " " " "	102,83	85	84,69
" " " " "	101,53	133	99,56
Lilienfeld-Seide	80,95	85	14,66
" " " " "	99,18	133	35,75
" " " " "	101,79	188	48,7
" " " " "	100,00	262	65,6

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

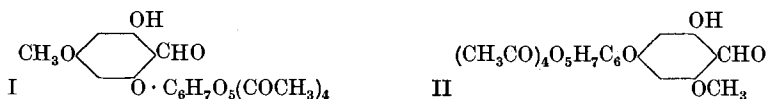
Neue Darstellung von Phloroglucinaldehyd-4-methyläther sowie Darstellung seines Tetracetyl-glucosids

von P. Karrer, N. Lichtenstein und A. Helfenstein.

(31. VIII. 29.)

Der Phloroglucinaldehyd-4-methyläther, der eine für Synthesen von Naturprodukten wertvolle Substanz ist, konnte zuerst von dem einen von uns mit *Bloch* durch partielle Methylierung von Phloroglucinaldehyd mittels Diazomethan, dann als Nebenprodukt bei der Aldehydsynthese aus Phloroglucin-monomethyläther, Blausäure und Chlorwasserstoff dargestellt werden¹⁾. In beiden Fällen ist die Ausbeute aber sehr klein. Wir haben daher versucht, für ihn eine bessere Gewinnungsmethode auszuarbeiten. Eine solche ist die im folgenden beschriebene, welche auf der partiellen Methylierung des Phloroglucinaldehyds mit Dimethylsulfat in Aceton beruht. Auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute nur ca. 5% des angewandten Phloroglucinaldehyds; aber der Prozess ist leichter auszuführen als die früher angegebenen und der Verlauf hängt weniger von Zufälligkeiten ab.

Die Eigenschaften des auf diesem Wege erzeugten Produktes stimmen mit den früher angegebenen in jeder Beziehung überein. Wir stellten aus dem Phloroglucinaldehyd-4-methyläther ausserdem das Tetracetyl-glucosid I her und beschreiben gleichzeitig das isomere Phloroglucin-2-methyläther-aldehyd-4-tetracetyl-glucosid II.



Methylierung von Phloroglucinaldehyd mit Dimethylsulfat.

4,4 g Phloroglucinaldehyd, gelöst in 100 cm³ trockenem Aceton, werden mit 1,8 g Dimethylsulfat ($\frac{1}{2}$ Mol) und 8 g Soda 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach einigen Stunden wird abgenutscht, das nach Abdampfen des Acetons zurückbleibende braunrote Öl in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und dann ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers kocht man den Rückstand 3 mal mit Wasser aus (insgesamt 200 cm³ Wasser). Beim Erkalten fällt eine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als der bei 200° schmelzende 2-Monomethyläther des Phloroglucinaldehyds erkannt wurde. Ausbeute 0,25 g. Das Filtrat haben wir im Vakuum stark eingeeengt und über Nacht in der Kälte stehen

¹⁾ Helv. **10**, 374 (1927); vergl. auch P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. **10**, 789 (1927).

gelassen. Die hierbei ausgefallene Substanz wird mit Tetrachlorkohlenstoff mehrmals ausgekocht. Aus den Tetrachlorkohlenstoff-Auszügen fällt nach Erkalten reiner Phloroglucinaldehyd-4-methyläther aus. Durch Einengen der Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen der Substanz gewinnen. Smp. 139°, Ausbeute 0,2 g.

Führt man unter denselben Bedingungen die Methylierung mit einem Überschuss von Dimethylsulfat aus, so bildet sich der bei 71° schmelzende 2,4-Dimethyläther des Phloroglucinaldehyds. Man erhält ihn durch Auskochen des nach Abdampfen des Acetons zurückbleibenden Reaktionsproduktes mit Wasser, aus dem er beim Erkalten ausfällt.

Versuche, Phloroglucinaldehyd mit Dimethylsulfat und Natronlauge in wässriger Lösung zu methylieren, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Phloroglucin-2-tetracetyl-glucosido-4-methyläther-1-aldehyd.

2,9 g Phloroglucin-aldehyd-4-methyläther und 7,1 g Acetobromglucose, gelöst in 25 cm³ Aceton, wurden tropfenweise und unter Umschütteln mit 1 g Kaliumhydroxyd, gelöst in ca. 10 cm³ Wasser, versetzt. Die Temperatur der Lösung wurde hierbei zwischen 5° und 10° gehalten. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte haben wir die Lösung mit weiteren 25 cm³ Aceton versetzt und hierauf fünf Stunden in der Kälte und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die von einem in geringen Mengen entstandenen dunklen Körper abfiltrierte Lösung wird im Vakuum bei 25° eingedampft und der hellbraune halb feste Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Der nach dem Erkalten ausgefallene Tetracetyl-glucosido-phloroglucinaldehyd-4-methyläther wird nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Er sintert bei 175° und schmilzt bei 177°.

8,38 mg Subst.	gaben	16,19 mg CO ₂	und	4,06 mg H ₂ O
7,48 mg Subst.	gaben	3,35 mg AgJ	(Methoxylbestimmung)	
C ₂₂ H ₂₆ O ₁₃	Ber.	C 52,99	H 5,26	OCH ₃ 6,22%
	Gef.	„ 52,68	„ 5,42	„ 6,92%

Phloroglucin-4-tetracetyl-glucosido-2-methyläther-1-aldehyd.

8 g Phloroglucin-2-methyläther-1-aldehyd wurden in 9,65 cm³ wässriger Natronlauge, welche 1,91 g NaOH enthielten, gelöst und mit einer Lösung von 19,7 g Acetobromglucose in Äther 24 Stunden auf der Maschine kräftig geschüttelt. Beide Schichten reagierten dann gegen Lackmus neutral. Nun wurde ein Niederschlag, welcher den grössten Teil des gewünschten Körpers enthielt, abgesaugt. Im Filtrat wurden Wasser und Äther getrennt und die wässrige Schicht noch mehrmals mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherextrakte haben wir filtriert und eingedampft. Es hinterblieb ein harziger Rückstand, der durch Verreiben mit Äther und starkes Kühlen mit Kältemischung

teilweise krystallin erstarrte und abgenutzt werden konnte. Dieser Niederschlag wurde mit dem aus der ursprünglichen Reaktionslösung gewonnenen gemeinsam in Benzol warm gelöst. Beim Erkalten krystallisierte unveränderter Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd aus, den wir durch Filtration abtrennten. Die filtrierte Benzollösung wurde zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand war, wie der Schmelzpunkt 148° zeigte, fast reiner Phloroglucin-4-tetracetylglucosido-2-methyläther-aldehyd. Die Stellung 4 für den Zuckerrest ist durch die Pyryliumsalzbildung bewiesen. Das Rohprodukt wurde noch aus Äther und dann aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, Smp. 151° (scharf). Der Körper ist leicht löslich in Benzol und einfachen Alkoholen, mässig löslich in Äther und schwer löslich in Wasser. Die für diese Aldehyde typische Gelbfärbung beim Erwärmen mit Anilinchlorhydrat tritt ein, *Fehling'sche* Lösung wird erst nach dem Verkochen mit 20-proz. Salzsäure reduziert. Ausbeute: 2,9 g; das sind 10,7% der Theorie. Zur Analyse wurde ein Präparat bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,00820 g Subst. gaben 0,01590 g CO_2 und 0,00366 g H_2O

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$	Ber. C 52,99	H 5,26%
	Gef. „ 52,93	„ 4,99%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Oxydation von Salzen einbasischer Fettsäuren mit Kaliumpercarbonat und Kaliumpersulfat

von Fr. Fichter und Heinrich Lapin¹⁾.

(X. VII. 29.)

In der Hoffnung, durch Einführung von Cyan in die p-Stellung zur Carboxylgruppe die Molekel einer aromatischen Carbonsäure soweit gegen Oxydation zu stabilisieren²⁾, dass eine *Kolbe'sche* Elektrosynthese möglich würde, haben wir die p-Cyan-hydrozimtsäure I nach *N. Moses*³⁾ dargestellt und das Verhalten ihrer Alkalisalze an der Anode untersucht.



Bei der Nacharbeit der Angaben von *Moses* fanden wir es vorteilhaft, die Umwandlung von p-Cyan-benzylchlorid in p-Cyan-benzaldehyd im Einschmelzrohr zu vollziehen, indem je 5 g p-Cyan-benzylchlorid mit einer Lösung von 12 g Kupfer(II)nitrat in 90 cm^3 Wasser 12—14

¹⁾ Kurzer Auszug aus der handschriftl. Diss. *Heinrich Lapin*, Basel 1929.

²⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *Gustav Grisard*, *Helv.* **4**, 928 (1921).

³⁾ *B.* **33**, 2624 ff. (1900).

Stunden lang im Schüttelofen auf 105—110° erhitzt wurden. Der mit Hilfe der Bisulfitverbindung isolierte p-Cyan-benzaldehyd wird aus 35-proz. Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 100°. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 50—60% der Theorie; daneben entsteht p-Cyan-benzoessäure.

Die Synthese der p-Cyan-zimtsäure (Smp. 248—249°) und die Hydrierung mit Natriumamalgam zu p-Cyan-hydrozimtsäure (Smp. 135—136°) erfolgten nach den Vorschriften von *Moses*. Wir verfügten schliesslich über 16 g der letztgenannten Säure.

p-Cyan-hydrozimtsaures Natrium scheidet sich beim Eindunsten als Brei äusserst leicht löslicher Krystalle ab und wurde auf Tontellerstückchen im Vakuum getrocknet.

0,1987 g Subst. gaben 0,0700 g Na₂SO₄
 C₁₀H₈O₂NNa Ber. Na 11,67 Gef. Na 11,40%

Versucht man, eine Lösung von p-cyan-hydrozimtsaurem Natrium zu elektrolysieren, so wird sofort nach dem Einschalten des Stroms an der Anode p-Cyan-hydrozimtsäure abgeschieden und dadurch ein isolierender Überzug erzeugt. Ein Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat behebt den Übelstand, und man könnte nun die Bildung von p-Cyan-phenyläthylalkohol II (s. o.) im Sinne der elektrochemischen Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* erwarten. Allein der einzige Erfolg der an stark gekühlter Platinanode durchgeführten Elektrolysen war eine Braunfärbung der Lösung und das Auftreten kleiner Mengen eines oxydierend wirkenden Stoffes (sofortiges Freimachen von Jod aus Kaliumjodid; Oxydation von Salzsäure zu Chlor); es handelt sich nicht um Wasserstoffperoxyd aus intermediär gebildetem Percarbonat, sondern vielleicht um eine organische Persäure.

Ähnliche Versuche wurden mit der als Nebenprodukt gewonnenen p-Cyan-benzoessäure angestellt.

p-Cyan-benzoesaures Kalium lässt sich aus Wasser krystallisieren; es ist leichter löslich als das Natriumsalz und eignet sich darum besser zu den elektrolytischen Versuchen.

0,2227 g Subst. verloren bei 150° 0,0435 g H₂O und gaben 0,0833 g K₂SO₄
 C₈H₄O₂NK + 2½ H₂O Ber. H₂O 19,57 K 16,99%
 Gef. „ 19,53 „ 16,79%

Wenn Mischungen von p-cyan-benzoesaurem Kalium und Kaliumcarbonat an tiefgekühlter Platinrohranode mit hoher Stromdichte (0,13 Amp./cm²) elektrolysiert werden, so bräunt sich die Lösung, gleichzeitig tritt ein oxydierend wirkender Körper auf; Wasserstoffperoxyd liess sich nicht nachweisen. Auch hier wird man an eine organische Persäure denken müssen, doch betragen die Ausbeuten stets nur wenige cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat, so dass eine genaue Charakterisierung einstweilen ausgeschlossen ist.

Der Verlauf dieser Versuche brachte uns nun zu neuen Ausblicken auf die elektrochemische Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest*. Bekanntlich haben jene Forscher gefunden, dass die Salze der einbasischen

Fettsäuren an der Anode den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol (neben dem entsprechenden Aldehyd), geben, und zwar war die erste derartige Beobachtung¹⁾ mit einem Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumperchlorat angestellt worden, während spätere Versuche zeigten, dass auch andere anorganische Salze, wie Chlorate, Sulfate und namentlich Carbonate und Bicarbonate die Alkoholbildung begünstigen.

2. Die Rolle der anorganischen Salze bei der elektrochemischen Alkoholsynthese.

Zweifellos ist die Bildung von Alkoholen aus fettsauren Salzen an der Anode bedingt durch die beim Weglassen eines Diaphragmas auftretende alkalische Reaktion, was *Hofer* und *Moest* zur Hypothese veranlasste, die Alkoholbildung beruhe auf der gleichzeitigen Entladung von Säureanionen und Hydroxylionen. Wir fassen den Vorgang anders auf²⁾, indem das Salz der Fettsäure zuerst zum Di-acidylperoxyd oxydiert wird, das in saurer Lösung zerfällt in Kohlendioxyd und den gesättigten synthetischen Kohlenwasserstoff, während es in alkalischer Lösung hydrolysiert wird zu einer Molekel Carbonsäure und einer Molekel Persäure, die dann ihrerseits in Kohlendioxyd und den Alkohol zerfällt. Die verschieden grosse Hydrolysierbarkeit der Di-acidyl-peroxyde bedingt, dass einzelne derselben schon in neutraler oder sogar in saurer Lösung gespalten werden; das kommt bei den Homologen der Essigsäure vielfach zur Geltung, indem die Kohlenwasserstoffsynthese zurücktritt zugunsten der Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einem Kohlenstoffatom weniger als die angewandte Säure; diese Alkylene entstehen neben den Alkoholen und aus diesen durch Dehydratation. In saurer Lösung werden die Alkohole ausserdem teilweise verestert.

Die Erkenntnis der Bedeutung der alkalischen Reaktion macht die Wirkung der Zusätze von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat³⁾ verständlich; dagegen begreift man nicht ohne weiteres, inwiefern Perchlorate, Chlorate und Sulfate förderlich sein können.

Allerdings verfahren *Hofer* und *Moest* z. B. bei Anwendung eines Diaphragmas und eines Zusatzes von Perchlorat so, dass sie das unentbehrliche Natriumcarbonat von Zeit zu Zeit zur Neutralisation der auftretenden Säure zusetzen⁴⁾. Bei den Versuchen ohne Diaphragma erwähnen sie ausdrücklich die alkalische Reaktion der Lösung, die nur durch zeitweiligen Essigsäurezusatz an allzustarker Steigerung verhindert wurde⁵⁾. Inwiefern das Perchlorat dabei überhaupt an der Reaktion teilnimmt, ist nicht ersichtlich; die ursprüngliche Absicht der

¹⁾ A. **323**, 284 (1902).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, *Helv.* **10**, 585 (1927); *Fr. Fichter* und *Ernst Brunner*, *Helv.* **12**, 573 (1929).

³⁾ *Hofer* und *Moest*, A. **323**, 304 (1902); *M. Moest*, D.R.P. 138 442 (1901), Beispiel 4, *Frdl.* **7**, 15. ⁴⁾ *Loc. cit.* S. 287. ⁵⁾ *Loc. cit.* S. 300.

Autoren, die Darstellung von Perchlorsäure-estern des betr. Alkohols, wurde ja in keinem Fall erreicht.

Es hat somit den Anschein, dass *Hofer* und *Moest* auch in den Fällen, wo sie nicht bewusst Alkali-carbonate oder -bicarbonate zusetzten, auf irgendeine Art die alkalische Reaktion des Elektrolyten aufrecht erhielten, und dass die Bedeutung der nicht alkalisch reagierenden Fremdsalze von ihnen überschätzt wurde. Immerhin kann man die Möglichkeit erörtern, dass diese Salze durch Bildung irgendwelcher Zwischenprodukte an der Reaktion teilnehmen.

Da wir den ganzen Komplex der *Kolbe*'schen und der *Hofer* und *Moest*'schen Elektrosynthesen als Oxydationsvorgänge auffassen, spitzte sich das Problem auf die Frage zu, inwiefern die aufgezählten anorganischen Salze intermediär Oxydationsmittel bilden können. Die Beantwortung liegt auf der Hand für die Fälle Sulfat und Carbonat, die an der Anode Persulfat und Percarbonat liefern; schwerer ist sie für die Perchlorate und Chlorate. Wenn wir die letzteren als bedeutungslos ausschalten — sie werden von *Hofer* und *Moest* nur zweimal¹⁾ erwähnt, ohne dass Messungen mit Chloratzusatz beschrieben würden — so haben wir uns also auseinanderzusetzen mit der Wirkung von Perchloraten, Percarbonaten und Persulfaten, und werden sie in dieser Reihenfolge besprechen.

3. Perchlorate.

Wenn man Perchlorsäure elektrolysiert, so erhält man an der Anode ozonreichen Sauerstoff²⁾; dieselbe Erscheinung beobachtet man auch mit Perchloraten.

Eine Lösung von 25 g Natriumperchlorat in 25 cm³ Wasser wurde an tiefgekühlter Platinrohanode³⁾ mit 1,33 Amp./cm² elektrolysiert, wobei die Temperatur der Kühllösung -15°, die des Elektrolyten -5° betrug. In 2½ Stunden waren im Coulombmeter 2,1929 g Kupfer abgeschieden; die Gase wurden aus dem mit gut paraffiniertem Kork verschlossenen Elektrolysiergefäß durch eine Kaliumjodidlösung in einem *Péligot*-Rohr geleitet und nach Stromunterbruch noch durch einen Luftstrom die ganze Apparatur nachgewaschen. Die Kaliumjodidlösung verbrauchte nach dem Ansäuern 28,8 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat, entsprechend 0,0691 g oder 32,27 cm³ Ozon. Der abgeschiedenen Kupfermenge äquivalent sind 0,5519 g oder 386,2 cm³ Sauerstoff; der Ozongehalt des Anodengases beträgt somit 12,5 Gewichtsprozent oder 8,72 Volumprozent.

Diese nicht unbeträchtliche Ozonausbeute lässt die Möglichkeit offen, dass der Perchloratzusatz die Alkoholbildung nach *Hofer* und *Moest* durch Vermittlung von Ozon bewirke oder begünstige; wir untersuchten demgemäss die Oxydation von Kaliumacetat mit Ozon.

Ein im Acht-Röhren-Apparat⁴⁾ erzeugter Ozonstrom von 6,08 Vol.-proz. (9,11 Gew.-proz.) Gehalt liess aber aus einer Kaliumacetatlösung,

¹⁾ Loc. cit. S. 285 und 303.

²⁾ *Franz Fischer* und *Karl Massenez*, Z. anorg. Ch. **53**, 244 (1907).

³⁾ *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Helv. **11**, 883 (1927); *Fr. Fichter* und *Werner Lindenmaier*, Helv. **12**, 563 (1929).

⁴⁾ *Jannasch* und *Gottschalk*, J. pr. [2] **73**, 497 (1906).

mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, bei Zimmertemperatur oder im Kältegemisch, stets nur *Formaldehyd* und etwas Kohlendioxyd entstehen; Methylalkohol war nie nachzuweisen. Demnach bildet sich weder Diacetyl-peroxyd noch Essig-persäure noch ihre Zerfallsprodukte, sondern es handelt sich nur um einen oxydativen Abbau.

In voller Übereinstimmung damit befindet sich das Ergebnis von Versuchen mit Kaliumpropionat, das ebenfalls Formaldehyd lieferte, der in diesem Fall schon durch den Geruch erkennbar ist.

Wenn also der Zusatz von Perchloraten wirklich die Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest* begünstigt¹⁾ — der einwandfreie Nachweis fehlt unseres Erachtens, da der Alkalicarbonatgehalt bei den Versuchen von *Hofer* und *Moest* nicht genügend definiert ist — so geschieht dies sicher nicht auf Grund der intermediären Bildung von Ozon.

4. Percarbonate.

Um die Möglichkeit einer Oxydation von Acetaten mit Percarbonat zu prüfen, stellten wir in Anlehnung an die Angaben von *E. J. Constat* und *A. v. Hansen*²⁾ Kalium-percarbonat dar, unter Verwendung eines kurzen Platinröhrchens als Anode³⁾, die von tiefgekühlter Calciumchloridlösung durchströmt war.

150 cm³ gesättigte Kaliumcarbonatlösung ($d = 1,555$) dienten als Anolyt; die kleine Platinkathode war in eine Tonzelle eingeschlossen, mit Kaliumcarbonatlösung vom spez. Gew. 1,35 als Katolyt. Im Anodenraum befand sich ein kleiner *Ostwald'scher* Glasröhren-Rührer; die Kühlflüssigkeit besass eine Temperatur von -23° , der Elektrolyt eine solche von -9° . Bei einer Stromstärke von 2 Amp. und einer anodischen Stromdichte von 0,937 Amp./cm² erhielten wir in einer dreistündigen Elektrolyse 19 g festes Kaliumpercarbonat (feucht gewogen) von 82% Gehalt.

Das Präparat wurde unverzüglich in 25 cm³ einer eiskalten, bei 0^o gesättigten Kaliumacetatlösung eingetragen; nach dem Stehen über Nacht wurde destilliert, und die erst übergelassenen 5 cm³ untersucht. Mit Hilfe der kolorimetrischen Methode von *A. B. Lyons*⁴⁾, die darauf beruht, dass man den Methylalkohol mit Permanganat in phosphorsaurer Lösung zu Formaldehyd oxydiert, dann den Überschuss des Permanganats mit Oxalsäure und Schwefelsäure entfärbt, und in der farblos gewordenen Lösung durch Eiweisslösung und ferrisalzhaltige Schwefelsäure eine purpurrote Färbung hervorruft, die mit der von bekannten Mengen Methylalkohol erzeugten verglichen wird, ermittelten wir, dass in jedem derartigen Versuch 1,1 bis 1,7 mg Methylalkohol entstehen. Wir haben etwa neun Versuche mit verschiedenen Variationen durchgeführt, stets mit demselben Ergebnis, deutlich nachweisbare und bestimmbare, aber kleine Ausbeuten an Methylalkohol.

¹⁾ Er beeinflusst z. B. bei der Elektrolyse von Schwefelsäure das Anodenpotential, vgl. *A. Mazzuchelli* und *B. Romani*, *G.* **57**, 574 (1927).

²⁾ *Z. El. Ch.* **3**, 137 (1896).

³⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *W. Lindenmaier*, *Helv.* **12**, 563 (1929), Fig. 2.

⁴⁾ *J. Am. Pharm. Assoc.* **11**, 682 (1922).

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass Kaliumpercarbonat imstande ist, aus Kaliumacetatlösung Methylalkohol zu erzeugen, allein die Ausbeute ist so klein, dass die Wirkung der Carbonate und Bicarbonate bei der Reaktion von *Hofer* und *Moest* kaum durch die intermediäre Bildung von Percarbonat zu deuten ist. Die Carbonate und Bicarbonate haben in allererster Linie die alkalische Reaktion herzustellen, welche zur raschen Hydrolyse der Di-acidyl-peroxyde unentbehrlich ist und durch welche die für die Alkoholbildung als Zwischenprodukt nötigen Persäuren erzeugt werden.

5. Persulfat und Acetat.

Schon *M. A. Gordon*¹⁾ hat im Laboratorium von Prof. *W. Bancroft* die Einwirkung von Natriumsulfat auf mit Essigsäure angesäuerte Natriumacetatlösungen untersucht, aber nur die gasförmigen Produkte geprüft, welche aus Methan, Äthan, Äthylen und Kohlendioxyd bestanden. Offenbar hat also *Gordon* hier die *Kolbe*'sche Äthansynthese mit Hilfe von Natriumpersulfat verwirklicht; neben ihr spielt sich aber noch ein anderer Vorgang ab, der zu Methan führt und der auch bei der Photolyse von Gemischen von Acetaten mit Essigsäure neben der Äthansynthese beobachtet wird²⁾. *M. A. Gordon* hat seine Untersuchung auf die Gase beschränkt; ob sich unter den von ihm gewählten Bedingungen Methylalkohol bildet, wissen wir nicht.

Wir haben, in der Absicht, die Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* nachzuahmen, stets in carbonatalkalischer Lösung gearbeitet und unser Augenmerk auf die gelösten Stoffe gerichtet.

Nach einer Reihe von Vorversuchen mit verschiedenen Variationen (Anwendung von Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat) sind wir schliesslich zu folgender Vorschrift gekommen.

25 cm³ gesättigter Kaliumacetatlösung, 5 g Kaliumpersulfat (95,5-proz.) und 3,7 g Kaliumcarbonat werden am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis das Aufhören der Sauerstoffentwicklung die Erschöpfung des Persulfats anzeigt; das ist meist nach drei Stunden der Fall. Dann wird der Kühler mit einigen cm³ Wasser ausgewaschen, und von der gelbgewordenen Oxydationsflüssigkeit etwa 10 cm³ abdestilliert, um darin nach der Methode von *A. B. Lyons* den Methylalkohol kolorimetrisch zu bestimmen. Wenn infolge ungenügenden Zusatzes von Kaliumcarbonat die Lösung sauer wird, so lässt sich Formaldehyd nachweisen; bei richtig geleiteten Versuchen mit alkalischer Reaktion bis zum Schluss ist nur Methylalkohol vorhanden. Über den Einfluss der Mengenverhältnisse gibt Tabelle 1 Aufschluss.

¹⁾ *J. Phys. Chem.* **18**, 56 (1914).

²⁾ *Emil Baur* und *A. Rebmann*, *Helv.* **5**, 232 (1922).

Tabelle 1

Versuch No.	K ₂ S ₂ O ₈ g	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O g	CH ₃ · CO ₂ Na ges. Lösung cm ³	H ₂ O cm ³	CH ₃ OH mg
5.	5	5,5	25	—	7,5
6	10	11	50	—	13,2
		K ₂ CO ₃ g	CH ₃ · CO ₂ K cm ³		
7	5	2,7	25	—	14
8	5	3,7	25	—	16
9	5	5,4	25	—	11
10	7,5	5,5	25	—	24
11	10	7,4	25	—	32
12	5	3,7	12,5	12,5	12
13	5	3,7	6	19	8

Um den entstandenen Methylalkohol in Form einer krystallisierten Verbindung zu fassen, wurden vier Versuche mit je 50 cm³ gesättigter Kaliumacetatlösung, 7,5 g Kaliumcarbonat und 15 g Kaliumpersulfat durchgeführt, und aus dem Destillat der Methylalkohol als m-Nitrobenzoat nach *H. Staudinger*¹⁾ isoliert. Smp. 78,5^o 2).

0,1567 g Subst. gaben 0,3029 g CO₂ und 0,0546 g H₂O

C₈H₇O₄N³⁾ Ber. C 53,02 H 3,90%

Gef. „ 52,71 „ 3,89%

6. Persulfat und Propionat.

Erhitzt man 50 cm³ gesättigter Kaliumpropionatlösung mit 15 g Kaliumpersulfat und 7,5 g Kaliumcarbonat 3 Stunden lang am Rückflusskühler, so kann man beim Abdestillieren von 20 cm³ der gelbfärbten Lösung den entstandenen Äthylalkohol durch die Jodoformprobe gut nachweisen; ebenso lässt sich aus dem Destillat das m-Nitrobenzoat des Äthylalkohols gewinnen. Acetaldehyd ist nicht vorhanden.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Äthylalkohol diente die kolorimetrische Methode von *G. Argenson*⁴⁾; sie beruht auf der Oxydation des Alkohols in den erhaltenen Destillaten mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wobei der Acetaldehyd in den ersten 5 cm³ des Destillats durch Versetzen mit fuchsin-schweflicher Säure und Vergleich der Rotfärbung mit ganz verdünnter Permanganatlösung ermittelt wird. Tabelle 2 lässt die besten Bedingungen der Alkoholbildung erkennen.

Aus den vereinigten Destillaten aller Versuche (zur kolorimetrischen Bestimmung genügt jeweils ein kleiner Teil des Destillats) wurde das m-Nitrobenzoat dargestellt; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 46^o 5).

¹⁾ Anleitung zur organ. qualitativen Analyse, *J. Springer* 1923, S. 32.

²⁾ *Taverne*, R. 17, 97 (1898).

³⁾ Wir bestimmten Kohlenstoff und Wasserstoff, weil der Stickstoffgehalt nur wenig vom entsprechenden Wert der m-Nitrobenzoesäure abweicht.

⁴⁾ Bl. [4] 27. 1000 (1902).

⁵⁾ *Kovv. J.* 1847/48. 737. Smp. 47^o.

Tabelle 2

Versuch No.	K ₂ S ₂ O ₈ g	K ₂ CO ₃ g	C ₂ H ₅ CO ₂ K, ges. Lösg., cm ³	H ₂ O cm ³	C ₂ H ₅ · OH mg
3	7,5	3,7	12,5	12,5	126
4	7,5	4,7	12,5	12,5	144
5	7,5	5,7	12,5	12,5	72
6	7,5	4,7	6	19	180
7	7,5	4,7	3	22	720
10	10	6,2	6	19	792

Um die entwickelten Gase zu untersuchen, wurde das obere Ende des Kühlers mit einem kleinen Gasometer verbunden, das als Sperrflüssigkeit Kalilauge enthielt. Vor dem Erhitzen wurde die Luft aus der ganzen Apparatur mit Kohlendioxyd verdrängt, und am Schluss des Versuchs wurde der Rest der Gase durch Kohlendioxyd in das Gasometer getrieben.

Die Gase enthalten, ausser etwas Luft und Kohlendioxyd, ein wenig Kohlenoxyd, bis zu 20% Äthylen, und ein Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Untersuchung der letzteren hat weder bei den Propionaten, noch bei den Butyraten (Abschnitt 7), noch bei den Isovalerianaten (Abschnitt 8) zu einem abschliessenden Resultat geführt¹⁾; bei den Propionaten enthält das Gemisch, wenn eine niedrige Konzentration von Propionat vorliegt, viel Methan, dem sich bei höherer Konzentration mehr und mehr Homologe (Äthan oder ev. Butan) beimengen.

Vom Äthylen wurde in 4 Versuchen mit je 30 g Kaliumpersulfat, 18,8 g Kaliumcarbonat und 24 cm³ gesättigter Kaliumpropionatlösung, auf 100 cm³ verdünnt, so viel gesammelt, dass es in einer Lösung von Brom in Kaliumbromid als Äthylenbromid gefasst werden konnte. Sdp. 131^o.

0,1700 g Subst. gaben 0,3405 g AgBr

C₂H₄Br₂ Ber. Br 85,08 Gef. Br 85,24%

Tabelle 3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration an Propionat, der Menge des Alkohols (unter Einsetzen der betr. Zahlen aus Tabelle 2) und der Menge und Zusammensetzung der Gase.

Tabelle 3

Versuch No.	K ₂ S ₂ O ₈ g	K ₂ CO ₃ g	C ₂ H ₅ CO ₂ K, ges. Lösung cm ³	H ₂ O cm ³	Gasvol. cm ³	C ₂ H ₄ cm ³	ges. Kohlenwasserstoffe cm ³	C ₂ H ₅ OH mg
11	7,5	4,7	3	22	80	16	54,4	720
12	7,5	4,7	6	19	140	23,6	107,8	180
13	7,5	4,7	12	13	250	25,3	215,2	144
14	7,5	4,7	25	—	480	23,7	447,4	—

¹⁾ Die Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe steht vermutlich in keinem Zusammenhang zur Reaktion nach Hofer und Moest, um die es uns in erster Linie zu tun war.

Die Ausbeute an Alkohol ist am höchsten, wenn das Persulfat sich in grossem Überschuss zum Propionat befindet; wir nähern uns unter diesen Umständen am meisten der Alkoholsynthese von Hofer und Moest, die relative Menge von Äthylen im Vergleich zum Gesamtgasvolumen ist dann ebenfalls am höchsten.

7. Persulfat und Butyrat.

Die in ganz analoger Weise durchgeführten Oxydationen ergaben keinen Alkohol, sondern neben viel gesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Natur noch aufzuklären sein wird, als wichtigstes Produkt Propylen, das ja auch bei der Elektrolyse der Butyrate unter den verschiedensten Bedingungen entsteht¹⁾.

Tabelle 4

Versuch No.	K ₂ S ₂ O ₈ g	K ₂ CO ₃ g	C ₃ H ₇ CO ₂ K ges. Lösung cm ³	H ₂ O cm ³	Gasvol. cm ³	C ₃ H ₆ cm ³	ges. Kohlenwasserst. cm ³
1	7,5	4,7	6	19	85	20,9	60,7
2	7,5	4,7	12	13	175	34,3	135,2
3	10	6,2	12	13	230	59,1	161,6
4	7,5	4,7	25	—	340	34	294,7

Durch viermalige Wiederholung von Versuch 3 gelang es, so viel Gas zu sammeln, dass durch Absorption in Brom ein fassbares und analysierbares Tröpfchen Propylenbromid entstand. Sdp. 139^o.

0,1385 g Subst. gaben 0,2573 g AgBr
 C₃H₆Br₂ Ber. Br 79,17 Gef. Br 79,06%

8. Persulfat und Isovalerianat.

Auch bei der Oxydation von Kaliumisovalerianat mit Kaliumpersulfat wurde nicht der entsprechende Alkohol, sondern an seiner Stelle der ungesättigte Kohlenwasserstoff Isobutylen und ausserdem gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd erhalten; daneben liess sich beim Versuch, den Alkohol abzudestillieren, etwas Isobutylisovaleriansäure-ester fassen.

Tabelle 5

Versuch No.	K ₂ S ₂ O ₈ g	K ₂ CO ₃ g	C ₄ H ₉ CO ₂ K, ges. Lösg., cm ³	H ₂ O cm ³	Gasvol. cm ³	CO cm ³	C ₄ H ₈ cm ³	ges. Kohlenwasserst. cm ³
1	7,5	4,7	3	22	ca. 120	27,4	82,0	10,6
2	7,5	4,7	6	19	ca. 200	7,2	128,1	54,7
3	7,5	4,7	12	13	ca. 310	14,1	198,6	97,3
4	7,5	4,7	25	—	ca. 420	15,5	127,1	277,4

¹⁾ Auch in carbonatalkalischer Lösung, wie Hr. A. Bürgin in einer im Gang befindlichen Arbeit festgestellt hat.

Auch in diesem Fall kommen wir der *Hofer-Moest'schen* Alkoholsynthese bezw. der ihr entsprechenden Bildung des Isobutylens am nächsten, wenn das Persulfat sich im Überschuss befindet.

Aus drei grösseren Versuchen mit je 48 cm³ gesättigter Kaliumisovalerianatlösung und den übrigen Reagentien nach Versuch 3 (nur etwas weniger Kaliumcarbonat, 16,2 statt 18,8 g) wurde das Isobutylein als Dibromid gefasst; es ging zwischen 148 und 150° über¹).

0,2324 g Subst. gaben 0,4029 g AgBr
 $C_4H_8Br_2$ Ber. Br 74,03 Gef. Br. 73,94%

Beim Abdestillieren der Lösung ging der Ester als Öltröpfchen über; er siedete bei 165—168°. Das Isobutylisovalerianat siedet bei 168,7°²).

9. Zusammenfassung.

Weder p-Cyanhydrozimtsäure noch p-Cyanbenzoesäure eignen sich zur Elektrosynthese nach *Kolbe* oder zur elektrochemischen Alkoholbildung nach *Hofer* und *Moest*.

Von den zur Begünstigung der Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* angewandten anorganischen Salzen, Perchlorat, Carbonat und Sulfat, könnten die Perchlorate durch Ozonbildung wirken; doch ist Ozon selbst nicht imstande, aus Acetaten Methylalkohol zu bilden.

Die Carbonate wirken in erster Linie durch die alkalische Reaktion; ausserdem wäre die intermediäre Bildung von Percarbonat denkbar, und solches kann tatsächlich, wenigstens in geringem Umfang, Acetat zu Methylalkohol oxydieren.

Die Sulfate wirken möglicherweise infolge der Bildung von Persulfat, denn Kaliumpersulfat erzeugt aus Mischungen von Acetat und Carbonat Methylalkohol, aus Mischungen von Propionat und Carbonat Äthylalkohol und Äthylen, aus Mischungen von Butyrat und Carbonat Propylen; und aus Mischungen von Isovalerianat und Carbonat Isobutylein und Isobutylisovalerianat.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1929.

1) $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CBr-CH_2Br \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$, Sdp. 148—149°, *Linnemann*, A. **162**, 36 (1872).

2) *Beilstein*, Hdb., 4. Aufl., Bd. II, 312.

Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie minérale¹⁾ (26. VI. 29.)

Dans la séance du 20 juillet 1929 de la Commission sous la présidence de M. *Jorissen*, M. *Delépine* a remis à la Commission un rapport qui contient les décisions et discussions principales résultant des conférences antérieures.

Voir aussi le rapport (publié dans les Comptes rendus 1926 de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée), la traduction anglaise de ce rapport (publié dans le Chem. Weekblad **23**, 86 (1926)), les „Vorschläge der deutschen Nomenklaturkommission für anorganische Chemie“ (publié dans la Z. angew. Ch. **38**, 713 (1925) et le Chem. Weekblad **23**, 93 (1926)), les comptes rendus des séances de la Commission (Chem. Weekblad **23**, 96, 486 (1926) et **24**, 542 (1927)).

La Commission serait heureuse d'avoir les opinions des chimistes des différents pays sur le rapport de M. *Delépine* et sur quelques points restés en suspens, tel que les désignations des acides ayant perdu ou fixé de l'eau et les combinaisons complexes.

La Commission exprime aussi le désir que les chimistes qui étudient les éléments nouveaux veuillent exprimer leur opinion sur les noms doubles et les symboles doubles de ces éléments et sur ceux des éléments Beryllium-Glucinium et Columbium-Niobium.

On est prié d'envoyer les remarques au soussigné président de la Commission.

W. P. Jorissen,

Leiden (Hollande), Hooge Rijndijk 11.

RAPPORT DE M. MARCEL DELÉPINE.

Depuis son origine, la nomenclature des composés minéraux s'est incorporée nombre de modifications introduites peu à peu sous la pression des théories successives; il est naturel que l'ensemble n'ait pas été toujours des plus logiques. En 1884, dans son „Traité de Chimie générale“, *Schützenberger* en signalait les imperfections dans les termes suivants: „La nomenclature est un édifice construit par d'habiles mains; nous l'admirons et nous nous inclinons devant lui avec respect, mais comme on admire le Colisée ou les ruines de Thèbes, car c'est un vieil édifice vermoulu qui craque de tous les côtés et que l'on est obligé d'étayer à tous les coins.“

„Mais, dira-t-on, pourquoi les chimistes ne s'entendent-ils pas pour le démolir et en reconstruire un nouveau? A cela nous répondrons qu'un changement dans le langage pour une science aussi vaste, qui possède une bibliographie aussi étendue, est une chose grave et sérieuse. Oeuvre pareille ne peut être entreprise à la légère. Etablir une barrière entre tous les ouvrages et tous les mémoires écrits depuis cent ans et ceux qui seront publiés plus tard est une responsabilité bien lourde, et pour le tenter il faudrait être sûr de faire une œuvre durable.“

„Les idées sur la nature intime des combinaisons et la manière de les envisager ne sont pas encore assez définitivement assises, pour que le moment propice paraisse arrivé. Mieux vaut encore utiliser tant bien que mal un instrument ayant permis de faire de si grandes choses que d'en construire un autre plus éphémère peut-être. On doit espérer cependant que les temps ne sont plus très éloignés où les chimistes pourront, en partant de principes bien établis et universellement adoptés, sinon bouleverser, du moins compléter et modifier d'une façon rationnelle et méthodique l'œuvre grandiose de *Lavoisier*, de *Guy-*

¹⁾ Le Secrétariat général de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée nous prie de porter les rapports des Commissions de Réforme de la nomenclature de Chimie minérale et de Chimie organique à la connaissance de nos lecteurs. Les textes suivants ont été mis à notre disposition par les soins de M. le prof. *W. P. Jorissen*. *La Réd.*

ton de Morveau, de Berthelot et de Fourcroy, c'est-à-dire l'ancienne nomenclature chimique qui a servi de type aux nomenclatures adoptées dans tous les pays."

Depuis que *Schützenberger* écrivait ces lignes, deux points importants ont été acquis: l'adoption universelle des poids atomiques d'où résulte l'identité des formules brutes des combinaisons; la connaissance aussi parfaite qu'on peut le désirer de la grandeur de ces poids atomiques et par suite des divers degrés de valence des éléments. Le tableau des nombres atomiques ne nous paraît guère devoir changer.

On a donc acquis ces principes bien établis et universellement adoptés, réclamés par *Schützenberger*, et il est devenu légitime d'entreprendre, sinon une réforme, du moins la suppression de tous les usages vicieux qui s'étaient introduits dans la nomenclature. Ce sont les efforts accomplis dans ce sens que je vais exposer.

En 1900, lors des Congrès qui se tinrent à Paris, à l'occasion de l'Exposition universelle, une réforme de la nomenclature chimique, tant minérale qu'organique fut commencée, mais elle n'eut aucune consécration. Lorsque l'Association internationale des Sociétés chimiques fut constituée, la question, avec une multitude d'autres, revint au jour.

On ébaucha une organisation en vue de ces réformes au Congrès tenu à Berlin le 11 avril 1912, puis on fit quelques propositions au Congrès de Bruxelles en 1913. La guerre ayant empêché la continuation de l'Association internationale, dans sa forme initiale, une Union internationale de la Chimie pure et appliquée fut reconstituée entre les Alliés et rétablit des Congrès annuels qui se tinrent successivement à Bruxelles (1921), Lyon (1922), Cambridge (1923), Copenhague (1924), Bucarest (1925), Washington (1926) et Varsovie (1927).

Ayant eu l'honneur de rédiger un certain nombre de rapports en vue de la réforme de la nomenclature de chimie minérale, soit au nom de mes collègues du Comité français: *Auger, Bourion, Delépine, Guichard, Job, Lebeau, Matignon et Urbain*, soit au nom du Comité de travail international, je pense qu'il est bon, dès maintenant, de faire connaître les décisions définitives issues de nos réunions.

En les proclamant, je me permets de demander à nos compatriotes de les respecter. L'échec des tentatives de réformes proposées jusqu'à ce jour tient essentiellement à la négligence que l'on met à les observer et, sous ce rapport, les Français sont certainement les plus inconséquents.

Voici des exemples entre des myriades d'autres. On trouve couramment dans les mémoires français:

Bicarbonate de soude, sulfate de soude, etc., à côté de:

Sulfate de cuivre, biiodure de mercure.

Dans un cas, c'est le métal même qui sert à désigner le sel; dans l'autre, c'est la base soude. Nous continuons à employer ces expressions vicieuses, d'ailleurs déjà condamnées en 1900 et sommes vraisemblablement les seuls à commettre cette faute; on ne la trouve pas chez les auteurs étrangers. Noter encore que bicarbonate de soude désigne un sel acide, tandis que bi-iodure désigne un sel dans lequel on veut faire sentir qu'il y a deux atomes d'iode pour un de mercure, ce qui est une notion toute différente de la première. On trouvera d'ailleurs non moins couramment le sulfate de cuivre écrit SO_4Cu et le biiodure HgI_2 ; dans un cas, le métal est à la fin de la formule; dans l'autre, il est en tête. Ces inconséquences choquent même les moins prévenus des débutants en chimie. Ils se demandent pourquoi il faudra s'appliquer à retenir toutes ces irrégularités, dont la cause leur échappe et qu'ils croient fondées, puisqu'on les leur enseigne le plus ordinairement et qu'ils les trouvent couramment dans les publications chimiques françaises.

Nous nous sommes efforcés de faire disparaître quelques-unes des déficiences de la nomenclature, en considérant que, dans la mesure du possible, chaque pays devait l'adapter au génie de sa langue, ce qui, naturellement, est incompatible avec l'uniformisation absolue des termes.

Les discussions ont fait l'objet de rapports imprimés adressés à la plupart des personnes pouvant s'intéresser à la question. En particulier, j'ai réuni toutes les propositions

antérieures dans un rapport qui fut examiné les 6 et 7 octobre 1925 par une commission¹⁾ composée de MM. *Jorissen*, président, (Pays-Bas), *Greenaway* (Angleterre), *Patterson* (Etats-Unis), *Fichter* (Suisse), *Delépine* (France), et qui, tant à Washington (1926) qu'à Varsovie (1927), a été adopté dans ses grandes lignes. M. *Parravano* (Italie) avait donné son adhésion à ces réformes. Ce sont précisément les décisions devenues définitives qui vont être développées, en ce qui nous concerne surtout.

I. *Classement pour les tables ou index des périodiques.*

A. Le classement des combinaisons minérales au moyen de formules, pour le cas où il serait utilisé, sera basé sur l'ordre alphabétique des moyennes, puis du nombre croissant de chacun des éléments.

Cette méthode a déjà été utilisée par les „Chemical Abstracts“ dans leur „Formula Index“. Exemples:

AgF	Ag ₂ O ₄ S	AuBr ₃
AgI	Ag ₂ S	AuCl ₃
AgNO ₃	Ag ₃ S ₃ Sb	BI ₃
AgN ₃	Ag ₃ Sb	BaCl ₂
Ag ₂ CrO ₄	Ag ₄ C ₈ N ₈ W	BrHO ₃
Ag ₂ MoO ₄	AlCl ₃	Br ₂ Ca

Tous les Ag passent avant les Ag₂; ceux-ci avant les Ag₃, etc. En outre, la petite lettre de certains symboles sert au classement secondaire: ainsi Ag₃S₃Sb passe avant Ag₃Sb, parce que S passe avant Sb; AlCl₃ passe avant AuBr₃ parce que Al passe avant Au; BI₃ passe avant BaCl₂ parce que B passe avant Ba, etc.

Les symboles P, F, B, I sont privés de la petite lettre qu'on leur a longtemps attribuée. N et W remplacent Az et Tu. (Ceci fut déjà décidé en 1900; néanmoins, il y a encore des professeurs qui écrivent Az au lieu de N).

(Il y a quelques éléments pour lesquels il existe au moins deux symboles. Ce sont:

Ar-A Xe-X Em-Rn I-J Cp-Lu Tu-Tm Ct-Hf Gl-Be Cb-Nb

La commission de nomenclature en a renvoyé l'unification à un comité de symboles composé de MM. *Greenaway*, *Crane*, *Urbain*, *Fichter*, *Jorissen*, *Parravano*).

Le répertoire par ordre alphabétique possède le caractère de l'universalité.

B. Par contre, le répertoire en langue ordinaire ne peut guère se faire que dans la langue propre à chaque pays. Il a été convenu que pour les sels, on mettrait en première place le nom du métal ou du groupement positif, les parties négatives servant au classement secondaire. Exemples:

Argent	Iodure	Copper	Chloride
—	Sulfate	—	Nitrate
—	Tartrate	—	Sulfate
Cuivre	Chlorure	Silver	Iodide
—	Tartrate	—	Propionate
—	Xanthate	—	Sulfate

A cet égard, la typographie des tables des „Chemical Abstracts“ doit être citée comme type de disposition particulièrement claire.

II. *Désignation de la valence des éléments.*

On sait que pour les métaux, on utilise parfois les terminaisons *eux* ou *ique*, ou bien encore des termes tels que *proto*, *sesqui*, *bi*, *deuto*, etc. dont l'ambiguïté est fréquente. En tous cas, si la terminaison *ique* désigne le plus souvent une forme importante de la série considérée, elle ne renseigne en rien sur le degré de valence. Exemples:

¹⁾ Il avait été décidé antérieurement que cette commission serait très restreinte et s'inspirerait des observations qui lui parviendraient de tous les pays.

Chlorure potassique	ClK	Valence 1
— mercurique	Cl ₂ Hg	— 2
— ferrique	Cl ₃ Fe	— 3
— stannique	Cl ₄ Sn	— 4
Acide permanganique	MnO ₄ H	— 7, etc.

Après avoir parlé d'abord de régler les terminaisons *eux* ou *ique* spéciales à chaque métal, avec, au besoin, des préfixes comme *hypo* ou *hyper*, la commission a pensé que le plus simple serait de désigner le degré de valence par sa grandeur même qu'on énoncerait comme un chiffre ou par l'adjectif „valent“ précédé d'un préfixe de nombre.

Le degré de valence des métaux qui n'en ont pour ainsi dire qu'un n'aurait pas besoin d'être exprimé; il serait sousentendu que c'est de celui-là qu'on parlerait, s'il n'est pas mentionné: c'est le cas de K, Rb, Cs, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Gl, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, Ag, Rh, Th, etc. Exemples:

Chlorure de lithium	ClLi
— de baryum	Cl ₂ Ba
— d'aluminium	Cl ₃ Al
— de thorium	Cl ₄ Th
— de fer-II ou chlorure de fer bivalent	Cl ₂ Fe
— d'étain-IV ou chlorure d'étain quadrivalent	Cl ₄ Sn
Sulfure d'antimoine-III	S ₃ Sb ₂
Oxyde de fer-III	O ₃ Fe ₂
Oxyde de plomb-IV	O ₂ Pb

Il n'est certainement pas beaucoup plus long de dire:

- Chlorure de fer deux, que chlorure ferreux
- Chlorure d'étain quatre, que chlorure stannique.

Pour l'enseignement, on parlerait des sels de fer-II, des sels de fer-III, ou du fer bivalent, du fer trivalent, au lieu des sels de protoxyde, de peroxyde ou de sesquioxyde de fer. De cette façon, les analogies se dérouleraient normalement, spontanément pour ainsi dire; le fer-III, l'aluminium, le manganèse-III, le rhodium, l'iridium-III, seraient comparés comme issus d'éléments trivalents et non de sels de sesquioxyde de fer, ou de sels ferriques, ou de sels manganiques (ce qui prête à confusion avec les manganates), ou de sels rhodoux (souvent rhodiques), ou de sels d'aluminium, etc.

Ces propositions se traduisent non moins aisément dans les langues étrangères.

A côté de ces noms de valence, on peut aussi prendre en considération des noms qui pourraient être appelés des *noms de formules* comme pentachlorure de phosphore Cl₅P, comme trisulfure d'antimoine S₃Sb₂ (ou pour les langues non-latines: diantimontrisulfid Sb₂S₃).

Pour les index, on pourrait même classer sous la forme: antimoine-2-sulfure-3, phosphore-chlorure-5.

III. *Ecriture des formules.*

Il y a quelques années encore, bien des ouvrages classiques, comme par exemple, le „Traité élémentaire de Chimie“, de *Troost*, recommandaient de représenter les composés binaires en réunissant, l'un à côté de l'autre, les symboles de leurs éléments en les écrivant dans l'ordre inverse de celui qui a été adopté dans la nomenclature parlée. Exemples:

- Le chlorure de potassium est représenté par: KCl.
- Le sulfure de plomb est représenté par: PbS.

Par contre, les sels peuvent être regardés comme résultant de la substitution d'un métal à l'hydrogène dans un acide; si l'acide azotique est représenté par NO₃H, l'azotate de potassium s'écrira NO₃K¹⁾.

¹⁾ Cf. „Traité élémentaire de Chimie“ par *Troost et Péchard*, 20^e éd. 1925, p. 46.

Il est curieux de rappeler que cette distinction souvent observée en France et souvent aussi en Allemagne, conduit à écrire de deux façons différentes dans une même réaction:



Cette anomalie, qui choque le sens non encore déformé des jeunes élèves, remonte vraisemblablement à *Berzélius*. Celui-ci considérait, pour ainsi dire à part, les halides et les sulfures, les vrais sels étant ceux des acides oxygénés. Il disait: Schwefelsaures Natriumsalz et écrivait: SO_3, NaO ; mais comme il disait Kaliumchlorid, il écrivait KCl , conformant dans les deux cas l'écriture de la formule à l'énoncé verbal. De l'auteur des symboles, les formules sont passées, telles quelles, dans les autres pays sans s'adapter à leur langage particulier.

Les Latins ont décidé de se conformer à leurs langues et d'écrire les combinaisons salines en commençant toujours, qu'elles soient binaires ou plus compliquées, par l'élément ou le groupement électronégatif, que l'on fait suivre de l'élément ou groupement électropositif, parce que cet ordre est conforme à celui dans lequel ils les énoncent:

Sulfate de potassium	SO_4K
Chlorure de potassium	ClK
Sulfure de plomb	SPb

Les Anglo-Saxons, Allemands, etc., se conformeront de même à leur langue en écrivant en sens inverse:

Zinc sulphate	ZnSO_4
Copper chloride	CuCl_2
Lead sulphide	PbS

Ils s'y conforment d'ailleurs depuis longtemps.

Dans le cas de combinaisons de métalloïdes, on a fixé l'ordre de négativité croissante suivant:

Si, C, Sb, As, P, N, Te, Se, S, I, Br, Cl, F, O

Pour être logique avec leur système, les Latins adapteraient également les formules des acides halogénés, des hydroxydes et des oxydes au langage parlé:

Acide chlor-hydrique	ClH ;	Ac. tellur-hydrique.	TeH_2
Hydroxyde de sodium	$\text{HO} \cdot \text{Na}$;	Oxyde de plomb	OPb
Oxyde de manganèse-IV ou bioxyde de manganèse			O_2Mn

Ces propositions, qui apportent plus de logique et de clarté, n'excluent pas les expressions de proportions, surtout dans les langues étrangères qui s'y prêtent mieux que le français. On peut parfaitement dire: Dichloroheptoxyde pour Chlor-VII-oxyde Cl_2O_7 ; Diantimon-dreisulfid pour Antimon-III-sulfid Sb_2S_3 .

Pour les alliages ou combinaisons de métaux entre eux, le plus simple est d'exprimer les proportions des atomes de chaque constituant lorsqu'elles sont connues, en écrivant ceux-ci dans l'ordre alphabétique, comme pour les tables.

Dans le discours, le mieux est d'énoncer les formules symboliques ainsi établies. Cette mesure peut d'ailleurs être préconisée toutes les fois qu'il y a ambiguïté dans la désignation d'une substance.

IV. Noms des acides oxygénés dérivés des métalloïdes (ou de certains métaux).

A Cambridge, il fut dressé par la France, le Danemark, et les Etats-Unis, des listes de noms pour les acides oxygénés. Voici le tableau qui nous intéresse:

* ClOH	Ac. hypochloreux	$\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$	Ac. pentathionique
* BrOH	— hypobromeux	* NOH	— hypozoteux
* IOH	— hypoiodeux	* NO_2H	— azoteux
* ClO_2H	— chloreux	* NO_3H	— azotique
* BrO_2H	— bromeux	* PO_2H_3	— hypophosphoreux
* IO_2H	— iodeux	* PO_3H_3	— phosphoreux

*ClO ₃ H	— chlorique	*AsO ₃ H ₃	— arsénieux
*BrO ₃ H	— bromique	*P ₂ O ₆ H ₄	— hypophosphorique
*IO ₃ H	— iodique	*PO ₄ H ₃	— phosphorique
*ClO ₄ H	— perchlorique	*AsO ₄ H ₃	— arsénique
*BrO ₄ H	— perbromique	PO ₃ H	— métaphosphorique
*IO ₄ H	— periodique	P ₂ O ₇ H ₄	— pyrophosphorique
*SO ₃ H ₂	— sulfureux	AsO ₃ H	— métarsénique
*SeO ₃ H ₂	— sélénieux	*BO ₃ H ₃	— borique
*TeO ₃ H ₂	— tellureux	*CO ₃ H ₂	— carbonique
*SO ₄ H ₂	— sulfurique	*SiO ₃ H ₂	— silicique
*SeO ₄ H ₂	— sélénique	SiO ₄ H ₄	— orthosilicique
*TeO ₄ H ₂	— tellurique	*TiO ₃ H ₂	— titanique
SO ₃ H ₂	— ?	*CrO ₄ H ₂	— chromique
S ₂ O ₃ H ₂	— thiosulfurique	*MnO ₄ H	— permanganique
S ₂ O ₈ H ₂	— persulfurique	*MnO ₄ H ₂	— manganique
S ₂ O ₆ H ₂	— dithionique	*MoO ₄ H ₂	— molybdique
S ₃ O ₆ H ₂	— trithionique	*WO ₄ H ₂	— tungstique
S ₄ O ₆ H ₂	— tétrathionique	*OsO ₄ H ₂	— osmique

On doit considérer comme fondamentaux et nommés définitivement tous les acides marqués d'un astérisque.

Des propositions ont été faites par M. Delépine pour désigner ceux qui en dérivent et pour lesquels on emploie souvent des préfixes, tels que *méta*, *pyro*, *ortho* dans des sens que la discussion démontre comme dépourvus d'homogénéité. Il n'a pas été pris de décision définitive à ce sujet.

On trouvera plus loin ce qui concerne certains acides polysulfurés.

Anhydrides. — Les noms d'anhydrides doivent être réservés aux oxydes qui, avec l'eau, forment des acides (réels ou virtuels):

Anhydride sulfureux	SO ₂
— sulfurique	SO ₃
— silicique	SiO ₂
— phosphorique	P ₂ O ₅ , etc.

Les composés sulfurés correspondants sont les sulfanhydrides. Exemple: Sulfanhydride phosphorique S₅P₂; sulfanhydride phosphoreux S₃P₂.

Mais dans l'un et l'autre cas on peut se servir des dénominations par les proportions ou les valences des constituants: Oxyde de phosphore V ou pentoxyde de phosphore; sulfure de phosphore III ou trisulfure de phosphore. — Dans les langues étrangères on n'hésite même pas à dire: Diphosphor-pentoxyd, Diphosphor-trisulfid, de sorte que toute ambiguïté est levée.

V. Noms des sels.

Les acides étant nommés comme plus haut, l'accord a été général pour conserver la terminaison *ate* ou *ite* pour les sels des acides oxygénés dont la terminaison est *ique* ou *eux*, avec adaptation orthographique dans les autres langues.

Les sels des hydracides sont en *ure* (*ur* ou *id*, dans d'autres langues).

Bien entendu, c'est le métal qui sert à désigner le sel et non la base métallique. Les expressions, telles que sulfate de chaux, oxalate de potasse, etc., doivent être définitivement prohibées.

Sels acides. — Des difficultés de toutes sortes se présentent lorsqu'on veut désigner les sels acides. On a souvent employé en français le préfixe *bi* qui a déjà été critiqué plus haut. On exprimera qu'un sel est acide en ajoutant le mot *acide*, *diacide*, *triacide*, etc., après le terme générique du sel (en anglais, *hydro*, *hydrogen*), suivant que dans la formule de l'acide, il reste un, deux ou trois, etc., hydrogènes non remplacés par des métaux; ce

nombre est calculé sur la formule de l'acide et non sur la formule totale du sel, sinon des sels de même acidité résiduelle auraient des noms variables avec la valence du métal qui sature l'acide. Exemples:

SO_4HK	Sulfate acide de potassium; hydrogen-potassium sulphate HKSO_4 en anglais.
SO_3HK	Sulfite acide de potassium.
$(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$	Phosphate de calcium.
PO_4HCa	— acide de calcium.
PO_4HNa	— acide de sodium.
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$	— diacide de sodium.
$(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$	— diacide de calcium.
$(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$	— diacide d'aluminium.

Sels suracides. — Il existe des sels tels que F_2HK , $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_3\text{H}_2\text{K}$, $(\text{SO}_4)_2\text{H}_3\text{K}$, etc.; le plus simple est de les appeler: fluorure de potassium fluorhydrique, acétate de potassium diacétique, sulfate acide de potassium sulfurique, ce qui rappelle leur composition: FK , $\text{FH} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K}$, $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} - \text{SO}_4\text{HK}$, SO_4H_2 ; et il vaut encore mieux dans ce cas les désigner sous le nom de fluorure, acétate, sulfates *suracides* en énonçant les formules chimiques, dans le discours ou l'écriture.

VI. Mots acide et basique.

Dans notre langue, c'est assez l'usage de dire qu'un tel acide est mono-, bi-, tribasique et inversement, que telle base est mono-, bi-, triacide. Cette façon de parler étonne toujours par son manque de logique.

Il a été décidé que les expressions *monoacide*, *biacide*, *triacide*, etc., seront réservées aux acides et les expressions *monobasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc., aux bases, soit comme adjectifs, soit comme substantifs. On dira, par exemple, que l'acide chlorhydrique est monoacide; l'acide sulfurique, biacide; l'acide phosphorique, triacide; l'acide ferrocyanhydrique, tétracide, etc., — et que, respectivement, ce sont des *monoacides*, *biacides*, *triacides*, etc. De même, on dira que la potasse, la baryte, l'hydroxyde de fer III, sont respectivement mono-, bi- et tribasiques. Les expressions substantives *monobase*, *bibase*, *tribase*, etc., n'existent pas, mais il n'y aurait évidemment aucun inconvénient à les créer; on a bien dit *monoplan*, *biplan*, *triplan*, lorsque ces expressions ont été reconnues utiles.

VII. L'eau dans les combinaisons.

Nous disons hydrate de potasse, hydrate de baryte, hydrate de fer, de nickel, hydrate d'un sel. Dans les deux premiers cas, il n'y a pas homogénéité d'appellation avec les deux suivants, le génitif est une base dans les deux premiers cas, un métal dans les deux suivants. Enfin, l'hydrate d'un sel n'est nullement assimilable aux précédents.

Il a été décidé que l'expression *hydroxyde* devra être adoptée pour les combinaisons métalliques, telles que HOK , $(\text{HO})_2\text{Ba}$, $(\text{HO})_3\text{Al}$, etc., qui sont respectivement les hydroxydes de potassium, de baryum et d'aluminium, etc. Le terme d'*hydrate* est réservé aux combinaisons telles que $\text{Cl}_2 + n \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{M}_2 + n \text{H}_2\text{O}$, dans lesquelles il n'y a aucune raison d'inclure l'eau plus intimement. Les deux expressions peuvent même se juxtaposer: $(\text{OH})_2\text{Sr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est l'octohydraté de l'hydroxyde de strontium: $(\text{OH})_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est le monohydrate de l'hydroxyde de baryum.

VIII. Combinaisons complexes.

La commission a approuvé le projet de donner un ordre aux radicaux ou molécules dans les ions complexes. Elle a été également d'accord pour proposer que les chiffres romains désignent les valences de l'atome central [au lieu des terminaisons o (eux), i (ique)]. Toutefois, elle a déclaré subordonner ses décisions définitives aux observations qui pourront se produire.

Voici, en tous cas, ce qui résulte des propositions françaises (rapport initial de M. Bourion).

On peut distinguer quatre catégories de complexes: 1^o complexes à ion négatif complexe et ion positif simple; 2^o complexes à ion négatif simple et ion négatif complexe; 3^o complexes à ions négatif et positif complexes; 4^o complexes non électrolytes.

En français, l'ion négatif s'énonce le premier dans les trois premières catégories, l'ion positif le dernier, chacun avec des préfixes de nombre, s'il entre plusieurs fois dans la molécule. Pour l'écriture on sépare par des traits (d'union) les différents groupements appartenant à un même radical complexe. Pour les formules, on écrit les constituants du complexe après le symbole du métal central, soit de haut en bas, soit de gauche à droite. Les ions complexes nécessitent souvent d'être placés entre crochets.

1^o *Ion complexe négatif*. On énonce le métal central (avec sa valence, si c'est utile), puis les molécules entières qu'on termine par la lettre o (ammonio, aquo, pyridino), en les rangeant par ordre de masse croissante, puis les radicaux négatifs classés dans le même ordre, ceux-ci étant terminés par la lettre o (nitro, chloro, etc.) sauf le dernier auquel on donne la désinence d'un sel (chlorure, nitrate, sulfite, oxalate); puis on énonce l'ion positif, soit en *ique*, soit avec le génitif *de*.

[Cr(NH₃)₂(NO₂)₄]K . . . Chrome-III-diammonio-tétranitrite potassique (ou de potassium).

$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \end{array} \right] \text{Na}$ Chrome-III-ammonio-aquo-trichloro-nitrite de sodium.

[Ir(H₂O)(OH)(C₂O₄)₂]HK Iridium-III-aquo-hydroxo-dioxalate acide de potassium (ou monopotassique monoacide).

IrCl₆K₂ Iridium-IV-hexachlorure dipotassique.

2^o *Ion complexe positif*. On énonce les ions négatifs simples, puis le métal du complexe; ensuite, les radicaux négatifs par ordre de masse croissante et enfin, les molécules entières dans le même ordre avec la terminaison *o*, pour les intercalaires, et la terminaison *ique* pour la dernière.

Le rapport français avait proposé, non sans une certaine hésitation, la terminaison *aque* pour le cas où la molécule à énoncer en dernier lieu serait l'eau. Ce terme, d'une euphonie douteuse, serait mieux remplacé par *hydrique*, tout en restant aquo, s'il est intercalaire:

Cl₂[CrCl(NH₃)₅] Dichlorure chrome-III-chloro-pentammonique.

Cl₂ $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \end{array} \right]$ Dichlorure chrome-III-chloro-tétrammonio-hydrique.

Cl[CrCl₂(H₂O)₄] Chlorure chrome-III-dichloro-tétrahydrique.

Cl[IrCl₂(H₂O)(C₅H₅N)₃] . Chlorure iridium-III-dichloro-aquotripyridique.

M. *del Campo* avait proposé d'énoncer le nom du métal en dernier, tout en maintenant le même ordre pour les autres constituants.

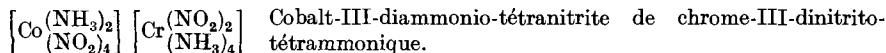
En employant en français la forme avec *de*, on arrive à des expressions très claires; dans ce cas, *aquo* peut toujours être employé.

Les 4 corps précédents seraient:

- Dichlorure de chloro-pentamine-chrome-III.
- de chloro-tétrammonio-aquo-chrome-III.
- Chlorure de dichloro-tétraquo-chrome-III.
- de dichloro-aquo-triptyridino-iridium-III.

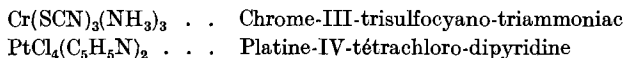
Quel que soit le sort réservé définitivement à ces propositions, on reconnaîtra sans peine qu'elles sont toutes également claires.

3° Dans le cas de combinaisons doublement complexes, on conjugue les appellations des deux ions:



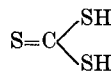
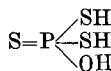
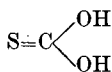
(Avec la proposition *del Campo*: cobalt-III-diammonio-tétranitrite de dinitrito-tétrammino-chrome III).

4° Pour les non-électrolytes, on les écrit et on les énonce dans l'ordre suivant: métal, radicaux négatifs rangés dans l'ordre croissant de masse, molécules entières, en donnant à la dernière la terminaison d'un nom:



IX. Composés sulfurés minéraux.

a) Pour quelques composés acides (et éventuellement leurs éthers) dans lesquels on suppose que l'oxygène est remplacé par du soufre, on a décidé que si le soufre est doublement lié, il sera énoncé *thione*; s'il est simplement lié, il sera énoncé *thiol*; toutefois, si tous les atomes d'oxygène sont substitués par du soufre, on emploiera uniquement le préfixe *thiol*; dans ce dernier cas, il ne saurait en effet y avoir ambiguïté sur la place des substitutions. Exemples:



Ac. thione-carbonique. Ac. thiono-dithiol-phosphorique. Ac. trithiol-carbonique.

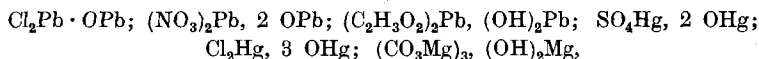
b) Dans la série thionique, la commission a proposé le maintien des mots: di-, tri-, tétra-, pentathionique.

c) La commission a proposé l'emploi définitif des mots *thiosulfurique*, *thiosulfate*, à la place des mots *hyposulfureux*, *hyposulfite* relatifs à $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ et $\text{S}_2\text{O}_3\text{M}_2$. De cette façon le mot hyposulfite reste disponible; on sait qu'il est déjà couramment employé en Amérique pour hydrosulfite, mais cette modification a été laissée en suspens. On la réglera en même temps que celle des sulfoxylates.

Les sulhydrates $\text{SH} \cdot \text{M}$ devront être appelés sulfures acides.

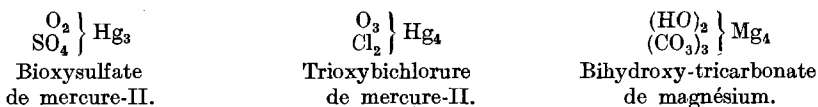
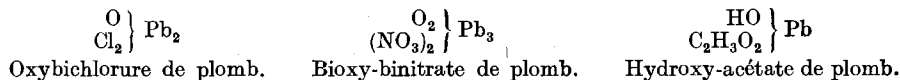
X. Sels basiques et sels à acides complexes.

a) Il existe des combinaisons dites *basiques* de types variés, telles que:



etc., englobées sous des noms variables: oxychlorures; nitrates, acétates, sulfates basiques, carbonates basiques.

La commission n'a pas vu d'inconvénient à des appellations et à des notations telles que les suivantes qui ont été proposées:



On peut naturellement écrire $(\text{O}_3 \cdot \text{Cl}_2)\text{Hg}_4$; $[(\text{HO})_2(\text{CO}_3)_3]\text{Mg}_4$, etc.

Toutefois, dans sa réunion de Copenhague, la commission a pensé que le mieux était, pour le moment, de se contenter des termes généraux, tels que sulfate, nitrate, chlorure, acétate, carbonate basiques, *accompagnés* de leurs formules.

Il suffira de citer un nitrate basique des plus simples, le nitrate basique de bismuth, pour montrer la complexité du problème. Ce corps de composition $N_2O_5 \cdot O_3Bi_2$ peut s'écrire $NO_3 \cdot BiO$ ou $NO_4 \cdot Bi$; dans le premier cas, c'est un nitrate basique (oxynitrate) de l'acide azotique ordinaire; dans le second, il correspond au phosphate normal PO_4Bi et devient un sel normal d'un acide aquo ou orthoazotique NO_4H_3 virtuel.

b) La question des acides complexes, tels que les acides silicomolybdiques, phosphotungstiques, etc., a paru devoir être subordonnée à de nouvelles propositions.

M. Delépine.

Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique.

(26. VI. 29.)

La Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique, ayant émis, dans ses séances du 18—24 juillet 1928, à La Haye, le vœu que le rapport de son Comité de Travail soit publié dans tous les périodiques chimiques, M. *Holleman*, président du dit Comité, le présente ci-dessous, en y ajoutant les amendements faits par la Commission.

Ceux qui veulent faire des remarques sont priés de les adresser au prof. *A. F. Holleman*, Parkweg 7, Bloemendaal (Pays-Bas).

Introduction.

Dans la nomenclature de la Chimie organique a régné, jusqu'ici, un certain état d'anarchie. Chacun de ceux qui ont découvert de nouvelles substances leur a donné des noms arbitraires, s'appuyant, il est vrai, autant que possible, sur l'usage. Si, parmi ces noms, il y en eut de logiques et de commodes, d'autres furent moins heureux ou, ce qui est plus grave, se trouvèrent en contradiction les uns avec les autres. Devant cet état de choses, qui menaçait d'exercer une influence fâcheuse sur le développement de la Chimie, la réforme et l'unification de la nomenclature des composés organiques s'imposaient.

C'est pour cette raison qu'en 1892 déjà se réunirent à Genève trente-quatre des chimistes les plus autorisés de neuf pays d'Europe, sous la présidence de M. *Friedel*. Le résultat de leurs efforts est connu depuis sous le nom de „Nomenclature de Genève“.

Ses principes généraux sont:

1. Les nombres grecs ou latins sont employés pour indiquer le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne et servent comme base des noms.

2. Chaque classe de composés organiques est désignée par l'addition à ces nombres d'un suffixe, d'un préfixe, ou de tous les deux.

La réunion de Genève a formulé ses propositions dans 62 règles et avait l'intention de compléter son travail, ce qui cependant n'eut jamais lieu.

Bien que ces règles n'aient pas généralement été adoptées, leur influence a été très grande, spécialement pour les noms de composés nouveaux. Les noms des corps, dans la quatrième édition du *Beilstein* (entre autres), sont donnés en accord avec elles, ce qui démontre qu'elles sont applicables dans des cas compliqués. On peut même constater une tendance à les appliquer de plus en plus. Les noms méthanol, méthanal, éthanol, par exemple, sont beaucoup plus usités actuellement qu'il y a quelques années.

Cependant, une révision de ces règles devenait de plus en plus urgente, parce que plusieurs sont maintenant surannées et que d'autres ne sont jamais appliquées; d'autre part, le système était incomplet dès son origine et l'est *a fortiori* maintenant.

Aussi la section de Chimie organique de „l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée“ a-t-elle voté la création d'un Comité de travail pour la Réforme de la Nomenclature de Chimie organique et, sur la proposition de Sir *William Pope*, a décidé que ce Comité se composerait de membres de la rédaction des principaux journaux chimiques. Ainsi furent nommés comme membres:

1^o Pour le „Journal of the Chemical Society of London“: M. *Greenaway*, assisté de M. *Gibson*.

- 2° Pour le „Journal of the American Chemical Society“: M. *Patterson*.
3° Pour le „Bulletin de la Société Chimique de France“: M. *Marquis*.
4° Pour la „Gazetta Chimica Italiana“: M. *Paternò*.
5° Pour les „Helvetica chimica Acta“: M. *Pictet*.
6° Pour le „Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas“: M. *Holleman*.

MM. *Greenaway* et *Gibson* se retirèrent et furent remplacés par M. *Barger*.

M. *Paternò* fut bientôt remplacé par M. *Peratoner*: mais une maladie empêcha celui-ci de prendre part aux séances. Après sa mort, la Société Chimique Italienne nomma M. *Mario Betti*, mais cette nomination n'eut lieu qu'après la fin des séances, de sorte que l'Italie n'était pas représentée dans le Comité de travail. M. *Holleman* fut nommé Président; M. *Marquis*, Secrétaire.

RÈGLES.

Index: I. Généralités. — II. Hydrocarbures: 1° Hydrocarbures saturés; 2° Hydrocarbures non saturés; 3° Hydrocarbures cycliques. — III. Composés hétérocycliques fondamentaux. — IV. Fonctions simples. — V. Fonctions complexes. — VI. Radicaux. — VII. Numérotage.

I. Généralités.

1° On apportera le moins de changements possible à la terminologie universellement adoptée.

2° On décide de ne s'occuper, pour le moment, que de la nomenclature des composés de constitution connue, et de remettre à plus tard la question des corps de constitution imparfaitement connue.

3° La forme précise des mots, des terminaisons, etc., qui seront prescrits dans les règles, devra être adaptée au génie de chaque langue par les sous-comités.

II. Hydrocarbures.

4° La désinence *ane* est adoptée pour les hydrocarbures saturés. Les hydrocarbures à chaîne ouverte porteront le nom générique d'*alcanes*.

5° Les noms actuels des quatre premiers hydrocarbures normaux saturés (méthane, éthane, propane, butane) sont conservés. On emploiera les noms tirés des nombres grecs ou latins pour ceux qui ont plus de quatre atomes de carbone.

6° Les hydrocarbures à chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des hydrocarbures normaux; on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on puisse établir dans la formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales. En cas d'ambiguïté, ou si cela donne un nom plus simple, on prendra comme chaîne fondamentale celle qui comportera le maximum de substitutions dans cette chaîne.

7° Dans le cas de deux chaînes latérales attachées au même atome de carbone, l'ordre dans lequel ces chaînes seront énoncées correspondra à leur ordre de complication. La chaîne qui a le plus grand nombre d'atomes secondaires et tertiaires sera considérée comme la plus compliquée. L'ordre alphabétique pourra aussi être suivi dans ce cas.

8° Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison *ane* de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison *ène*; s'il y a deux doubles liaisons, on terminera en *diène*, etc. Ces hydrocarbures porteront le nom générique d'*alcènes*.

9° Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront en *yne*, *diyne*, etc. Ils porteront le nom générique d'*alcynes*.

10° S'il y a simultanément des doubles et des triples liaisons dans la chaîne fondamentale, on emploiera les désinences *ényne*, *diényne*, etc. Le nom générique de ces hydrocarbures sera *alcénynes*.

11° Les hydrocarbures monocycliques saturés prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants à chaîne ouverte, précédés du préfixe *cyclo*. Ils porteront le nom générique de *cyclanes*.

Les hydrocarbures polycycliques saturés seront dénommés en changeant en *ane* la désinence de l'hydrocarbure fondamental non saturé correspondant. Exemple: Naphtalane, etc.

12° Quand ils sont non saturés, on appliquera les règles 8—10. Toutefois, dans le cas de composés aromatiques polycycliques partiellement saturés, on emploiera le préfixe *hydro*, précédé de *di-*, *tétra-*, etc. Exemple: dihydro-anthracène.

13° Les hydrocarbures aromatiques seront indiqués par la désinence *ène* et conserveront d'ailleurs leurs noms habituels. Toutefois, on aura latitude d'employer le nom *phène* au lieu de *benzène*.

III. Composés hétérocycliques fondamentaux.

14° Les désinences des noms usuels, désinences qui ne correspondent pas à la fonction des corps, subiront les modifications suivantes, pour autant qu'elles sont en accord avec le génie de chaque langue:

a) La désinence *ol* sera changée en *ole*.

b) La désinence *ane* sera changée en *an*.

15° Lorsque des hétérocycles azotés donnent, par hydrogénation progressive, des composés basiques, cette dérivation sera marquée par les désinences successives *ine*, *idine*.

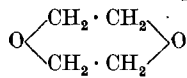
Exemples: pyrrole, pyrrolone, pyrrolidine; oxazole, oxazoline.

16° La terminaison en *a* est adoptée pour les hétéro-atomes qui se trouvent dans le cycle. On indiquera donc l'oxygène par *oxa*, le soufre par *thia*, l'azote par *aza*, etc.

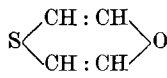
Exemples: thiadiazole, oxadiazole, thiazine, oxazine.

Tout en conservant les noms des composés hétérocycliques universellement adoptés, le nom des autres composés hétérocycliques est dérivé de celui du composé homocyclique correspondant en y ajoutant le nom des hétéro-atomes, terminés en *a*.

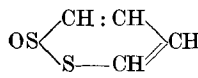
Exemples: (CH₂)₆, cyclohexane;



dioxa-cyclohexane-1,4;



oxa-thia-cyclohexadiène;

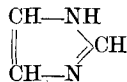


thia-thiona-cyclohexadiène.

Remarque. — A la place de la seconde partie de cette règle, la Commission a proposé le texte suivant:

Tout en conservant les noms des composés hétérocycliques universellement adoptés, les noms des autres composés hétérocycliques sont formés de la façon suivante: un préfixe *latin* indiquera le nombre de chaînons du cycle. Ce préfixe sera précédé de l'indication des hétéroatomes et suivi d'un suffixe *ane*, *ène* ou *yne*, suivant l'état de saturation de la chaîne.

Exemple:



diaz-1,3-quintadiène-2,5.

IV. Fonctions simples.

17° Les corps à fonction simple sont définis comme ceux contenant une fonction d'une seule espèce, pouvant être répétée plusieurs fois dans la même molécule.

18° Quand il n'y a qu'un groupement fonctionnel, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir ce groupement. Quand il y a plusieurs groupements fonctionnels, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir le nombre maximum de ces groupements.

19° Les dérivés halogénés seront désignés par le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, précédé d'un préfixe indiquant la nature et le nombre des halogènes.

20° On donnera aux alcools et aux phénols le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe *ol*.

21° Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera entre les noms de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe *ol* une des particules *di*, *tri*, *tétra*, etc.

22° Le nom mercaptan est abandonné en tant que suffixe; cette fonction sera désignée par le suffixe *thiol*.

23° Les éthers-oxydes sont considérés comme des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes alcoxy. Toutefois, pour les éthers-oxydes symétriques, la nomenclature actuelle pourra être conservée.

24° L'oxygène lié dans une chaîne d'atomes de carbone à deux de ces atomes sera indiqué par le préfixe *époxy* dans tous les cas où il sera inutile de dénommer la substance comme un composé cyclique.

Exemples: oxyde d'éthylène = époxy-éthane; épichlorhydrine = époxy-1,2-chloro-3-propane; oxyde de butylène = époxy-1,4-butane.

25° Les sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones, seront dénommés comme les étheroxydes, *oxy* étant remplacé respectivement par *thio*, *dithio*, *sulfinyl* et *sulfonyl*.

Exemple:

$\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—C}_2\text{H}_5$
méthyl-sulfonyl-éthane;

$\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$,
méthyl-thiométhane;

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
(1-propyl-sulfinyl)-1-butane.

26° Les aldéhydes sont caractérisés par le suffixe *al* ajouté au nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent; les aldéhydes sulfurés, par le suffixe *thial*. Les acétals seront dénommés comme di-alcoxy-alcanes-1,1.

27° Les cétones recevront la désinence *one*. Les dicétones, tricétones, thiocétones seront désignées par les suffixes *dione*, *trione*, *thione*.

28° Le nom de cétène est conservé.

29° Dans les acides, le groupe carboxyle est considéré comme un groupe substituant. Le nom des acides dérivera de celui des hydrocarbures, suivi, selon les langues, du suffixe *carbonique* ou *carboxylique*. Les polyacides seront désignés par les terminaisons *di-* ou *tricarbonique* ou *carboxylique*.

Remarque. — La Commission a rejeté cette règle avec une petite majorité. Elle propose de conserver, pour la nomenclature des acides, la règle de Genève. Alors, les règles 18, 30, 32 et 38 doivent subir une modification correspondante.

30° Les acides dans lesquels un atome de soufre remplace un atome d'oxygène seront nommés acides *carbothioïques*. On emploiera le suffixe *carbothioïque* s'il est certain que l'oxygène du groupe OH est remplacé par S; le suffixe *carbothionique* si c'est l'oxygène du groupe CO; le suffixe *carbodithioïque* sera employé si les deux oxygènes sont remplacés.

31° On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers-sels.

32° Les anhydrides d'acides conserveront leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants. Les halogénures, les amidés, les amidoximes, les amidines, les imides et les nitriles seront dénommés comme les acides en ajoutant respectivement au nom de l'hydrocarbure correspondant les terminaisons *chlorure*, *bromure* (de...), etc.), *carbonamide*, *carbonamidine*, *carbonamidoxime*, *carbonimide*, *carbonitrile*.

33° La désinence *ine* est exclusivement réservée aux bases azotées. La nomenclature actuelle des monamines est conservée. Pour les polyamines, on énoncera le nom de l'hydrocarbure suivi des suffixes *di-*, *tri*, *amine*.

Pour les composés aliphatiques à azote pentavalent, la désinence *ine* sera changée en *onium*. Pour les substances cycliques ayant l'azote pentavalent dans la chaîne fermée, *ine* sera changé en *inium*; pour celles avec la désinence *ole*, celle-ci sera changée en *olium*.

Exemples: pyridiné, pyridinium; imidazole, imidazolium.

34° La nomenclature en usage pour les phosphines, arsines, stibines, bismuthines est conservée. On désignera cependant par les suffixes *arsonique*, *phosphonique*, *stibonique* les composés qui dérivent des acides arsinique, phosphorique et antimonique par remplacement d'un OH de ces acides par un radical monovalent.

Exemple: Acide alcane-phosphonique $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$.

Les acides du type $\text{R}\cdot\text{M}(\text{OH})_2$ (R = alcane, M = P, As, Sb) seront nommés alcane-phosphiniques, -arsiniques, -stibiniques. Les acides secondaires, comme $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OH})$, seront nommés dialcoyl-phosphoniques.

35° Les composés dérivant de l'hydroxylamine par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle seront considérés comme des dérivés alcoylés; ceux dans lesquels un atome d'hydrogène du groupe NH_2 est remplacé, comme des alcoyl-hydroxylamines. Les oximes seront nommées en ajoutant le suffixe *oxime* au nom de l'aldéhyde, de la cétone ou de la quinone correspondante. Exemples: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONH}_2$ éthoxy-amine; $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NHOH}$ éthyl-hydroxylamine.

36° Le terme générique *urée* est conservé; on l'emploiera comme suffixe dans les dérivés alcoyliques de l'urée; exemple: butyl-urée (latitude de dire uréido-butane). Dans les cas où l'urée a remplacé le groupe NH_2 des carbonamides, on emploiera le mot *uréide*: $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCONH}_2 =$ butyryl-uréide ou propane-carbonuréide.

37° Le nom générique *guanidine* est conservé.

38° Le nom *carbonylamine* est conservé.

39° Les éthers isocyaniques, isothiocyaniques (RNCO, RNCS) seront nommés isocyanates, isothiocyanates.

40° Le nom de cyanate est réservé aux éthers véritables qui, par saponification, fournissent l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanates par celui de thiocyanates.

41° Dérivés nitrés: rien à changer à la nomenclature actuelle.

42° Dérivés azoïques: les dénominations *azo*, *azoxy* sont conservées.

43° a) Les composés de diazonium $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{X}$ sont nommés par addition du suffixe *diazonium* au nom de la substance mère (chlorure de benzène-diazonium).

b) Les composés possédant la même formule brute avec N trivalent seront dénommés en remplaçant diazonium par diazo (benzène-diazo-hydroxyde).

c) Les substances du type $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OMe}$, seront dénommées *diazoates*.

d) Les composés dans lesquels les deux atomes d'azote sont liés à un seul atome de carbone seront désignés par le préfixe *diazo* (diazo-méthane, acide diazo-acétique).

e) La dénomination diazoamino est conservée; toutefois, on peut aussi considérer ces corps comme dérivés du triazène.

f) Les dérivés des substances $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$; $\text{NH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$; $\text{NH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}$ seront nommés *tétrazanes*, *tétrazènes*, *pentazdiènes*, etc.

44° Les hydrazines sont désignées par le nom des radicaux alcooliques dont elles dérivent, suivi du suffixe *hydrazine*. Dans le cas où le groupe amino des carbonamides est remplacé par le groupe hydrazino, on emploiera le suffixe *hydrazide*.

Les dérivés hydrazoïques sont considérés comme dérivés de l'hydrazine.

Exemple: $\text{CH}_3\text{—NH—NH}_2$ méthyl-hydrazine; $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—NH—C}_3\text{H}_7$ éthyl-1-propyl-2-hydrazine; $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CO—NH—NH}_2$ butyryl-hydrazide ou propane-carbohydrazide.

45° Les hydrazones et les semicarbazones sont dénommées comme les oximes. La dénomination des osazones est conservée.

46° Le nom de quinone est conservé.

47° Les acides sulfoniques et sulfoniques seront désignés en ajoutant au nom de l'hydrocarbure les suffixes *sulfonique* et *sulfinique*.

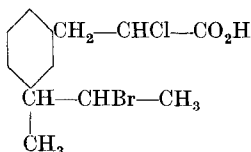
Les acides analogues du sélénium et du tellure porteront les noms ac. alcane-séléoniques et -séléiniques; alcane-telluroniques et -telluriniques.

48° Les composés organométalliques seront désignés par les noms des groupements alcoylés et halogénés liés au métal qu'ils contiennent, suivis du nom du métal. Exemples: diméthyl-zinc, tétraéthyl-plomb, méthyl-chloromagnésium.

49° Les dérivés cycliques ayant seulement une chaîne latérale substituée seront considérés comme des composés aliphatiques dont la chaîne principale sera la chaîne latérale substituée.

Les composés cycliques à deux ou plusieurs chaînes latérales substituées seront dénommés de la façon suivante: on écrira le nom du noyau, puis entre parenthèses, successivement les différentes chaînes latérales avec leurs substitutions indiquées par un chiffre; chaque parenthèse portera, en indice, un chiffre indiquant la place de la chaîne latérale sur le noyau.

Exemple: Ac. benzène-(1-méthyl-2-bromopropane)₁-(2-chloroéthane-carbonique-2)₃.



50° Les cétones aromatiques et mixtes peuvent être considérées comme des dérivés de la méthانونe — CO —, éthanone CH₃ · CO —, éthanedione — CO · CO —, etc. Aussi, on appliquera la règle 27 dans les cas où cela est possible: C₆H₅ · CO · CH₂ · CO · C₆H₅ = dibenzoyl-méthane ou diphényl-1,3-propanedione.

51° Si cela semble nécessaire pour éviter des ambiguïtés, on mettra les noms de radicaux complexes entre parenthèses.

Exemples: (diméthylphényl)amine = (CH₃)₂C₆H₅ · NH₂; phényl-diméthylamine = C₆H₅N(CH₃)₂.

V. *Fonctions complexes.*

52° Pour les composés à fonction complexe, c'est-à-dire pour les composés qui possèdent des fonctions diverses, on n'exprimera par la terminaison du nom qu'une seule espèce de fonction (fonction principale). Les autres fonctions seront désignées par des préfixes appropriés.

53° Pour la désignation des fonctions, les préfixes et suffixes suivants seront employés:

Fonction	Préfixe	Suffixe
Azote pentavalent Acide et dérivés	— carboxy	onium carbonique (carboxy- lique). Carbonyle, car- bonamide, etc.
Dérivé sulfoné — sulfiné	sulfo sulfino	sulfonique sulfinique
Aldéhyde	aldéhydo (ou aldo)	al
Carbonitrile	cyano	carbonitrile
Cétone	céto (ou oxo)	one
Alcool	hydroxy	ol
Mercaptan	thiol	thiol
Amine	amino	amine
Hydrazine	hydrazino	hydrazine
Urée	uréido	urée
Halogénures	halogène	—
Ether-oxyde	alcoxy	—
Oxyde d'éthylène, etc.	époxy	—
Sulfures	alcoylthio	—
Sulfoxydes	sulfinyl	—
Sulfones	sulfonyl	—
Dérivé nitré	nitro	—
Dérivé nitrosé	nitroso	—
Dérivé azoïque	azo	—
Dérivé azoxyque	azoxy	—
Liaison double	—	ène
— triple	—	yne

54° Les noms des dérivés des corps hétérocycliques fondamentaux seront formés selon les règles précédentes.

VI. Radicaux.

55° Les radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques saturés par enlèvement d'un atome d'hydrogène seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par la terminaison *yle*.

56° Les noms des radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques non saturés porteront la terminaison *ényle*, *ynyle*, *diényle*, etc., les positions des doubles ou triples liaisons étant indiquées par des chiffres ou lettres là où ce sera nécessaire.

57° Les radicaux bivalents ou trivalents dérivant des hydrocarbures saturés par enlèvement de 2 ou 3 atomes d'hydrogène d'un même atome de carbone seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par des terminaisons *ylidène* ou *ylidyne*. Pour ces radicaux dérivant des hydrocarbures non saturés, ces terminaisons seront ajoutées au nom de l'hydrocarbure. Les noms isopropylidène et méthène sont conservés.

58° Si cela est utile pour les tables de matières, les noms des radicaux bivalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène à chacun des deux atomes de carbone terminaux de la chaîne, porteront la terminaison *ylène*.

Exemples:

butylène = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$, buten-2-ylène = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2-$

59° Les radicaux dérivant des acides par enlèvement de l'OH seront dénommés en transformant la terminaison carbonique ou carboxylique en *carbonyle*.

60° Les radicaux univalents qui dérivent des hydrocarbures aromatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène du noyau seront en principe nommés en changeant la désinence *ène* en *yle*. Cependant, les radicaux C_6H_5 et $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ continueront provisoirement à être nommés respectivement phényle et benzyle. D'autre part, certaines abréviations sont autorisées, telles que *naphyle* au lieu de *naphtalyle*.

61° Les radicaux univalents qui dérivent des composés hétérocycliques par enlèvement d'hydrogène du noyau seront nommés en changeant leur désinence en *yle*. Dans le cas où cela donnerait lieu à ambiguïté, on changera simplement l'e final en *yle*.

Exemples: indole, indyle; pyrroline, pyrrolyle; triazole, triazole; triazine, triazinyle.

62° Les radicaux formés par enlèvement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne latérale d'un composé cyclique seront considérés comme des radicaux aliphatiques substitués.

63° En général, on ne donnera pas de noms spéciaux aux radicaux plurivalents dérivés de composés cycliques par enlèvement de plusieurs atomes d'hydrogène du noyau. On emploiera dans ce cas des préfixes ou des suffixes.

Exemples: triamino-benzène ou benzène-triamine; dihydroxy-pyrrole ou pyrrole-diol.

64° L'ordre d'énonciation des préfixes ou des radicaux (ordre alphabétique ou ordre conventionnel) reste facultatif.

VII. Numérotage.

65° Dans les composés aliphatiques, les atomes de carbone de la chaîne fondamentale seront numérotés d'une extrémité à l'autre en employant des chiffres arabes. En cas d'ambiguïté, les nombres les plus bas seront donnés: 1° à la fonction principale; 2° aux doubles liaisons; 3° aux triples liaisons; 4° aux atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes. L'expression „nombres les plus bas“ signifie ceux qui comprennent le ou les plus bas nombres individuels. Ainsi 1, 3, 5 est moindre que 2, 4, 6; 1, 4, 5 moindre que 2, 3, 4; 1, 2, 5 moindre que 1, 3, 4; 1, 1, 3, 4 moindre que 1, 2, 2, 4.

66° Les positions dans une chaîne latérale seront désignées, en partant du point d'attache, par des chiffres ou par des lettres. Les chiffres ou lettres seront, avec le nom de la chaîne, entre parenthèses.

67° En cas d'ambiguïté dans le numérotage des atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes, l'ordre sera celui que l'on aura choisi pour les préfixes devant le nom du composé fondamental ou de la chaîne latérale dont ils sont substituants.

68° Les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc., seront employés devant les expressions simples (par exemple, diéthyl-butane-triol) et les préfixes *bis*, *tris*, *tétrakis*, etc., devant les expressions compliquées qui renferment les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc.

Exemples: bis-(diméthylamino)-éthane = $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Le préfixe *bi* ne sera employé que pour désigner le doublement d'un radical ou d'un composé, par exemple biphényle.

69° La Commission estime que la composition d'un catalogue des systèmes cycliques avec leur numérotage, aussi bien selon le système existant que selon celui de M. *Patterson*¹⁾, sera d'une grande utilité. Toutefois elle juge désirable que pour quelques systèmes cycliques très importants, des exceptions aux règles M. *Patterson* soient admises.

Un tel catalogue est en préparation par les soins du National Research Council des Etats-Unis et l'American Chemical Society. Afin d'éviter toute confusion, la Commission recommande de placer un schéma de numérotage au-dessus de chaque mémoire.

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1929.

Mars.

43. *Baumann (Max)*. Beiträge zur Pharmacochemie der *Asa foetida*. Diss. Basel (Prof. Casparis).
44. *Berthoud (A.)*. Quelques remarques sur la catalyse. Neuchâtel — J. chim. phys. **26**, 120.
45. *Berthoud (A.)*, *Briner (E.)* et *Schidlof (A.)*. A propos du paradoxe ébullioscopique. Neuchâtel et Genève. — J. chim. phys. **26**, 149.
46. *Brunner (Max)*. Über die Verzögerungszeit bei Selbstentzündungen und Explosionen. Zürich. Lab. für physikal. Ch. und Elektroch. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 295.
47. *Cholatnikow (Chana)*. Zur Kenntnis des Suberins. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
48. *Dhéré (Charles)*. Sur un tube à réaction. — Bl. [4] **45**, 183.
49. *Duss (Karl)*. Über Umsetzungsprodukte von Chlorpyrimidinen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
50. *Eder (R.)* und *Sack (Anna)*. Quantitative Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in Radix und Succus Liquiritiae. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta Helv. **4**, 23.
51. *Egli (Hans W.)*. Über einige neue Campherbasen. Basel. Anstalt für org. Ch. Diss. Basel (Prof. Rupe) und Helv. **12**, 270.
52. *Erlenmeyer (Hans)*. Über das Klettern von Krystallen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 264.
53. *Euler (Beth v.)*, *Euler (Hans v.)* und *Karrer (P.)*. Zur Biochemie der Carotinoide. Stockholm und Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 278.

¹⁾ R. **45**, 1 (1926).

54. *Feitknecht (W.)*. Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **35**, 142.
55. *Fellenberg (Th. von)*. Zur kolorimetrischen Bestimmung der höhern Alkohole in Spirituosen. Modifikation der Methode Komarski-von Fellenberg. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 16.
56. *Fellenberg (Th. von)*. Methylalkoholbestimmungen in Enzianbranntweinen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 42.
57. *Fellenberg (Th. von)* und *Ruffy (J.)*. Eine Gelbfärbung von Teigwaren ohne Farbstoff. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 34.
58. *Fichter (Fr.)* und *Brunner (Ernst)*. Oxydationen mit Fluor. Einwirkung von Fluor auf Salpetersäure, Perchlorsäure und verwandte Verbindungen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 305.
59. *Georg (Alfred)*. Sur un essai de transposition du pentacétylglucose α en pentacétylglucose β . Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 261.
60. *Gfeller (H.)* und *Schaefer (K.)*. Vereinfachte Methode zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. — Schw. Ap. Z. **67**, 109.
61. *Graef (Marguerite)*. Zur Kenntnis der Gerbstoffe vom Estertypus. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
62. *Herszbein (Samuel)*. Über die Einwirkung von Stannihalogeniden auf einbasische Fettsäuren. Die elektrochemische Oxydation des α -Methyl-naphtalins. Diss. Basel (Prof. Fichter).
63. *Herzfeld (E.)*. Über eine einfache quantitative Cholesterinbestimmungsmethode. Zürich. Med. Univ.-Klinik. Med. chem. Inst. — Schw. med. Wochenschr. **58**, 103.
64. *Högl (Otto)* und *Schellenberg (Hans)*. Butter mit abnorm hoher Polenske-Zahl. Zürich. Lab. des Kantonschemikers. — Mitt. **20**, 37.
65. *Huggler (Karl)*. Über das Pollenin und einige andere Bestandteile der Sporen von *Lycopodium clavatum* L. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
66. *Jakob (J.)*. Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse. Berlin.
67. *Karrer (P.)* und *Bachmann (W. E.)*. Zur Kenntnis des Lycopins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 285.
68. *Karrer (P.)* und *Widmer (Rose)*. Zur Konstitution des Monardaens und Salvanins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 292.
69. *Knudsen (Erik)*. Zur Chemie fester Körper. Studien zur Morphologie des Bleiweisses. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
70. *Koestler (G.)* und *Loertscher (W.)*. Dr. N. Gerber's Acidbutyrometrie als wissenschaftliche Untersuchungsmethode für Milch. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel, **57**, 48.
71. *Koestler (G.)*, *Roadhouse (C. L.)* und *Loertscher (W.)*. Zur Kenntnis der Sekretion lipolytisch aktiver, sogenannter ranziger Milch. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz **42**, 937.
72. *Lebermann (Ferdinand)*. Über die Kaseinfällung im isoelektrischen Punkte. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **206**, 56.
73. *Leuthardt (Franz)*. Pufferkapazität und Pflanzensäfte. Diss. Basel (Prof. Spiro und Senn).
74. *Naegeli (C.)*, *Grüntuch (Iydia)* und *Lendorff (P.)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Der Abbau der gesättigten Fettsäuren und der Benzoesäure. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 227.
75. *Neumeier (Franz)*. Über Derivate des Zimtalkohols und Zimtaldehyds. Diss. Genf (Prof. Cherbuliez).
76. *Plattner (Gottfried)*. Beiträge zur Kenntnis heterocyclischer Ringbildung. Diss. Bern (Prof. Tambor).

77. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Beitrag zur Untersuchung des Marzipans. Basel. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel **57**, 85.
78. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Gänseleberpräparate. Basel. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel **57**, 212.
79. *Remund (M. H.)*. Über Arsennachweis in der Leichenasche. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. — Dtsch. Zeitschr. gerichtl. Medizin **13**, 33.
80. *Rütter (Wilfried)*. Untersuchungen über die Existenz von Ammoniakaten von Doppelsalzen. Beiträge zur Kenntnis von Chromiaken. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
81. *Rosenthaler (L.)*. Über die Abtötung der oxydierenden Enzyme des Gummi arabicum. Bern. Univ. — Pharm. Z. **74**, 317.
82. *Rosenthaler (L.)*. Das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens. Bern. — Z. angew. Ch. **42**, 317.
83. *Rossetti (Carlo)*. Über die Basizität der Phosphor- und Arsensäure. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
84. *Rothlin (E.)*. Zur Pharmakologie der Mutterkornalkaloide. Basel. — Arch. exp. Pathol. **138**, 115.
85. *Savard (Jean)*. A propos des spectres ultraviolets d'absorption des ortho-, méta-, para-crésols. — C. r. **188**, 782.
86. *Schaerer (August)*. Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen an Schwermetallsalze. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
87. *Schaller (Hans)*. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Taxins. Über die Identität des Coffearins mit dem Trigonellin. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
88. *Schatzmann (Alfred)*. Über formbestimmende Elektronenvorgänge bei der Metallabscheidung. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
89. *Schilling (Robert)*. Versuche über die elektrolytische Krystallisation aus nicht-wässrigen Medien. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
90. *Schönberg (S.)*. Über die Verteilung des Arsens im Körper bei mehrfachen Giftdosen. Basel. Inst. für gerichtl. Med. — Dtsch. Zeitschr. gerichtl. Medizin **13**, 111.
91. *Schou (Svend Aage)*. Structure et activation des molécules des aldéhydes aliphatiques. — J. chim. phys. **25**, 665 et **26**, 1, 69.
92. *Schweizer (Ch.)*. Über das Verfahren von Boulard zur Verhinderung der Weitervergärung in einem beliebigen Zeitpunkt. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 30.
93. *Seidlitz (Erich)*. Synthese des Dioxanols. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
94. *Sprenger (Lenelore)*. Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
95. *Torricelli (Attilio)*. Zur Kenntnis der elektrolytischen Krystallbildung. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
96. *Toth (A.)*. Serumuntersuchungen im Hochgebirge mittels der Elektrodialyse. Davos. Schweiz. Inst. für Hochgebirgsphysiologie. — Bioch. Z. **201**, 412.
97. *Treichler (Paul)*. Arsennachweis in der Asche kremierter Leichen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Zangger).
98. *Tschopp (Ernst)*. Ein neuer Universalapparat für die Mikroanalyse. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **203**, 267.
99. *Vogt (Max)*. Synthese des 2', 3', 7, 8-Tetraoxyflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
100. *Werder (J.)*. Zum Nachweis von Obstsaft (Obstwein) in Traubenwein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 7.
101. *Zäch (C.)*. Überführung von Dibenzalsorbit in Hexaacetylsorbit. — Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 14.

Avril.

102. *Canal (Fritz)*. Über das Lupinin. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
103. *Duboux (M.) et Parchet (L.)*. Microdosage des chlorures dans le sérum et le liquide céphalorachidien par la méthode des conductibilités électriques. Lausanne. Inst. de ch. clinique. — Bl. Soc. ch. biol. **11**, 504.
104. *Flück (H.)*. Über die Inaktivierung der oxydierenden Fermente des Gummi arabicum. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta Helv. **4**, 58.
105. *Giesler (Louisa)*. Über die Umlagerung einiger Acetylen-Carbinole zu ungesättigten Aldehyden. Diss. Basel (Prof. Rupe).
106. *Hurter (Hans)*. Beitrag zur Elektrolyse des Glases. Wanderung von Metallionen im Glas. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
107. *Laar (J. J. van)*. Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ und der Verdampfungswärme λ von Dichte und Temperatur, bis an die kritische Temperatur. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **180**, 193.
108. *Rosenthaler (L.)*. Über Arbutin. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 55.
109. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Nachweis von Blausäure addierenden Stoffen in blausäurehaltigen Destillaten. Bern. — Pharm. Acta Helv. **4**, 62.
110. *Rosenthaler (L.)*. Zur Kenntnis des Verfahrens von van Slyke. Bern. Pharmaz. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **207**, 298.
111. *Savard (Jean)*. Analyse spectrale comparative des isomères ortho, méta, para de quelques dérivés du benzène. Zurich. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Ann. chim. [10] **11**, 287.
112. *Stäger (Hans)*. Zur Kenntnis der Bleiglätte-Glycerinkitte. Baden. Chem. Lab. der A. G. Brown, Boveri & Co. — Z. angew. Ch. **42**, 370.
113. *Wolf (Georg)*. Untersuchungen zur Kenntnis der Eiweissstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).

Mai.

114. *Balavoine (P.)*. Observations sur la glace. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **20**, 77.
115. *Baur (Emil) und Schnyder (H.)*. Über Lackbildung und Baumwollfärbung. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **35**, 254.
116. *Bonifazi (G.) et Beuvegnin (L.)*. Teneur en éthers anormale dans les kirschs. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **20**, 88.
117. *Briner (E.) et Meier (R.)*. Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. Ozonation des butylènes, des aldéhydes et de l'acétone. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 529.
118. *Cherbuliez (E.) et Plattner (Pl.)*. Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse de protéides. Les éthers acétylés des amino-acides. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 3.
119. *Chuit (P.) et Hausser (J.)*. Sur les acides-alcools polyméthylène-carboniques de 8 à 21 atomes de carbone. Genève. Lab. de la maison M. Naef & Co. — Helv. **12**, 463.
120. *Curtis (Cecil A.)*. Über Amino-aryl-oxaminsäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
121. *Ebel (Fr.) und Bretscher (E.)*. Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen Molekeln. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 443.
122. *Ebel (Fr.) und Bretscher (E.)*. Untersuchung der gegenseitigen Abhängigkeit der Atombindungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 450.

123. *Emde (Hermann)*. Über Diastereomerie. Konfiguration des Ephedrins. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Helv. **12**, 365.
124. *Emde (Hermann)*. Über Diastereomerie. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Salzsäure. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Helv. **12**, 377.
125. *Emde (Hermann)*. Über Diastereomerie. Chlor- und Brom-ephedrine. Basel. Physikal.-chem. und pharmazeut. Anstalt der Univ. — Helv. **12**, 384.
126. *Emde (Hermann)*. Über Diastereomerie. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Schwefelsäure. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Helv. **12**, 399.
127. *Faust (O.)* und *Karrer (P.)*. Der enzymatische Abbau von Zellstoff und Baumwolle. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 414.
128. *Fichter (Fr.)* und *Brunner (Ernst)*. Oxydationen mit Fluor. Einwirkung von Fluor auf alkalische Acetatlösungen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 573.
129. *Fichter (Fr.)* und *Lindenmaier (Werner)*. Elektrolyse von Ammoniumacetat und Ammoniumcapronat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 559.
130. *Goldfinger (Paul)*. Über die Stabilität räumlicher Atomkonfigurationen. Zürich. Techn. Hochschule. Lab. für allg. und anal. Ch. — Naturwiss. **17**, 387.
131. *Goldfinger (Paul)*. Eine Verallgemeinerung der Stereochemie. Zürich. Techn. Hochschule. Lab. für allg. und anal. Ch. — Naturwiss. **17**, 388.
132. *Karrer (P.)*. Über die Kaliumpermanganatoxydation von Carotinoiden. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 558.
133. *Karrer (P.)* und *Weiss (Ernst)*. Die Einwirkung von Senfölen und Chlorwasserstoff auf mehrwertige Phenole. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 554.
134. *Karrer (Walter)*. Darstellung eines kristallisierten herzwirksamen Glykosides aus *Convallaria majalis* L. Basel. Chem. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — Helv. **12**, 506.
135. *Kohlschütter (V.)*. Topochemische Reaktionen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **12**, 512.
136. *Kuhn (Richard)* und *Goldfinger (Paul)*. Optisch aktive Heterocyclen und optisch aktive Azofarbstoffe der Dinaphtylreihe. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — A. **470**, 183.
137. *Kuhn (Richard)* und *Wiegand (Willy)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Der Farbstoff der Judenkirschen (*Physalis Alkekengi* und *Physalis Franchetti*). Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 499.
138. *Kuhn (Richard)* und *Winterstein (Alfred)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. d. Techn. Hochschule — Helv. **12**, 493.
139. *Lepik (E.)*. Über die Bedingungen der Stärkebestimmung nach dem Jodverfahren. Zürich. Inst. für spezielle Botanik der Techn. Hochschule. — Mitt. **20**, 79.
140. *Lepik (E.)*. Untersuchungen über den Biochemismus der Kartoffelfäulen. Der Einfluss der Phytophthora-Fäule auf die chemische Zusammensetzung der Kartoffelknolle. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Gäumann).
141. *Posternak (Swigel) et Posternak (Théodore)*. Sur la configuration de l'inosite inactive. Genève. — C. r. **188**, 1296.
142. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Kochsalz. Basel. — Mitt. **20**, 65.
143. *Ruggli (Paul)* und *Henzi (Ernst)*. Über die Gewinnung von Imidazol-Lösungen und Imidazol-Spaltungsprodukten. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **12**, 362.
144. *Ruggli (Paul)*, *Ratti (Roger)* und *Henzi (Ernst)*. Über Benzoylderivate des Diamino-äthylens und ihre Umwandlung in Imidazolone. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **12**, 332.
145. *Savard (J.)*. Sur les courbes d'absorption ultra-violette des alcools semi-terpéniques. Zurich. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Bl. [4] **45**, 398.

146. *Schuegraf (K.)*. Halogensubstitutionsprodukte des Thyronins (Desjod-thyroxins). Basel. Chem. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — Helv. **12**, 405.
147. *Seiler (K.)*. Das Cupro-Saccharometer nach Dr. Lorber. Bern. — Pharm. Acta Helv. **4**, 65.
148. *Somló (F.)*. Zur elektrolytischen Reduktion der Benzoesäure. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **35**, 264.
149. *Waser (E.)*, *Sommer (H.)*, *Landweer (C.)* und *Gaza (C.)*. Über die katalytische Hydrierung von Phenol- und Naphtol-äthern mit Wasserstoff und Platin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 418.
150. *Zürcher (Max)*. Ein Beitrag zur Analyse der Platinmetalle. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell). A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

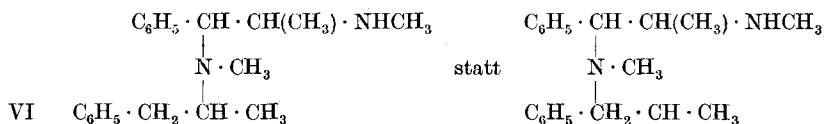
Alvaro Soares Brandão, Chimica (curso secundario), Editora-Proprietaria Comp. Melhoramentos de S. Paulo, S. Paulo 1928.

Alvaro Soares Brandão, mehrere wissenschaftliche Artikel in „Diario de S. Paulo“ 1929.

Jahrbuch der organischen Chemie, von Prof. Dr. *Julius Schmidt*. XIII. Jahrgang, Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926. Verlag Franz Deutike. Leipzig und Wien, 1929. Geh. RM. 21.—, Geb. RM. 24.—.

Erratum.

Helv. **12**, 401 (1929), Abhandlung *H. Emde*, Diastereomerie IV, in der Mitte der Seite, lies die Formel



Zur Kenntnis der Phosphate und Arsenate

von Fritz Ephraim und Carlo Rossetti.

(10. IX. 29.)

Der Analytiker kennt die Fällungen der Schwermetallphosphate und -arsenate aus wässriger Lösung meist als amorphe, voluminöse Massen. Diese Körperklasse kann aber, wie für einzelne Beispiele bereits bekannt, auch gut krystallisiert erhalten werden. Wir haben im folgenden dargetan, dass diese krystallisierten Formen sich mit Vorliebe bilden, wenn die Abscheidung der festen Phosphate (Arsenate) langsamer vor sich geht, als etwa bei der direkten Fällung aus zwei wässrigen Lösungen. Solche langsamen Abscheidungen erreicht man entweder durch Erwärmen der Lösungen saurerer Phosphate (Arsenate), wobei sich basischere Salze abscheiden und der Überschuss der Säure in Lösung bleibt, oder indem man durch Einwirkung von Phosphorsäure auf festes Metallcarbonat dafür sorgt, dass die Metallionen nur allmählich nachgeliefert werden können. Letztere Methode führt in fast allen Fällen zu grobkristallinen Salzen. Beim Berylliumphosphat war zwar zunächst an der krystallinen Struktur zu zweifeln. Da sich aber analog zusammengesetzte, schön krystallisierte Berylliumarsenate gewinnen liessen, so kann wohl auch hier auf Krystallstruktur der Phosphate geschlossen werden. Schleimige Beschaffenheit besitzen so dargestellte Phosphate und Arsenate niemals.

Im folgenden wird mitgeteilt, welche schwerlöslichen Phosphate und Arsenate von Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Mangan und Beryllium auf nassem Wege erhältlich sind. Eine Anzahl früher beschriebener Salze wurde als nicht bestehend erkannt, während eine Anzahl neuer Verbindungen aufgefunden wurde. Die Existenzgebiete der schwerlöslichen Salze in Mutterlaugen wechselnden Säuregrades wurden mehrfach umgrenzt, der automatische Zerfall eines Niederschlages unter Bildung basischeren Salzes und saurerer Mutterlauge, der früher nicht immer genügend beachtet war, wurde stets bis zu Ende verfolgt.

Unter diesen krystallisierten Salzen nehmen die „basischen“, die in nicht geringer Zahl vorkommen, besonderes Interesse in Anspruch.

Phosphate.

Kupferphosphate. — Die in der Literatur beschriebenen, unlöslichen Kupferphosphate besitzen das Verhältnis $\text{CuO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1, 5 : 1, 4 : 1, 3 : 1$ und $2 : 1$. Die beiden ersten sind nur als Mineralien bekannt, jedoch gut krystallisiert, die dritte Verbindung, der Libethenit, wurde auch auf nassem Wege erhalten, die vierte entsteht angeblich

bei doppelter Umsetzung von wässrigen Kupfersalzen mit sekundärem Alkaliphosphat als amorphes Pulver, ebenso die fünfte (Thrombolith).

Wir erhielten unter Verwendung von Kupfercarbonat und freier Phosphorsäure im Verhältnis 3 CuO auf 1 P₂O₅ als unlösliches Produkt ausschliesslich das basische Salz 4 CuO, P₂O₅, aq. in schön krystallisiertem Zustand und bei Verwendung von mehr Phosphorsäure als Niederschlag ausschliesslich wohlkrystallisierte Produkte von der Zusammensetzung 2,7 bzw. 2,5 CuO, P₂O₅, aq. Das „normale“ Salz 3 CuO, P₂O₅ ist, falls es vorübergehend auftreten sollte, wofür wir keinen Anhalt haben, jedenfalls nicht stabil, sondern zerfällt in das basischere, sowie saureres, das in Lösung bleibt.

Die im folgenden angegebenen Mengen von Metallcarbonat beziehen sich nicht auf die tatsächlich abgewogenen Mengen, sondern auf den nach Analyse ermittelten wahren Gehalt an Carbonat. Gleiches gilt für die Phosphorsäure.

4 CuO, P₂O₅, aq. — Zur Umsetzung von 3 Mol. CuCO₃ mit 2 Mol. H₃PO₄ wurden 9,2 g Kupfercarbonat in Wasser aufgeschlämmt, darauf 4,9 g Orthophosphorsäure zugegossen. Es trat sofort lebhaftere Reaktion unter Kohlendioxydentwicklung ein. Nachdem die erste, stürmisch verlaufene Reaktion vorüber ist, hat sich ein blauweisser, flockiger Niederschlag gebildet, der sich scheinbar nicht mehr verändert. Erwärmt man aber, so tritt bei 60—70° erneute heftige Kohlendioxydentwicklung ein. Nach 2 bis 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Turbinieren hat sich der Niederschlag in einen feinkrystallinischen, graugrünlich-weissen Bodenkörper verwandelt, der unter dem Mikroskop die Form von Stäbchen erkennen lässt. Die Mutterlauge ist stark sauer und schwach gefärbt.

Wir vermuteten in dem anfänglichen Niederschlag ein Carbonatosalz. Seine Analyse gab aber nach dem Trocknen nur 2,72% CO₂ und 52,5% CuO. Es liegt also wohl kein solches vor, es sei denn, dass der Körper beim Trocknen Kohlendioxyd verloren hat.

Später verfahren wir stets so, dass wir das Carbonat allmählich in die Phosphorsäure eintrugen, statt umgekehrt. Es wird so lästige Krustenbildung vermieden, durch die leicht etwas Carbonat der Reaktion entzogen werden kann.

0,3108 g Subst. gaben 0,1631 g CuO

0,3006 g Subst. gaben 2,3098 g (NH₄)₃PO₄, 12 MoO₃

4 CuO, P₂O₅, 1,5 H₂O Ber. CuO 65,4 P₂O₅ 29,1 H₂O 5,5%
 Gef. „ 65,7 „ 29,0 „ 5,5%

Wasserverlust von	bei Temp.	g H ₂ O	% H ₂ O
0,7186 g	190°	0,0024	0,33
2,6966 g	470°	0,0351	1,30
1,8970 g	500°	0,0343	1,80
1,8970 g	620°	0,0998	5,27

Das ersterwähnte Produkt hatte 2,6 Mol. H₂O enthalten.

Bei Anwendung grösserer Mengen von Phosphorsäure unterblieb das nachherige Krystallinschwerden des Niederschlages. Als dreimal soviel Säure verwendet wurde als im Anfang, war aber der flockige Niederschlag immer noch „basisch“, er zeigte die Zusammensetzung $3,5 \text{ CuO}$, $1 \text{ P}_2\text{O}_5$, $2,7 \text{ H}_2\text{O}$. Die Mutterlauge war aber nun viel saurer und reicher an Kupfersalz, was sich an ihrer stärker blauen Farbe zeigte. Erhitzte man indes diese Mutterlauge nach dem Filtrieren auf 65° , so schied sie ein unlösliches, nunmehr „satures“ Salz aus, das aus feinen Nadelchen bestand. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $2,5 \text{ CuO}$, P_2O_5 , $3 \text{ H}_2\text{O}$, war also analog der des einzigen unlöslichen Cadmiumphosphates.

	0,1185 g Subst. gaben	0,0486 g Cu.		
	0,1735 g Subst. gaben	1,6031 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$,	12 MoO_3	
$2\frac{1}{2} \text{ CuO}$, P_2O_5 , $3 \text{ H}_2\text{O}$	Ber.	CuO 51,0	P_2O_5 35,0	H_2O 13,5%
	Gef.	„ 51,3	„ 34,7	„ 14,0%

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass bei einer grösseren Reihe von Versuchen ein etwas kupferreicherer Niederschlag auftrat, der Formel $2,72 \text{ CuO}$, P_2O_5 , $2,77 \text{ H}_2\text{O}$, d. h. 8 CuO , $3 \text{ P}_2\text{O}_5$, $8 \text{ H}_2\text{O}$, entsprechend. Wenn auch der Unterschied in der Zusammensetzung nicht gross ist, so ist doch die Konstanz der Abweichung bemerkenswert. Ein Körper dieser Zusammensetzung entstand z. B., als eine Lösung auf 60° erhitzt wurde, die 3 CuO auf $5 \text{ P}_2\text{O}_5$ enthielt. Er bildete kleine Nadelchen, die sich zu Sternchen zusammensetzten (a). Die gleiche Zusammensetzung und Form hatte die Fällung, die auf Zusatz von Alkohol zum Filtrat des vorigen auftrat und die auch das gleiche Aussehen besass (b). Ebenso zusammengesetzt war der Körper, der sich bei höherem Erhitzen der Mutterlauge von a ausschied und der schön ausgebildete quadratische Tafeln darstellte (c).

a)	0,1171 g Subst. gaben	0,0749 g Cu		
	0,2418 g Subst. gaben	2,2322 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$,	12 MoO_3	
b)	0,0929 g Subst. gaben	0,0388 g Cu		
c)	0,3011 g Subst. gaben	0,1278 g Cu		
	0,2834 g Subst. gaben	2,6283 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$,	12 MoO_3	
8 CuO , $3 \text{ P}_2\text{O}_5$, $8 \text{ H}_2\text{O}$	Ber.	CuO 52,8	P_2O_5 35,3	H_2O 11,9
	Gef.	„ 53,0; 52,3; 53,0	„ 34,8; 34,8	„ 12,2; 12,2

Cadmiumphosphat. — Die Angabe von *de Schulten*¹⁾, dass tertiäres Cadmiumphosphat durch Fällung nicht erhalten werden kann, konnten wir durchaus bestätigen. Unter den verschiedensten Verhältnissen wurde als schwerlöslich nur die Verbindung $2\frac{1}{2} \text{ CdO}$, P_2O_5 , $2\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ erhalten.

Nickelphosphat. — Die Literaturangaben über Nickelphosphat sind sehr dürftig. Wir bestätigten die Existenz des tertiären Phosphates 3 NiO , P_2O_5 , aq., also eines Typus, der beim Cadmium und Kupfer nicht vorkommt. Ein anderes schwerlösliches Nickelphosphat scheint

¹⁾ Bl. [3] 1, 472 (1888).

nicht zu existieren; bei einer Verbindung mit 3,5 NiO auf 1 P₂O₅ war die Garantie der Reinheit nicht vollkommen.

Zur Darstellung von 3 NiO, P₂O₅, aq. kann man 1 bis 2 Mol. P₂O₅ auf 3 NiO verwenden, ohne dass die Zusammensetzung des Bodenkörpers geändert wird.

Es wurden z. B. unter Verwendung von 1½ P₂O₅ auf 3 NiO berechnete Mengen Nickelcarbonat und Phosphorsäure nach Aufschlännen in Wasser 12 Stunden lang bei 60° gerührt. Der Niederschlag sieht homogen aus und erscheint unter dem Mikroskop krystallin, ohne eine bestimmte Form erkennen zu lassen. Die Mutterlauge ist sauer und grün. Nach Abnutschen und Auswaschen ergab sich folgende Zusammensetzung:

0,0989 g Subst. gaben	0,1683 g Nickel-Dimethylglyoxim
0,1767 g Subst. gaben	1,2822 g (NH ₄) ₃ PO ₄ , 12 MoO ₃
3 NiO, P ₂ O ₅ , 8 H ₂ O	Ber. NiO 44,0 P ₂ O ₅ 27,8 H ₂ O 28,2%
	Gef. „ 44,0 „ 27,2 „ 28,8%

Als das Verhältnis der angewandten Mengen NiO : P₂O₅ wie 3 : 1 gewählt wurde, ergab sich ein Bodenkörper mit 42% NiO, 28% P₂O₅ und 30% H₂O, entsprechend dem Molekularverhältnis NiO : P₂O₅ : H₂O = 2,9 : 1 : 8,5, also zweifellos ebenfalls tertiäres Phosphat. Als das Verhältnis NiO : P₂O₅ auf 4 : 1 gesteigert wurde, genügte die Phosphorsäure nicht, um alle Kohlensäure auszutreiben. Nach einwöchigem Rühren bei 60° konnte noch Carbonat vom Phosphat abgeschlämmt werden. Das möglichst gereinigte Phosphat, das noch etwas Carbonat enthielt, zeigte das Molekularverhältnis 3,9 NiO : 1 P₂O₅ : 0,4 CO₂ : 11,5 H₂O; nach Verrechnung des CO₂ auf NiO hinterblieb also 3,5 NiO auf 1 P₂O₅, ein Wert, der dem des tertiären Salzes 3 : 1 sehr nahe steht. Der Überschuss des Nickeloxys rührt vielleicht nur daher, dass bei dem tagelangen Erhitzen des Carbonats auf dem Wasserbade durch Hydrolyse etwas Nickelhydroxyd entstanden ist. Im ganzen ist also nur mit der Existenz von 3 NiO, P₂O₅ zu rechnen.

Kobaltphosphate. — Die Existenz der beiden in der Literatur beschriebenen Phosphate 3 CoO, P₂O₅ aq. und 2 CoO, P₂O₅ aq., und nur dieser beiden Phosphate, konnten wir bestätigen. Beide Salze erhielten wir gut krystallisiert. Falls beide Salze gleichzeitig entstehen, lassen sie sich gut durch Schlännen von einander trennen. Auf Einzelheiten sei nicht eingegangen, nur sei erwähnt, dass das tertiäre Salz auch aus Lösungen ausfallen kann, die mehr als 1 P₂O₅ auf 3 CoO enthalten. Es bildet rechteckige Tafeln, während das sekundäre in Nadeln erscheint.

Manganphosphate. — Es konnten nur die beiden in der Literatur beschriebenen Phosphate 3 MnO, P₂O₅, 7,5 H₂O und 5 MnO, 2 P₂O₅, 5 H₂O erhalten werden. Ersteres entsteht, wenn man mindestens 2½ Mol. Mangancarbonat mit 1 Mol. Phosphorpentoxyd turbiniert, als aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Bei Anwendung von 3 Mol. Mangancarbonat auf 1 Mol. Phosphorpentoxyd bleibt schon leicht etwas Mangancarbonat unverändert. Das Carbonat ist unter Luftabschluss zu fällen und die Behandlung in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen, wenn das Salz frei von Oxydationsprodukten bleiben soll.

Das Phosphat $2,5 \text{ MnO}$, P_2O_5 , $2,5 \text{ H}_2\text{O}$ entsteht beim Turbinieren von 2 Mol. Mangancarbonat mit 1 Mol. Phosphorpentoxyd, wobei in der Mutterlauge nur wenig Manganion verbleibt. Es bildet strahlige Nadelbündel, in der Hitze grössere, hexagonale Prismen. Auf Anführung von Analysen dieser bereits bekannten Salze sei verzichtet und nur erwähnt, dass das letzte Salz auch einmal mit einem höheren Wassergehalt, der Formel 5 MnO , $2 \text{ P}_2\text{O}_5$, $8 \text{ H}_2\text{O}$ entsprechend, erhalten wurde.

Berylliumphosphate. — In der Literatur sind nur die Phosphate 3 BeO , P_2O_5 , aq., und 2 BeO , P_2O_5 , aq., dagegen keine basischen Salze beschrieben. Kein Metall scheint aber geeigneter zur Bildung solcher zu sein, als das Beryllium. — Das käufliche Berylliumcarbonat enthält, wie in der Literatur mehrfach erwähnt, stets Ammoniak. Auch das unsere (purissimum *Merck*) zeigte einen Gehalt von 3,24% Ammoniak, der beim Auswaschen nicht verschwindet. Den Ammoniakgehalt kann man somit als einen Indikator für bei der Reaktion unangegriffen gebliebenes Ausgangsmaterial benutzen. Die Gegenwart von Berylliumhydroxyd vermochten wir an dessen Anfärbung mit Alizarinfarbstoffen zu erkennen. Als wir gereinigtes Hydroxyd mit alizarinsulfosaurem Natrium anfärbten und dann mit Phosphorsäure zu „basischem“ Salz umsetzten, zeigten sich anfangs noch viele stark gefärbte Stellen, die dann auf Kosten der ungefärbten abnahmen und schliesslich völlig verschwanden.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir anstellten, seien nur wenige angeführt. Stets wurde die abgewogene Menge von Carbonat, einige Gramm, in 100 g Wasser aufgeschwemmt und dann die Phosphorsäure zugesetzt. Das anfangs fast kolloïd verteilte Berylliumcarbonat hatte sich dann beim Rühren unter Erwärmung in etwa einer halben Stunde schon scheinbar umgesetzt und es setzte sich am Boden ein relativ schwerer, flockiger Niederschlag von Phosphat ab. Verwandte man mehr als 3 Mol. Berylliumcarbonat auf 1 Mol. Phosphorpentoxyd, so enthielt der Niederschlag stets noch Kohlensäure, auch wenn während vier Wochen dauernd gerührt wurde. Er enthielt auch, wenn das käufliche Carbonat verwendet wurde, etwas Ammoniak, es war also etwas vom Ausgangsmaterial in ihn übergegangen. Aber dessen Menge war gering und keinesfalls dem Überschuss des Salzes an BeO über die Zusammensetzung des tertiären Salzes entsprechend.

Die komplette Analyse eines Salzes, das wir als 4 BeO , P_2O_5 , aq., ansprechen möchten, ergab z. B.:

	BeO	P_2O_5	CO_2	H_2O	NH_3
Mol.-Quot.	4,7	1	0,65	10	0,36

Wir haben uns weiter davon überzeugt, dass die Überschüsse an Base nicht etwa durch Hydrolyse entstanden, die sich bei dem langdauernden Rühren des Carbonats in Wasser vollzog. Dagegen spricht auch, dass die Mutterlauge auch bei stark basischen Salzen noch recht sauer waren; sicherlich hätte die freie Säure freies Berylliumhydroxyd gelöst, falls solches vorhanden gewesen wäre.

Es sei zuerst der Versuch beschrieben, der uns zum basischsten Berylliumphosphat, das wir erhielten, geführt hat. Hierzu wurde ein Berylliumhydroxyd verwandt, das durch besondere Darstellung frei von Kohlensäure und Ammoniak war. Ausgangsmaterial bildeten 6 Berylliumoxyd auf 1 Phosphorpentoxyd. Die Umsetzung zwischen dem Hydroxyd und der Säure erfolgt sehr rasch; es entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag unter der klar gewordenen Flüssigkeit, der wie alle Berylliumphosphate nicht krystallisiert erscheint, auch die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht, sondern unter dem Mikroskop ein Haufwerk durchsichtiger Kugeln darstellt, die wie Fliegenieer aneinandergeklebt sind. Die Mutterlauge reagiert auch nach tagelangem Digerieren sauer und ergibt mit Ammoniak etwas Berylliumhydroxyd.

0,1646 g Subst. gaben 1,3812 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO ₃				
0,5039 g Subst. gaben 0,1860 g H ₂ O				
CO ₂ und NH ₃ nicht vorhanden.				
6 BeO, P ₂ O ₅ , 9 H ₂ O	Ber.	BeO 33,0	P ₂ O ₅ 31,2	H ₂ O 35,8%
	Gef.	„ 31,5 (Diff.)	„ 31,5	„ 37,0%
Molekularverhältnis: 5,7 BeO, 1 P ₂ O ₅ , 9,2 H ₂ O				

Ein weniger basisches Salz entstand bei Anwendung geringerer Mengen von Berylliumoxyd, so wurde ein Ansatz mit 4 BeO, 1 P₂O₅ gemacht, bei dem das Berylliumoxyd durch Erhitzen von käuflichem Carbonat auf schwache Rotglut von Ammoniak und Kohlendioxyd befreit war. Die Digestion wurde während fünf Tagen in der Siedehitze durchgeführt, die Mutterlauge war stark sauer, das Phosphat körnig, griessartig.

0,1096 g Subst. gaben 1,1080 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 12 MoO ₃				
0,5539 g Subst. gaben 0,1721 g H ₂ O				
0,3233 g Subst. gaben 0,1002 g H ₂ O				
4,5 BeO, P ₂ O ₅ , 6,5 H ₂ O	Ber.	P ₂ O ₅ 38,1	BeO 30,4	H ₂ O 31,5%
	Gef.	„ 38,0	„ 31,0 (Diff.)	„ 31,0%

Auf Anführung der zahlreichen anderen Versuche, besonders solcher, die wir mit kohlen säurehaltigem Phosphat anstellten, sei verzichtet. Die Existenz eines Phosphates mit 4 BeO auf 1 P₂O₅ scheint sicher nachgewiesen und dieses kann noch grössere Mengen Berylliumoxyd aufnehmen (feste Lösungen?), ohne dass letzteres frei erscheint. Da auch das gewöhnliche, tertiäre Phosphat, 3 BeO, P₂O₅, aq., existiert, so kann man auch dies als den Endpunkt der Reihe fester Lösungen betrachten.

Arsenate.

Kupferarsenate. — Auf die Untersuchung der Kupferarsenate wurde verzichtet, da dieselben aus der älteren Literatur bereits genügend bekannt erscheinen. Es wurden hier auf nassem Wege erhaltene Verbindungen beschrieben, in denen das Verhältnis CuO:As₂O₅ wie 2:1, 2½:1, 8:3, 3:1, und 4:1 ist. Ausserdem sind Mineralien bekannt, in denen dies Verhältnis 5 bis 8:1 ist.

Cadmiumarsenate. — In der Literatur sind die Verbindungen Cd₃(AsO₄)₂, 1½ H₂O, 5 CdO, 2 As₂O₅, 5 H₂O und CdHAsO₄, H₂O beschrieben. Die erste entsteht aus Carbonat und Arsensäure bei Anwendung berechneter Verhältnisse nach unseren Versuchen sicherlich

nicht, an ihrer Stelle bildet sich die zweite, während auch nach dreitägigem Rühren in der Hitze der Rest des Carbonates unverändert ist. Diese zweite Verbindung entsteht auch, wenn man 2 Mol. Cadmiumcarbonat auf 1 Mol. Arsenpentoxyd anwendet. Schon nach zweistündigem Rühren bei 90° hat sie sich als schwerer, weisser Niederschlag abgesetzt, der im Mikroskop sehr schön und einheitlich krystallisiert aussieht (lange Stäbchen). Die Mutterlauge ist natürlich sehr sauer. Ob bei Verwendung noch stärkerer Säure CdHAsO_4 entsteht, wurde nicht untersucht, ist aber nach den zuverlässigen Untersuchungen von *de Schulzen*¹⁾ wahrscheinlich.

Die folgende Analyse bezieht sich auf ein Produkt, bei dem 2 Mol. CdCO_3 auf 1 Mol. As_2O_5 angewandt worden waren:

	0,4771 g Subst. gaben	0,1972 g		0,0375 g	
	0,4301 g Subst. gaben				
5 CdO , 2 As_2O_5 , 5 H_2O	Ber. As_2O_5	38,0	H_2O	9,0%	
	Gef. „	38,5	„	8,7%	

Nickelarsenate. — In der Natur kommen Verbindungen mit 5 und 4 NiO auf 1 As_2O_5 vor; ausserdem wurden künstlich solche mit 3, $2\frac{1}{2}$, und 2 NiO auf 1 As_2O_5 dargestellt. Wir erhielten alle diese Verbindungen, bis auf die letzte, deren Darstellung wir nicht versuchten. Auch die bisher nur mineralisch bekannten erhielten wir synthetisch, jedoch war bei uns das basischste Glied ein wenig carbonathaltig und das sauerste etwas zu reich an Base. Keines der Produkte war deutlich krystallisiert, alle waren feinkörnig und einander sehr ähnlich, jedoch das sauerste heller. Es macht den Eindruck, dass sie alle Glieder einer kontinuierlichen Reihe sind.

Die Verbindungen mit 4 und 3 NiO auf 1 As_2O_5 erhält man schon bei eintägigem Rühren von Nickelcarbonat mit der berechneten Menge Arsensäure auf dem Wasserbade frei von jedem Kohlensäuregehalt. 5 NiO , As_2O_5 enthält nach dieser Zeit noch merklich Kohlendioxyd und nach 10 Tagen noch geringe Mengen, doch waren diese für Aufstellung der Formel zu vernachlässigen. Schon das tertiäre Salz hat offenbar Neigung zu hydrolysieren, denn seine Mutterlauge ist etwas sauer und schwach grün. — Als 2 Nickeloxyd auf 1 Arsenpentoxyd angewandt wurde, hatte der Bodenkörper nahezu die Zusammensetzung $2\frac{1}{2}$ NiO , As_2O_5 , 8 H_2O (er war etwas saurer).

	0,1355 g Subst. gaben	0,2102 g			
	0,2492 g Subst. gaben				
5 NiO , As_2O_5 , 18 H_2O	Ber. NiO	40,1	H_2O	35,0%	
	Gef. „	40,2	„	35,1%	
	0,1615 g Subst. gaben	0,2386 g			
	0,5066 g Subst. gaben				
4 NiO , As_2O_5 , 14 H_2O	Ber. NiO	38,3	H_2O	32,3%	
	Gef. „	38,2	„	31,5%	

¹⁾ Bl. [3] I, 476 (1889).

0,5021 g Subst. gaben	0,6388 g Nickel-Dimethylglyoxim		
0,6432 g Subst. gaben	0,1970 g H ₂ O		
3 NiO, As ₂ O ₅ , 11 H ₂ O	Ber. NiO 34,3	H ₂ O 30,4%	
	Gef. „ 32,8	„ 36,4%	
0,2325 g Subst. gaben	0,2875 g Nickel-Dimethylglyoxim		
0,2189 g Subst. gaben	0,0577 g H ₂ O		
2½ NiO, As ₂ O ₅ , 8 H ₂ O	Ber. NiO 33,3	H ₂ O 25,7%	
	Gef. „ 31,9	„ 26,4%	

Es ist bemerkenswert, dass der Wassergehalt bei Vermehrung um 1 Mol. NiO niemals um weniger als um 3 Mol. steigt.

Kobaltarsenate. — Das in der Literatur beschriebene Kobaltarsenat 4 CoO, As₂O₅, H₂O liess sich aus Carbonat und Arsensäure nicht herstellen. Die Mischung der berechneten Mengen der Ausgangsmaterialien enthielt auch nach mehrtägigem Rühren in der Wärme noch reichlich Carbonat. Dagegen wird das ebenfalls beschriebene 3 CoO, As₂O₅, 8 H₂O auf dem erwähnten Wege leicht in kleinen Nadeln erhalten. Auch das schon beschriebene 5 CoO, 2 As₂O₅, aq., konnten wir leicht darstellen, es ist nicht nadelartig, sondern bildet feine Körnchen. Es enthielt aber, an der Luft getrocknet, nach recht verschiedenen Darstellungsmethoden immer viel mehr Wasser, als in der Literatur beschrieben, einmal 7½, ein andermal 14 H₂O auf 1 As₂O₅. Dieses Salz entsteht, wenn man 2 Mol. Kobalt(II)oxyd mit 1 Mol. Arsenpentoxyd turbiniert, ist aber dann noch mit einem Fremdsalz verunreinigt. Rein erhält man es bei Verwendung von 1½ Mol. CoO auf 1 As₂O₅.

Aus 2 CoCO ₃ und 1 As ₂ O ₅ :	0,1691 g Subst. gaben	0,0433 g Co	
	0,2157 g Subst. gaben	0,0558 g Co	
	0,3324 g Subst. gaben	0,0828 g H ₂ O	
5 CoO, 2 As ₂ O ₅ , 15 H ₂ O	Ber. CoO 33,8	H ₂ O 24,4%	
	Gef. „ 32,8	„ 24,9%	

Aus 1½ CoCO ₃ und 1 As ₂ O ₅ :	0,2195 g Subst. gaben	0,0492 g Co	
	0,7297 g Subst. gaben	0,2795 g H ₂ O	
5 CoO, 2 As ₂ O ₅ , 28 H ₂ O	Ber. CoO 28,7	H ₂ O 37,7%	
	Gef. „ 28,6	„ 37,8%	

Manganarsenate. — In der Natur kommen sehr stark basische Manganarsenate vor, ausserdem erhielt man auf nassem Wege die Verbindungen 3 MnO, As₂O₅, H₂O, 5 MnO, 2 As₂O₅, 2 bzw. 5 H₂O und 2 MnO, As₂O₅, 3 H₂O. Wir konnten auf nassem Wege mit Sicherheit basische Salze nicht erhalten. Bei Anwendung von mehr als 3 Mol. Mangancarbonat auf 1 Mol. Arsenpentoxyd boten die Produkte keine Garantie der Reinheit. Ferner entstand die Verbindung 5 MnO, 2 As₂O₅ mit einem anderen Wassergehalt, als in der Literatur beschrieben, nämlich mit sechs Mol., als wir 2 Mol. Mangancarbonat auf 1 Mol. Arsenpentoxyd verwendeten. Sie bildet sich also in ausgesprochen saurer Mutterlauge. Die Verbindung 2 MnO, As₂O₅, aq., beobachteten wir nicht, doch kann ihre Existenz noch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Interessant sind bei den Manganarsenaten die Formumwandlungen, die die anfänglichen Umsetzungsprodukte erleiden. Es bilden sich zuerst gelatinöse Massen, die bei Bildung des tertiären Salzes in Nadeln übergehen, bei Bildung der Verbindung 5 : 2 in kleine Würfel, die sich mit der Zeit tafelig ausbilden. Mikrophotographische Aufnahmen lassen diese Umwandlung gut verfolgen.

	0,2868 g Subst. gaben	0,1509 g As_2S_3	
	0,3489 g Subst. gaben	0,0388 g H_2O	
	0,3486 g Subst. gaben	0,0396 g H_2O	
$2\frac{1}{2} \text{MnO}, \text{As}_2\text{O}_5, 3 \text{H}_2\text{O}$	Ber. As_2O_5	49,9	H_2O 11,6%
	Gef. „	49,1	„ 11,1; 11,3%

Berylliumarsenate. — Diese Verbindungen sind bisher noch kaum untersucht. Wie bei den Phosphaten entstehen leicht „basische“ Salze, die nun aber hier schöne Krystallform zeigen. Die Zusammensetzung des Salzes ist stets basischer, als sich aus den angewandten Mengen berechnen lässt, die Mutterlauge hinterbleibt daher sauer. Turbinirt man 4 Mol. Berylliumcarbonat mit 1 Mol. wässriger Arsensäure, so entsteht bei 90° nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag. Dieser setzt sich ab und zeigt das gleiche Aussehen wie die Berylliumphosphate, nämlich nach Art der Fliegeneier zusammengesetzte, kugelige Aggregate. Rührt man dann unter Erhitzung weiter, so treten nach längerer Zeit, z. B. nach vier Tagen, plötzlich Krystalle auf, die sich bald vermehren. Es sind quadratische Prismen, die im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols bei je 45° eine Auslöschung zeigen. Der gänzlich carbonatfreie Niederschlag wurde nach 48-stündigem Trocknen an der Luft auf Ton analysiert:

	0,4150 g Subst. gaben	0,2012 g As_2S_3	
	0,4402 g Subst. gaben	0,1437 g H_2O	
$4\frac{1}{2} \text{BeO}, \text{As}_2\text{O}_5, 9 \text{H}_2\text{O}$	Ber. As_2O_5	45,6	H_2O 32,1%
	Gef. „	45,2	„ 32,2%

Verwendet man nur 3 Mol. Berylliumcarbonat auf 1 Mol. Arsenpentoxyd, so treten ganz die gleichen Erscheinungen auf, der Niederschlag ist etwas ärmer an Berylliumoxyd:

	0,3807 g Subst. gaben	0,1891 g As_2S_3	
	0,3061 g Subst. gaben	0,1439 g As_2S_3	
	0,3061 g Subst. gaben	0,0600 g BeO	
$4 \text{BeO}, \text{As}_2\text{O}_5, 10 \text{H}_2\text{O}$	Ber. BeO	19,6	As_2O_5 45,1%
	Gef. „	19,6	„ 45,1%

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

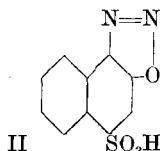
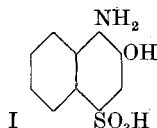
Über Konstitution und Abbau der nitrierten 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure

(1. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli, F. Knapp, E. Merz und A. Zimmermann.

(30. IX. 29.)

Die von *M. Schmidt*¹⁾ entdeckte und vor allem von *M. Böniger*²⁾ genauer untersuchte 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (I), die erhebliches technisches Interesse besitzt, setzte bekanntlich als *o*-Amino-phenol der Diazotierung anfangs Schwierigkeiten entgegen, da sie durch salpetrige Säure zu 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure oxydiert wird. Die Diazotierung gelang der Firma *J. R. Geigy (T. Sandmeyer)*³⁾ im Jahre 1904 mit Nitrit unter Zusatz von Kupfersulfat und Vermeidung freier Mineralsäure, wodurch zum ersten Mal die 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure bzw. ihr inneres Anhydrid in reiner Form erhalten wurde. Die von den Erfindern angenommene „Diazoxyd-form“ (II) mit freier Sulfo-gruppe wurde von *M. Battegay* und *J. Schmitt*⁴⁾ experimentell bestätigt.



Diese ringförmige Diazo-Verbindung ist vermöge ihrer besonderen Konstitution bekanntlich sehr stabil; sie lässt sich ohne Zersetzung auf 80—100° erhitzen. Ferner lässt sie sich nitrieren⁵⁾, bromieren⁶⁾ und sulfonieren⁷⁾.

Uns interessierte vor allem das Nitrierungsprodukt (III), welches durch Kupplung mit α - und β -Naphtol die Eriochromschwarz-Marken *T* und *A* gibt (*J. R. Geigy A.-G., Hans Hagenbach*)⁸⁾. Dass die Kupplung

¹⁾ J. pr. [2] **44**, 513 (1891).

²⁾ B. **27**, 23 (1894).

³⁾ D. R. P. 171 024, Frdl. **8**, 640. Vergl. hierzu auch *Weiler-ter Meer*, Diazotierung in essigsaurer Lösung, D. R. P. 155 083, Frdl. **7**, 405; *Kalle & Co.*, Zusatz von Zink, Nickel- und Quecksilbersalzen, D. R. P. 175 593, Frdl. **8**, 648 ff.; *Badische Anilin- und Sodafabrik*, Zusatz von Alkali- und Erdalkalisalzen, D. R. P., 189 179, Frdl. **8**, 654.

⁴⁾ Bl. [4] **41**, 205 (1927); C. **1927**, I. 2075.

⁵⁾ *J. R. Geigy A.-G. (H. Hagenbach)*, D. R. P. 164 655 (1904); Frdl. **8**, 647. Vergl. auch *Kalle & Co.*, D. R. P. 176 619; Frdl. **8**, 653.

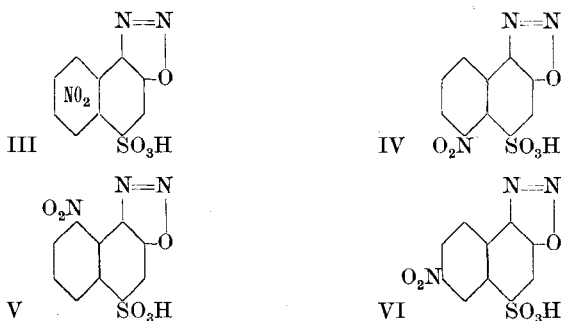
⁶⁾ Chemische Fabrik vorm. *Sandoz*, D. R. P. 236 656; Frdl. **10**, 788.

⁷⁾ *Kalle & Co.*, D. R. P. 176 618, 176 620; Frdl. **8**, 651, 652.

⁸⁾ D. R. P. 169 683; Frdl. **8**, 673. *G. Schultz*, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 241, 242.

mit α -Naphthol trotz freier p-Stellung in Ortho stattfindet, haben *H. E. Fierz* und *H. Brütsch*¹⁾ bewiesen.

Unbestimmt blieb nur noch der Ort der Nitro-gruppe, doch erschien es nach allen Erfahrungen äusserst wahrscheinlich, dass dieselbe in der freien Naphthalinhälfte eine α -Stellung (5 oder 8) besetzen würde, dass also die nitrierte Diazoxyd-naphthalin-sulfosäure die Struktur IV oder V habe. Dementsprechend ist auch das Eriochromschwarz, teilweise mit Fragezeichen, bisher in diesem Sinn formuliert worden²⁾.



Da uns die Stellung der Nitrogruppe hinsichtlich der Substitutionsregeln wie auch aus präparativen Gründen interessierte, haben wir sie durch Abbau zu beweisen versucht, kamen aber dabei zu dem überraschenden Ergebnis, dass die Nitrogruppe in 6-Stellung steht, entsprechend der Formel VI, dass also eine freie Naphthalinhälfte hier in einer β -Stellung nitriert wird.

Bei unsern Versuchen gingen wir zuerst vom Eriochromschwarz *T* aus und unterwarfen es der reduktiven Spaltung mit Stannochlorid, wobei wir neben 2-Amino-1-naphthol eine Diaminonaphthol-sulfosäure (als Chlorhydrat) in schönen Krystallen erhielten, die wir bei anderer Gelegenheit beschreiben werden. Für die direkte Konstitutionsermittlung war sie aber wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit und mit Rücksicht auf ihre zwei Amino-gruppen zunächst weniger geeignet.

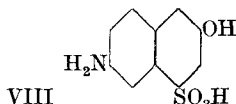
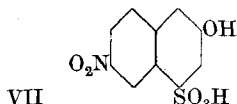
Als günstigstes Material zu diesem Zweck erwies sich vielmehr die Diazo-komponente des Eriochromschwarz, die vorher erwähnte Nitro-verbinding der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure, die uns in grösserer Menge von der Firma *J. R. Geigy* in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Wir formulieren den Abbau dieser Säure vorgreifend mit der Nitrogruppe in 6-Stellung (Formel VI) und wollen im folgenden die Berechtigung dieser Auffassung begründen.

Um von den vier Substituenten zunächst einmal die Diazogruppe zu eliminieren, haben wir die Substanz mit Alkohol unter Zusatz von Kupfer(I)oxyd-paste verkocht. Dabei zeigt sich die Stabilität der

¹⁾ *Helv.* **4**, 380 (1921).

²⁾ Vergl. z. B. *Helv.* **4**, 380 (1921), **6**, 160 (1923); *G. Schultz*, Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 241, 242.

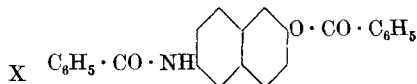
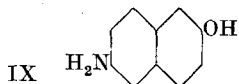
Diazoverbindung darin, dass die Entazotierung recht langsam verlief. Eine fortlaufende Messung des entweichenden Stickstoffs zeigte, dass erst nach fünf Stunden die Reaktion quantitativ ist, so dass es zweckmässig ist, die Verkochung auf sechs Stunden zu verlängern. Durch Eindampfen der Lösung erhielten wir einen Krystallbrei von Nitro-naphtol-sulfosäure (Formel VII), die zweckmässig in Form ihres schön krystallisierten braungelben Natriumsalzes isoliert und analysiert wurde.



Durch Reduktion dieser Nitro-naphtol-sulfosäure mit Zinkstaub und Salzsäure erhielten wir die entsprechende Amino-naphtol-sulfosäure (Formel VIII). Eine Durchsicht der Literatur zeigte, dass eine 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure nur kurz erwähnt ist. Sie wurde von V. H. Veley¹⁾, der sie von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* erhalten hatte, neben andern Amino-naphtol-sulfosäuren auf ihre Affinitätskonstante untersucht, doch sind Darstellung und Eigenschaften der Substanz nicht angegeben. (Die ausserdem noch in Betracht kommenden 8- und 5-Amino-2-naphtol-4-sulfosäuren sind in der Literatur unbekannt.) Wir erhielten die Säure in fast farblosen glänzenden Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich in Alkalien leicht mit starker blauer Fluorescenz lösen.

Um zu einer „rein organischen“ Substanz zu gelangen, haben wir darauf noch die Sulfogruppe eliminiert, was sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung nach der Methode von P. Friedländer und Ph. Lucht²⁾ bewerkstelligen liess. Die Ablösung gelingt bei 50—80° mittelmässig leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Das erhaltene Aminonaphtol (Formel IX) war nun zu identifizieren. Da mehrere Amino-naphtole nach Angaben der Literatur nahe beieinander liegende und zudem unscharfe Zersetzungspunkte zeigen, sind wir zunächst einem Vorschlag von F. Sachs³⁾ gefolgt und haben unser Aminonaphtol gleich in die Dibenzoyl-Verbindung übergeführt (Formel X), die nach dem Umkrystallisieren bei 228—230° schmolz (unkorr.).



Für die Dibenzoyl-derivate der in Betracht kommenden Amino-naphtole finden sich in der Literatur folgende Schmelzpunktangaben:

- Dibenzoyl-5-amino-2-naphtol 233° bzw. 223°
- Dibenzoyl-6-amino-2-naphtol 233,5°
- Dibenzoyl-7-amino-2-naphtol 187°
- Dibenzoyl-8-amino-2-naphtol 208°

¹⁾ Soc. **91**, 1249 (1907); C. **1907**, II. 993.

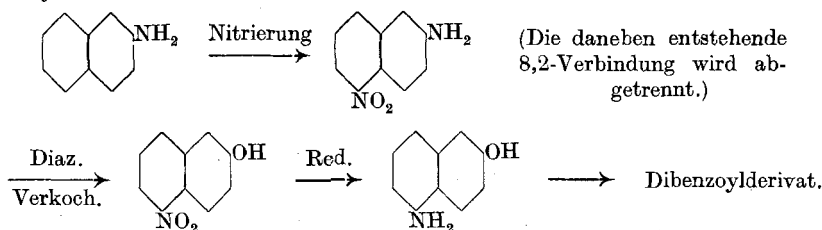
²⁾ B. **26**, 3030 (1893).

³⁾ B. **39**, 3009 (1906).

Danach war die zunächst in Betracht kommende 8-Stellung der Amino-gruppe ausgeschlossen¹⁾, ebenso die 7-Stellung, während die 5- und 6-Stellung geprüft werden mussten.

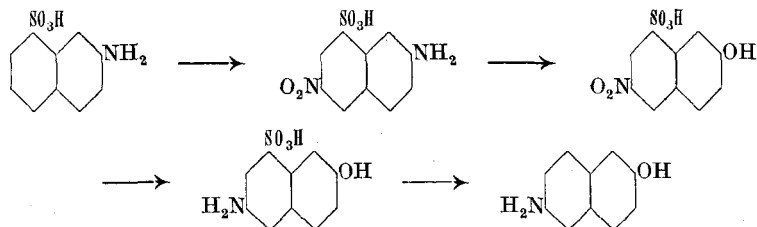
Für das Dibenzoylderivat des nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls wahrscheinlichen 5-Amino-2-naphtols findet sich in *Richter's* Lexikon der Smp. 233⁰ angegeben, in der übrigen Literatur einmal²⁾ die Angabe 233⁰ und zweimal³⁾ die Angabe 223⁰. Da sich alle Angaben auf Arbeiten desselben Verfassers beziehen, scheint teilweise ein Druckfehler vorzuliegen.

Wir haben daher das Präparat neu dargestellt, indem wir dem Arbeitsgang von *P. Friedländer* und *St. Szymansky*⁴⁾ folgten, der auf nachstehenden Umsetzungen beruht, und das Produkt schliesslich benzoilylierten.



Das Dibenzoyl-derivat schmolz bei 223⁰, also ist der niedrigere Schmelzpunkt der richtige. Eine Mischprobe mit dem Dibenzoyl-derivat unseres Abbauproduktes schmolz schon bei 208⁰; die beiden Körper waren mithin verschieden.

Es blieb also nur noch die 6,2-Verbindung übrig (Lit.-Smp. 233,5⁰). Das 6-Amino-2-naphtol ist von *A. Jacchia*⁵⁾ beschrieben worden, der es auf folgendem Wege erhielt:



Wir wiederholten daher die Arbeit von *Jacchia*, welche uns allerdings in ihren letzten Stadien nur bescheidene Ausbeuten gab. Das Amino-naphtol wurde nicht isoliert, sondern direkt benzoilyliert und gab eine Dibenzoyl-Verbindung, welche nach wiederholtem Umkrystalli-

¹⁾ Die Bestätigung mittels der Chlor-naphtole und freien Amino-naphtole vergl. weiter unten.

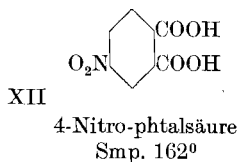
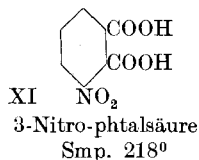
²⁾ C. 1906, III. 931.

³⁾ B. 39, 3025 (1906); D. R. P. 173522, Frdl. 8, 172.

⁴⁾ B. 25, 2076 (1892). ⁵⁾ A. 323, 127 (1902).

sieren zwar nicht ganz den von *F. Sachs*¹⁾ angegebenen Smp. 233,5° zeigte, sondern bei 229—230° schmolz, also ebenso wie unsere Substanz. Die beiden Körper erwiesen sich durch die Mischprobe, die ebenfalls bei 228—230° schmolz, als identisch.

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse nahmen wir die Oxydation der Nitro-diazo-oxy-naphtalin-sulfosäure (VI) vor. Stand die Nitrogruppe in einer α -Stellung, so musste 3-Nitrophtalsäure (α -Nitro-phtalsäure, Formel XI) resultieren, bei einer β -ständigen Nitrogruppe hingegen 4-Nitro-phtalsäure (β -Nitro-phtalsäure, Formel XII). Die Oxydation der Nitro-diazo-Verbindung lieferte uns 4-Nitro-phtalsäure vom Smp. 162°, bestätigte also die β -Stellung der Nitrogruppe²⁾. Die Säure wurde mit einem nach Angaben der Literatur dargestellten Präparat sorgfältig verglichen; ebenso erwiesen sich die beiden Anhydride, die den Smp. 114° zeigten, als identisch. (Das Anhydrid der 3-Nitro-phtalsäure schmilzt hingegen bei 160—170°.)



Soweit waren die Versuche gediehen, als nach einem Vortrag des einen von uns³⁾ über die Ergebnisse Herr Prof. Dr. *M. Battegay* (Mulhouse) uns freundlichst darauf aufmerksam machte, dass nach seiner gemeinsam mit *J. Schmitt* ausgeführten Untersuchung⁴⁾ die Nitrogruppe vorwiegend in 8-Stellung und zum kleineren Betrage in 5-Stellung stehe. Nach gegenseitigem Austausch unserer Resultate kamen wir überein; diese Divergenz beiderseitig weiter zu prüfen. Wenn wir im folgenden unsere Resultate bestätigen⁵⁾ konnten, so nahmen wir doch gern diesen Anlass wahr, unsere Versuche nochmals zu prüfen, weiter auszudehnen und durch Einbeziehung weiterer Abbaumethoden auf eine breitere Grundlage zu stellen.

Nachdem unsere bisherigen (mit *F. Knapp* erhaltenen) Resultate von einem andern Mitarbeiter (*E. Merz*) wiederholt und bestätigt waren, prüften wir zunächst die Frage, ob in dem Nitro-diazo-körper drei Isomere vorliegen könnten (5-, 6- und 8-Nitro), die uns vielleicht zum Teil entgangen wären, obwohl wir bei der leicht durchführbaren

¹⁾ B. 39, 3025 (1906). Ob der Schmelzpunkt korrigiert ist, ist nicht angegeben.

²⁾ 3-Nitro-phtalsäure schmilzt bei 218°.

³⁾ Vergl. das Referat über die Sitzung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft vom 25. Februar 1928; Ch. Ztg. 52, 612 (1928).

⁴⁾ Kurze Notiz Bl. [4] 41, 145 (1927). Ausführlich in der 1929 erschienenen Thèse Dr. *Jean Schmitt*.

⁵⁾ Vielleicht kommt die Möglichkeit in Betracht, dass die genannten Autoren ein anderes Ausgangsmaterial als wir verwendet haben; unsere Angaben beziehen sich auf das technische Produkt der Firma *Geigy*.

Reinigung unserer Produkte niemals den Eindruck von Isomeren-Gemischen hatten. Wir prüften daher zunächst die Ausbeuten nach.

Die ersten Stadien des Abbaus geben gute Ausbeuten; aber die Abspaltung der Sulfo-gruppe, welche zum Amino-naphtol führt, gibt nur bis 40% der Theorie, wie das übrigens bei solchen Entsulfonyierungen meistens der Fall ist.

Es wurde daher erneut das Studium der *Oxydation* (mit *E. Merz*) vorgenommen. Dabei fanden wir, dass der oxydative Abbau, welcher bei der Nitro-diazo-Verbindung nicht besonders glatt verläuft, viel besser gelingt, wenn man zuerst die Diazogruppe eliminiert und die Nitro-naphtol-sulfosäure (Formel VII) mit berechneten Mengen von alkalischem Permanganat reagieren lässt. Wir erhielten nunmehr die 4-Nitro-phtalsäure (β -Nitro-phtalsäure, XII) in einer Ausbeute von 67% der Theorie, und zwar war das Rohprodukt schon nahezu rein. Die Reinigung und Identifizierung ist im experimentellen Teil näher beschrieben.

Besonderen Wert legten wir auf die Fraktionierung unserer rohen Nitro-phtalsäure, um nach dem eventuell vorhandenen Isomeren zu fahnden. Wir haben zu diesem Zweck die in der Literatur beschriebene „Estertrennung“ ausgeführt, fanden aber auch bei Verarbeitung grösserer Mengen (24 g) in allen Fraktionen nur 4-Nitro-phtalsäure. Daneben haben wir uns an künstlichen Gemischen überzeugt, dass kleine Mengen 3-Nitro-phtalsäure neben viel 4-Nitro-phtalsäure wohl nachweisbar wären.

Wir haben die Oxydation übrigens nicht nur mit dem Produkt der Firma *Geigy* ausgeführt, sondern auch mit einem andern Präparat, das von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel nach einem etwas andern Verfahren nitriert war. Auch hier haben wir beim oxydativen Abbau nur 4-Nitro-phtalsäure gefunden.

Bei der weiteren Nachprüfung haben wir auch unser 6-Amino-2-naphtol (Formel IX) in freiem Zustande in grösserer Menge dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt. In der Literatur finden sich die Schmelzpunkte:

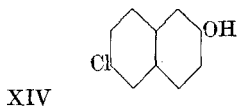
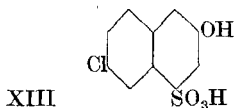
- 5-Amino-2-naphtol Smp. 185° (zers.)
- 6-Amino-2-naphtol Smp. 190—195° (zers.)
- 7-Amino-2-naphtol Subl. 200°, Smp. 208°
- 8-Amino-2-naphtol Zers. 212—218°; 206°.

Unser Rohprodukt zeigte gewöhnlich den Zersetzungspunkt etwa 195—197°, ähnlich der Literaturangabe für 6-Amino-2-naphtol, nach mehrfachem Umkrystallisieren aber den konstanten Zersetzungspunkt 212—213°. Dieser höhere Zersetzungspunkt ist durch die grössere Reinheit unseres Präparates zu erklären. (Vom 8-Amino-2-naphtol, das einen ähnlichen Zersetzungspunkt besitzt, und das wir uns durch Natronschmelze von *Cleve-Säure-1,7* darstellten¹⁾, erwies es sich durch die Mischprobe als verschieden).

Eine Wiederholung der Benzoylierung mit unserem reinen Produkt ergab wieder Identität mit Dibenzoyl-6-amino-2-naphtol.

¹⁾ Vergl. *Cassella & Co.*, D. R. P. 69458; *Frld.* 3, 476; *Friedländer und Zinberg*, B. 29, 41 (1896).

Immerhin erschien uns noch eine weitere Bestätigung wünschenswert. Es wurde daher (mit *A. Zimmermann*) analog den Angaben von *M. Battegay* und *J. Schmitt*¹⁾ die Amino-naphtol-sulfosäure (Formel VIII) diazotiert und durch Verkochen mit Salzsäure und Cuprochlorid in die Chlor-naphtol-sulfosäure (XIII) übergeführt. Dann wurde mit Natriumamalgam die Sulfogruppe abgespalten und das erhaltene Chlor-naphtol (Formel XIV) mit einem nach *A. Claus* und *O. Zimmermann*²⁾ erhaltenen 6-Chlor-2-naphtol identifiziert.



Die Identifizierung wurde auch auf die *m*-Nitrobenzoyl-derivate der beiden Substanzen (Schmelzpunkt und Mischprobe) ausgedehnt.

Dass das Chlor-naphtol von *Claus* und *Zimmermann* wirklich die 6,2-Verbindung (Formel XIV) ist, geht hervor 1. aus der Bildung aus 2-Naphtol-6-sulfosäure neben 2,6-Dichlor-naphtalin, 2. aus der Oxydierbarkeit zu 4-Chlor-phthalensäure vom Smp. 148^o, und 3. aus der Darstellbarkeit aus 1,6-Dichlor-2-naphtol durch Wegreduzieren des Chlor-atoms in 1-Stellung³⁾. Das noch nicht beschriebene 1,6-Dichlor-2-naphtol haben wir bei dieser Gelegenheit dargestellt.

(Unser Chlor-naphtol vom Smp. 115^o erwies sich als verschieden vom 8-Chlor-2-naphtol, Smp. 101^o; ein Vergleich mit andern Chlor-naphtolen kommt nach dem Schmelzpunkt nicht in Frage.)

Weitere Versuche wurden ausgeführt, um unsere 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (VIII) in ein Derivat des bekannten 2,6-Dioxy-naphtalins überzuführen, doch gab diese Reaktion schlechte Ausbeuten. Wir führten daher nur zwei Versuche dieser Art aus, indem wir die Diazoverbindung der Amino-naphtol-sulfosäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung verkochten. Dabei schieden sich Krystalle ab, von denen wir zeigen konnten, dass kein Sulton vorlag, wie es bei einer 5-Stellung der Aminogruppe entstehen müsste. Sie bestanden offenbar aus 2,6-Dioxy-naphtalin-4-sulfosäure (XV), denn bei der Eliminierung der Sulfogruppe mit Natriumamalgam⁴⁾ und Benzoylierung erhielten wir Dibenzoyl-2,6-dioxy-naph-

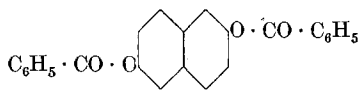
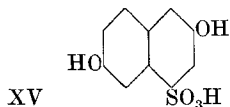
¹⁾ Vergl. Thèse *J. Schmitt*, S. 91.

²⁾ B. **14**, 1484 (1881); *A. Claus* und *M. Dehne*, B. **15**, 321, (1882); *J. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 431165, Frdl. **15**, 304, 305.

³⁾ *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 431165; Frdl. **15**, 304, 305.

⁴⁾ Die 2,6-Dioxy-naphtalin-4-sulfosäure ist bisher nur im D. R. P. 72222, Frdl. **3**, 493 erwähnt, wo ihre Darstellung durch Sulfonierung von 2,6-Dioxy-naphtalin beschrieben ist. Sie soll beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure „äusserst leicht“ die Sulfogruppe wieder verlieren. Da wir letzteres an unserem Präparat nicht bestätigt fanden, mussten wir in unserem Falle Natriumamalgam verwenden. Wir haben vorläufig den Eindruck, dass die Eigenschaften der im Patent beschriebenen Säure eher auf eine 1-Sulfosäure hinweisen könnten, wollen dies aber in Ermangelung weiterer Versuche nicht behaupten.

talin (XVI). Es war identisch mit dem Benzoylierungsprodukt eines nach *R. Willstätter* und *J. Parnas*¹⁾ dargestellten 2,6-Dioxy-naphtalins.



Nachdem nunmehr die Nitrierung der 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure (bezw. ihres ringförmigen inneren Anhydrids, Formel II) in 6-Stellung bewiesen ist, lassen sich auch theoretische Gründe für die Besetzung dieser Stelle anführen.

Wenn es sich einfach um die Nitrierung einer freien Naphtalin-hälfte ohne bestimmten Einfluss einer dirigierenden Gruppe handelte, so müsste z. B. auch die 1-Diazo-4-sulfosäure (Diazo-naphtionsäure) unter den gleichen Bedingungen nitrierbar sein, denn sie ist ähnlich gebaut und unterscheidet sich von der Diazo-oxy-sulfosäure im wesentlichen nur durch das Fehlen des β -Hydroxyls. Wir konnten aber experimentell zeigen, dass die Diazo-naphtionsäure unter den Bedingungen des *Geigy*'schen Nitrierungs-patentes überhaupt nicht nitriert wird. Sie hält die Bedingungen zwar sehr gut aus, wird aber nicht angegriffen, wie wir im experimentellen Teil durch Abbau des Produktes zeigen werden.

Die Nitrierbarkeit der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure ist also nur dem erleichternden Einfluss des β -Hydroxyls zu verdanken. Dann muss dieses Hydroxyl aber auch für den Ort der Nitro-gruppe bestimmend sein.

Nach welcher Stelle dirigiert das Hydroxyl des β -Naphtols den neuen Substituenten? Da eine eigentliche Para-stellung nicht vorhanden ist, dirigiert es zunächst nach der Ortho-stellung, sofern diese frei ist, und zwar kommt von den beiden o-Stellungen zunächst nur die 1-Stellung in Betracht, weil hier die *Thiele*'schen Restvalenzen der α -Stellung begünstigend wirken²⁾. Sobald aber bei besetzter 1-Stellung die andere Naphtalin-hälfte substituiert wird, geht der Substituent in die 6-Stellung, d. h. in die Amphi-stellung zum Hydroxyl, weil diese als „Para-stellung durch beide Kerne hindurch“ wirkt. Dass die Amphi-stellung des Naphtalins am meisten der Para-stellung des Benzols entspricht, zeigt sich bekanntlich auch darin, dass das Amphinaphtochinon grössere Ähnlichkeit mit dem Benzochinon hat als die andern bekannten Naphtochinone³⁾.

Die Bromierung⁴⁾ von 2-Naphtol z. B. gibt daher zunächst 1-Brom-2-naphtol, dann entsteht bei weiterer Einwirkung ohne nach-

¹⁾ B. **40**, 1406 (1907).

²⁾ Die andere o-Stellung (3-Stellung) kommt nicht einmal in zweiter, sondern meist erst in dritter Linie in Betracht, wie z. B. die Bromierung des β -Naphtols zeigt.

³⁾ *R. Willstätter* und *J. Parnas*, B. **40**, 1407 (1907).

⁴⁾ Vergl. *H. Franzen* und *G. Stäuble*, J. pr. [2] **103**, 365 (1921).

weisbare Berührung anderer α -Stellungen 1,6-Dibrom-naphtol. (Erst danach wird die 3-Stellung besetzt). Analog verläuft die Chlorierung.

Die Nitrierung des 2-Naphtols führt direkt zu einem 1,6-Dinitro-2-naphtol¹⁾, indem auch hier die freie Naphtalinhälfte in 6-Stellung reagiert.

Die Sulfonierung des 2-Naphtols führt (über eine wenig beständige 1-Sulfosäure, die sog. Tobias-Säure, hinweg) zur 2-Naphtol-6-sulfosäure (Schäffer-Säure), also ebenfalls zur Besetzung der 6-Stellung. Hier wird der Fall aber dadurch kompliziert, dass bei niederen Temperaturen daneben die 8-Sulfosäure (Croccinsäure) entsteht, die allerdings bei längerem Erwärmen ebenfalls in Schäffer-Säure übergeht. Das besagt also: Bei niederen Temperaturen kommt der Einfluss der Restvalenzen zur Geltung, bei höheren Temperaturen überwiegt der dirigierende Einfluss der Hydroxylgruppe, wobei natürlich die verschiedenen Stabilitätsverhältnisse der Säuren auch noch zu berücksichtigen sind.

Der Wert unserer Versuche scheint uns, neben einer Klärung der Substitutionsfrage, auf präparativem Gebiet zu liegen, indem vor allem gewisse Amphi-Derivate auf dem beschriebenen Wege leicht zugänglich sind. Die Diazogruppe schützt dabei zunächst die 1-Stellung vor Substitution, kann aber selber dann leicht entfernt oder anderweitig umgewandelt werden. Wir hoffen darüber bald weiteres berichten zu können.

Der Direktion der Chemischen Fabrik *J. R. Geigy* und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unseren verbindlichsten Dank.

Experimenteller Teil.

6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel VII).

Als Ausgangsmaterial diente das Nitroderivat der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel III resp. VI), welches die Firma *J. R. Geigy* in Basel nach ihrem D. R. P. 164 655²⁾ durch Nitrieren von 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure³⁾ dargestellt hatte. Das Produkt muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es lag als 45—47-proz. technische Paste vor, die noch etwas nach nitrosen Gasen roch und daher zunächst durch Waschen gereinigt wurde.

Da reines Wasser zu viel Substanz löst, wurden 500 g Paste mit 350 cm³ 10-proz. Salzsäure in einer Schale gründlich verrieben, abgesaugt und mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure nachgespült. Durch möglichst scharfes Absaugen erhielt man etwa 375 g einer bereits pulverigen

¹⁾ *A. Wallach* und *H. Wichelhaus*, *B.* **3**, 846 (1870); der Konstitutionsbeweis folgt aus der weiteren Literatur; vergl. *E. J. van der Kam*, Tabellarische Übersicht der Naphtalinderivate, II. Bd., S. 96.

²⁾ *Frdl.* **8**, 647.

³⁾ *Frdl.* **8**, 640.

gelbbraunen Substanz von ungefähr 50% Trockengehalt. Durch Lösen in Wasser von 70°, Erkaltenlassen und vorsichtigen Zusatz von starker Schwefelsäure erhält man daraus die Nitro-diazoverbindung in klaren gelben Krystallen, doch ist diese letztere Reinigung nicht erforderlich.

Vorversuche ergaben, dass die Verkochung mit Alkohol langsam verläuft. Wohl lässt nach einer Stunde die Stickstoffentwicklung nach, doch ist dann noch viel unveränderte Diazoverbindung vorhanden. Durch Auffangen des Stickstoffs stellten wir fest, dass erst nach fünf Stunden die berechnete Menge entwickelt ist.

60 g 50-proz. Paste werden mit 400 cm³ gewöhnlichem Alkohol in Gegenwart von etwas Kupfer(I)oxyd-paste während sechs Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler verkocht, wobei sich ein starker Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar macht. Aus der heiss filtrierten Lösung werden 350 cm³ abdestilliert; der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einer Krystallmasse von freier Nitro-naphtol-sulfosäure, die etwas Kupfersalz enthält. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit wird sie zweckmässig in ihr Natriumsalz übergeführt, indem man den Destillationsrückstand noch warm mit dem dreifachen Volumen heisser kaltgesättigter Kochsalzlösung versetzt, wobei das Natriumsalz beim Stehen in braungelben Krystallen ausfällt. Es wird mit Kochsalzlösung gewaschen, bis diese nahezu farblos abläuft.

So erhält man zunächst etwa 40 g Rohsubstanz, die wieder in 130 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 400 cm³ heisser kaltgesättigter Kochsalzlösung zur Krystallisation gebracht werden. Nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad beträgt die Ausbeute 27 g. Braune Kryställchen, die beim Verreiben ein intensiv gelbes Pulver mit Stich ins olivgrüne geben.

Für die Analyse wird es aus der drei- bis fünffachen Menge reinen Wassers umkrystallisiert, wobei ein höheres Hydrat entsteht, das auf dem Wasserbad schmilzt und daher zweckmässig zunächst im Exsikkator, dann auf dem Wasserbad und schliesslich bei 150° getrocknet wird.

0,3188 g Subst.	gaben 13,0 cm ³ N ₂ (10°, 736 mm)		
0,2050 g Subst.	gaben 0,1619 g BaSO ₄		
0,2060 g Subst.	gaben 0,0505 g Na ₂ SO ₄		
C ₁₀ H ₆ O ₆ NSNa	Ber. N	S	Na
	4,81	10,97	7,90%
	Gef. „	4,71	„ 10,82
			„ 7,81%

Wenn man die trockene Substanz mit 4 bis 5 Teilen kalten Wassers schüttelt, so geht sie zunächst teilweise in Lösung; dann erstarrt die ganze Masse zu einem Hydrat.

Oxydation der Nitro-naphtol-sulfosäure zu 4-Nitro-phitalsäure.

Zuerst wurden Präparate der Nitro-diazoverbindung oxydiert, indem 50 g 50-proz. Paste mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit einer heissen Lösung von 62 g Kaliumpermanganat portionsweise oxydiert wurden. Die Aufarbeitung geschah ähnlich wie in den im folgenden beschriebenen Versuchen und gab 4-Nitrophitalsäure vom Smp. 162°, aber nur in Ausbeuten von 6—8 g, so dass wir bald dazu übergangen, die Oxydation erst nach der Entazotierung vorzunehmen.

25 g Nitro-naphthol-sulfosaures Natrium werden in 100 cm³ Wasser gelöst und in kleinen Portionen eine heisse Lösung von 72 g (berechnete Menge) Kaliumpermanganat in 600 cm³ Wasser zugegeben. Bei jeder Zugabe findet starke Selbsterwärmung unter Aufschäumen und Abscheidung von Mangandioxyd statt. Wenn alles zugegeben ist, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und ein eventuell vorhandener geringer Überschuss von Permanganat durch Zugabe eines Tropfens Natriumbisulfidlösung zerstört.

Man saugt heiss vom Mangan-dioxyd ab und zieht dieses nochmals mit 500 cm³ heissem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 150 cm³ eingedampft und mit konz. Salzsäure bis zur kongo-sauren Reaktion versetzt. Die bei ähnlichen Oxydationen übliche Extraktion mit Chloroform zur Entfernung von Nitro-phtalid kann hier unterbleiben, da wir niemals eine nennenswerte Menge dieser Substanz fanden. Die saure wässrige Lösung wird dreimal mit je 150 cm³ Äther ausgeschüttelt, der Äther über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bis auf 30 cm³ abdestilliert. Der Rest wird verdunstet und auf dem Wasserbad getrocknet. Die erhaltene 4-Nitro-phtalsäure (β -Nitro-phtalsäure) zeigt als Rohprodukt bereits den Smp. 159—161° und ist schön krystallisiert. In der Literatur finden sich die Schmelzpunktangaben 161°, 160—163°, 165°. Die Ausbeute beträgt 12,2 g (ber. 18,1 g), also 67,4% der Theorie. Sie ist in Wirklichkeit noch etwas höher, da das Ausgangsmaterial nicht scharf getrocknet war.

Reinigung, Identifizierung und Trennungsversuche.

Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig zeigte die Substanz den Smp. 162°. Sie erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit einem Präparat von 4-Nitro-phtalsäure, das nach Angaben der Literatur¹⁾ durch Nitrieren von Phtalsäure und Trennung der beiden Isomeren erhalten war. Mit 3-Nitro-phtalsäure gab sie eine Depression.

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt und Vakuumsublimation haben wir aus unserem Präparat auch das Anhydrid dargestellt. Es zeigte den Smp. 114° und wurde durch die Mischprobe mit einem Literaturpräparat von 4-Nitro-phtalsäure-anhydrid von gleichem Schmelzpunkt identisch befunden.

3-Nitro-phtalsäure (α -Nitro-phtalsäure) zeigt dagegen den Smp. 218°; ihr Anhydrid schmilzt bei 160—170°.

Um unsere 4-Nitro-phtalsäure genauer auf einen etwaigen Gehalt an 3-Nitro-phtalsäure zu prüfen, haben wir eine grössere Menge Substanz (24,3 g) der üblichen Trennung unterworfen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser krystallisiert aus einem Gemisch bekanntlich die 3-Nitro-phtalsäure aus, da diese in kaltem Wasser nur zu 2% löslich ist. Wir lösten unsere Substanz daher in 25 cm³ heissem Wasser; da beim Erkalten keine Krystallisation eintrat, impften wir mit einer Spur 3-Nitro-phtalsäure, erhielten aber auch so zunächst keine Krystallisation. Erst am folgenden Tag hatten sich 5,2 g Krystalle abgeschieden, die aber nach ihrem Schmelzpunkt wieder 4-Nitro-phtalsäure waren.

Daher wurde die gesamte Substanz noch der „Estertrennung“ unterworfen, die darauf beruht, dass beim Verestern mit Alkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen die 4-Nitro-phtalsäure in ihren Diäthylester, die 3-Nitro-

¹⁾ *Beilstein*, IV. Aufl. 9, 828, 829.

phtalsäure in ihren Monoäthylester übergeht, welcher letzterer in wässriger Soda löslich und dadurch abtrennbar ist. Die Verseifung der beiden Produkte liefert dann die isomeren Säuren. Nachdem wir die Trennung an einem zu diesem Zweck bereiteten rohen Nitrierungsgemisch der Phtalsäure wiederholt ausgeführt hatten, versuchten wir auch unser Oxydations-Präparat zu zerlegen, erhielten aber aus allen Esterfraktionen und bei allen sonstigen Anreicherungsversuchen (Umkrystallisieren der Säure aus Wasser) nur 4-Nitrophtalsäure, die als Rohprodukt gewöhnlich bei 158–160°, nach dem Umkrystallisieren bei 162° schmolz.

Als wesentlich ist noch zu bemerken, dass aus Wasser umkrystallisierte Präparate (wenigstens solche von 4-Nitrophtalsäure) nach dem Abfiltrieren auf direktem Wege nur schwer zu trocknen sind, da sie beim Erhitzen leicht eine wasserhaltige Schmelze geben; sie werden daher zur Prüfung ihres Schmelzpunkts zweckmässig mit Äther aufgenommen und aus diesem nach dem Entwässern mit Natriumsulfat durch Abdestillieren und Verdunsten gewonnen.

Um zu prüfen, ob kleine Mengen 3-Säure neben 4-Säure überhaupt nachweisbar sind, haben wir reine Präparate von 3- und 4-Säure im Verhältnis 1 : 9 gemischt und einmal aus Wasser umkrystallisiert. Es schied sich eine kleine Menge von Krystallen aus, die nach Abfiltrieren, Aufnehmen in Äther, Trocknen und Verdunsten den Smp. 180–185° zeigten. Wenn auch bei so kleinem Gehalt an 3-Säure diese nicht auf einmal rein gewonnen wird, so zeigt der Versuch doch, dass der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisierten Fraktion bereits 20–25° über dem der 4-Säure liegt, dass also auch kleine Mengen 3-Säure neben viel 4-Säure leicht nachweisbar sind.

6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel VIII).

20 g Nitro-naphtol-sulfosaures Natrium werden in 100 cm³ Wasser und 100 cm³ konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Bei 30–40° beginnt man unter gutem Rühren mit dem Eintragen von Zinkstaub, wodurch die Temperatur rasch ansteigt. Man reguliert die Zugabe so, dass die Temperatur nicht über 70° steigt, nötigenfalls kann man mit Wasser kühlen. Nachdem man innerhalb 20 Minuten etwa 19 bis 20 g Zinkstaub eingetragen hat, ist die Reduktion beendet. Man erkennt dies daran, dass bei weiterer Zugabe die Temperatur nicht mehr steigt. Sollte die Flüssigkeit gegen Ende stark schäumen, so setzt man einige Tropfen Amylalkohol zu. Schliesslich erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad auf 60–75°, lässt langsam erkalten und kühlt schliesslich mit Eiswasser.

Die ausgefallene Amino-naphtol-sulfosäure enthält nach dem Absaugen noch überschüssigen Zinkstaub. Sie wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit dem Spatel zerteilt und im *Erlenmeyer*-Kolben unter Einleiten von Leuchtgas rasch durch Übergiessen mit 100 cm³ 10-proz. Natronlauge von 50° gelöst. Man filtriert rasch durch eine Glassinternutsche unter Überleiten von Leuchtgas und säuert sofort mit 50 cm³ konz. Salzsäure stark an. Die heiss gewordene Lösung lässt man unter Reiben mit einem Glasstab erkalten und kühlt schliesslich wieder mit Eis. Nach dem Absaugen erhält man eine schöne zunächst noch braune Krystallmasse, die beim Trocknen im Vakuumexsikkator heller wird. Die Ausbeute beträgt 12 g.

Zur Analyse wird die Substanz direkt aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man kann sie auch in wenig heissem Wasser suspendieren, durch Zusatz von wenig Ammoniak eben in Lösung bringen und unverzüglich mit Salzsäure wieder ausfällen; dann wird sie nochmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise lange, fast farblose, seiden-glänzende Nadeln, die einen Stich ins Silbergraue zeigen. Sie lassen sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbad und schliesslich kurz bei 110—120° trocknen.

Das Präparat gab mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, war also zinkfrei. Die Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grünstichig blaue Färbung, die bald in braun übergeht.

4,215 mg Subst. gaben	7,720 mg CO ₂	und	1,235 mg H ₂ O	
4,620 mg Subst. gaben	0,2479 cm ³ N ₂	(22°, 716 mm)		
20,040 mg Subst. gaben	19,800 mg BaSO ₄			
C ₁₀ H ₉ O ₄ NS	Ber. C 50,19	H 3,79	N 5,86	S 13,40%
	Gef. „ 49,97	„ 3,28	„ 5,84	„ 13,57%

Die Amino-naphtol-sulfosäure ist bei 0° diazotierbar, doch konnten wir, entsprechend der 6-Stellung der Aminogruppe, beim Verkochen mit 10-proz. Schwefelsäure kein schwerlösliches Sulton erhalten, wie es bei einer 5-Stellung der Aminogruppe zu erwarten gewesen wäre.

6-Amino-2-naphtol (Formel IX).

3 g 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure werden im *Erlenmeyer*-Kolben mit 50 cm³ Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert und die Sulfo-gruppe innerhalb 15—20 Minuten durch allmähliche Zugabe von Natriumamalgam in salzsaurer Lösung unter fortwährendem Umschwenken abgespalten. Dabei werden 200 bis 300 g 3-proz. Natrium-amalgam und etwa 23 bis 50 cm³ konz. Salzsäure abwechselnd in kleinen Portionen zugesetzt. Die Temperatur lässt man auf 50—80° steigen. Während der Reaktion entwickelt sich reichlich Schwefeldioxyd; das Ende der Reaktion erkennt man meist an dem Auftreten des Geruches nach Schwefelwasserstoff. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht vom Quecksilber wird Natriumacetatlösung bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion zugesetzt, worauf das Amino-naphtol ausfällt bzw. die bereits vorhandene Ausfällung vervollständigt wird. In einigen Versuchen haben wir dann noch festes Natriumbicarbonat bis zum Nachlassen der Kohlendioxyd-Entwicklung eingetragen, doch scheint dies nicht wesentlich zu sein. Nach mehrstündigem Stehen wird die Substanz abgesaugt und auf Ton im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,5 bis 0,8 g an hellem, schön krystallisiertem Produkt.

In der Literatur ist das 6-Amino-2-naphtol nur einmal in einer Arbeit von *A. Jacchia*¹⁾ erwähnt worden, der es aus 6-Amino-2-naphtol-8-sulfosäure erhalten und den Zersetzungspunkt zu 190—195° angegeben hat.

¹⁾ *A. 323*, 127 (1902).

Der Zersetzungspunkt unserer Rohprodukte lag bei einigen Präparaten in der Tat in ähnlicher Höhe, nämlich bei 195—197°, bei andern aber bereits höher, nämlich bei 207—208°, und konnte leicht weiter gesteigert werden. Er wird zweckmässig im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol (5:2) stieg der Zersetzungspunkt auf 210°; nach nochmaligem Umkrystallisieren erhielten wir braun gefärbte Krystalle vom konstanten Zersetzungspunkt 212—213° (ziemlich rasch im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt).

3,770 mg Subst. gaben	10,370 mg CO ₂	und	1,950 mg H ₂ O
4,130 mg Subst. gaben	0,3337 cm ³ N ₂	(23°, 725 mm)	
C ₁₀ H ₉ ON	Ber. C 75,44	H 5,70	N 8,80%
	Gef. „ 75,51	„ 5,79	„ 8,89%

(Da 8-Amino-2-naphtol einen ähnlichen Zersetzungspunkt besitzt, haben wir dieses durch Natronschmelze aus Cleve-Säure-1,7 dargestellt, doch schmolz die Mischprobe schon bei etwa 177°. Die Substanzen sind also verschieden.)

Dibenzoylderivat des 6-Amino-2-naphtols (Formel X).

Ein Teil der Versuche wurde so ausgeführt, dass die Lösung bezw. Suspension des Aminonaphtols, wie sie bei der Behandlung der Aminonaphtol-sulfosäure erhalten wird, vom Quecksilber dekantiert und im Leuchtgasstrom mit Natronlauge und Eis versetzt wurde. Dann wurde sofort mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt, worauf das rohe Dibenzoyl-derivat ausfiel und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

Zweckmässiger ist es, das Aminonaphtol in der oben beschriebenen Weise zu isolieren und dann erst weiter zu verarbeiten. 0,75 g Aminonaphtol wurden im Leuchtgasstrom in 50 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst und sofort durch stufenweisen Zusatz von 8 cm³ Benzoylchlorid unter Schütteln benzoyliert. Man erhielt dabei 1,5 g rohes Dibenzoyl-derivat, welches zunächst bei 224—226° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus der dreissigfachen Menge siedendem Eisessig zeigte es den konstanten Smp. 228—230° (unkorr.) und war nahezu farblos.

4,140 mg Subst. gaben	11,856 mg CO ₂	und	2,005 mg H ₂ O
4,115 mg Subst. gaben	0,1446 cm ³ N ₂	(24°, 725 mm)	
C ₂₄ H ₁₇ O ₃ N	Ber. C 78,45	H 4,67	N 3,81%
	Gef. „ 78,19	„ 5,42	„ 3,85%

Um ein Vergleichspräparat zu erhalten, haben wir den ganzen von *Jacchia*¹⁾ beschriebenen Arbeitsgang wiederholt, der uns allerdings nur bescheidene Ausbeuten lieferte. Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus der 6-Amino-2-naphtol-8-sulfosäure erhielten wir eine Aminonaphtol-Lösung, die wir sogleich benzoylierten. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig lag auch hier der Schmelzpunkt bei 229—230° (unkorr.); die Mischprobe mit unserem Präparat schmolz bei 228—230°, ergab also Identität der beiden Produkte.

Nitrierungsversuch mit Diazo-naphtionsäure.

150 g konz. Schwefelsäure wurden auf 0° gekühlt und langsam unter Rühren 48 g sorgfältig getrocknete Diazo-naphtionsäure unter Vermeidung jeder Temperatursteigerung eingetragen. Dann wurde ein

¹⁾ A. 323, 117—128 (1902).

gut gekühltes Nitriergemisch aus 11 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und 44 g Schwefelsäure-monohydrat innerhalb 40 Minuten hinzugetroppt. Nun liess man die Temperatur unter fortwährendem Rühren innerhalb vier Stunden auf 15° steigen.

Die Flüssigkeit wurde vorsichtig auf 400 g Eis gegossen; der braun-gelbe Niederschlag scharf abgesaugt und mit 50 cm³ Wasser verrieben. Nach erneutem scharfem Absaugen wurde die Substanz mit 400 cm³ Alkohol und etwas Kupfer(I)oxydpaste auf dem Wasserbad eine Stunde verkocht, wobei lebhaftes Stickstoffentwicklung und Geruch nach Aldehyd auftrat, ein Zeichen, dass die Diazogruppe bei den vorangegangenen Operationen unversehrt geblieben war. Die heisse filtrierte Lösung wurde darauf mit Kaliumcarbonatlösung neutralisiert und stark eingeeengt, worauf beim Erkalten ein brauner Krystallbrei ausfiel, der aus dem Kaliumsalz der Naphtalin-sulfosäure bestand.

Zur Identifizierung wurde er in das Sulfamid übergeführt. Die zunächst auf Ton vorgetrockneten Krystalle wurden im Trockenschrank auf 110° erhitzt, von neuem gepulvert und schliesslich bei 180° völlig getrocknet; die Ausbeute betrug 37 g. Die Substanz wurde mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid vier Stunden im Ölbad auf 125° erhitzt, nach Erkalten auf 400 g Eis gegossen und das erhaltene Sulfochlorid abgesaugt. Es wurde wiederholt mit mässig verdünntem Ammoniak erwärmt und die Lösungen nach Behandlung mit Tierkohle filtriert. Es krystallisierte das Naphtalin-sulfamid vom Smp. 150°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser bildete es ein hellgelbliches Krystallpulver vom Smp. 152° (Lit. 150°).

4,235 mg Subst.	gaben 8,965 mg CO ₂ und 1,735 mg H ₂ O	
3,590 mg Subst.	gaben 0,2431 cm ³ N ₂ (22°, 717 mm)	
20,595 mg Subst.	gaben 22,820 mg BaSO ₄	
C ₁₀ H ₉ O ₂ NS	Ber. C 57,94	H 4,38 N 6,76 S 15,47%
	Gef. „ 57,75	„ 4,58 „ 7,39 „ 15,22%

6-Chlor-2-naphtol (Formel XIV).

15 g 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure wurden analog den Angaben von *M. Battegay* und *J. Schmitt*¹⁾ bei 0° diazotiert, die abgesaugte gelbe Diazoverbindung in wenig Eiswasser suspendiert und in eine kochende Lösung von 10 g Cuprochlorid in 90 g konz. Salzsäure portionsweise eingetragen. Nach Beendigung der lebhaften Stickstoffentwicklung wurde mit 800 cm³ heissem Wasser verdünnt und das Kupfer durch drei- bis vierstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Sorboidkohle entfärbt und nach der Filtration auf 30–50 cm³ eingeeengt, worauf beim Erkalten die Chlornaphtol-sulfosäure in einer Ausbeute von 14 bis 16 g auskrystallisierte.

Je 3 g Chlornaphtol-sulfosäure wurden in 50 cm³ Wasser von 40° gelöst und innerhalb 40 Minuten in schwach saurer Lösung durch abwechselnde portionsweise Zugabe von 26 cm³ konz. Salzsäure und 200 bis 205 g dreiprozentigem Natriumamalgam die Sulfogruppe abgespalten, wobei man die Temperatur bis 55° steigen liess. Aus vier solchen Portionen krystallisierten nach dem Abgiessen vom Quecksilber und Kühlung mit Eiswasser 4 g Chlornaphtol.

Zur Reinigung haben wir die Substanz anfangs in wenig Wasser suspendiert und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natron-

¹⁾ Thèse *Jean Schmitt*, S. 91, Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse 1929.

lauge eben in Lösung gebracht; dann wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt und nach Schütteln mit Sorboidkohle nochmals filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte die Substanz nach vorsichtigem Zusatz von Essigsäure und daraufhin Salzsäure aus und zeigte nach Absaugen und Trocknen den Smp. 113°.

Da sich organische Lösungsmittel beim Umkrystallisieren als weniger geeignet erwiesen, fanden wir es bei späteren Ansätzen zweckmässig, das Rohprodukt gleich aus Wasser (4 g : 350 cm³) umzulösen, wobei wir schöne farblose lange verfilzte Nadeln erhielten. Der Smp. lag nach nochmaligem Umkrystallisieren konstant bei 115°.

3,790 mg Subst. gaben	9,310 mg CO ₂ und	1,370 mg H ₂ O
21,555 mg Subst. gaben	17,710 mg AgCl	
C ₁₀ H ₇ OCl	Ber. C 67,23	H 3,95 Cl 19,86%
	Gef. „; 67,05	„ 4,05 „ 20,32%

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates hielten wir uns an die Vorschrift von *A. Claus* und *O. Zimmermann*¹⁾, deren Verfahren trotz bescheidener Ausbeute zur Darstellung kleiner Mengen recht bequem ist. Wesentlich war eine gute Vortrocknung des Natriumsalzes der 2-Naphtol-6-sulfosäure (*Schäffer-säure*) bei 150°; auch haben wir die Behandlung mit Phosphorpentachlorid auf sechs Stunden verlängert. Nachher wurde die Masse in 1½ Liter Eiswasser eingetragen und durch 6- bis 7-stündige Destillation mit Wasserdampf das gleichzeitig entstandene Dichlor-naphtalin abgetrieben. Der Kolbenrückstand bestand, entsprechend der Angabe der genannten Autoren, aus einem dunklen Öl und einer hellen wässrigen Lösung, aus der nach Abgiessen und Eindampfen das Chlornaphtol beim Erkalten ausfiel. Bei weiterem Eindampfen erhielt man noch eine grössere Menge unveränderte *Schäffer-säure* zurück. Das dunkle Öl, welches aus einem Phosphorsäure-ester besteht, wurde mit 400 cm³ 10-proz. Natronlauge eine halbe Stunde gekocht, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten fiel ein weiterer Anteil Chlornaphtol aus, der mit dem direkt krystallisierten Anteil vereinigt wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man verfilzte Nadeln vom Smp. 115°, die bei der Mischprobe mit unserem oben beschriebenen Abbauprodukt keine Depression gaben.

m-Nitrobenzoyl-derivat des 6-Chlor-2-naphtols.

Jedes der beiden Präparate von Chlornaphtol (unser Abbauprodukt und das nach *Claus* und *Zimmermann* dargestellte) wurde für sich nitrobenzoyliert. Je 0,25 g Chlornaphtol wurden in 10 cm³ 10-proz. Natronlauge von 50—60° eingetragen; sie lösten sich sofort klar auf. Dann wurden je 0,5 g reines krystallisiertes *m*-Nitro-benzoylchlorid zugegeben, das sich beim Umschütteln sofort emulgierte. Nach wenigen Sekunden fiel das Nitrobenzoyl-derivat aus, das nach Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus viel Alkohol umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert in nahezu farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei beiden Präparaten wie bei der Mischprobe scharf bei 146—147°.

¹⁾ B. 14, 1484 (1881); vergl. auch B. 15, 321 (1882), sowie das D. R. P. 431156 der I. G. Farbenindustrie, Frdl. 15, 304, 305.

Vergleich mit 8-Chlor-2-naphtol.

Ein Präparat von 8-Chlor-2-naphtol¹⁾, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther den Smp. 101° hatte, zeigte nach Mischen mit unserem Chlor-naphtol vom Smp. 115° den Mischschmelzpunkt 79–88°, also starke Depression.

Das 8-Chlor-2-naphtol wurde in warmer verdünnter Natronlauge gelöst und mit m-Nitro-benzoylchlorid geschüttelt, das ausgefallene Produkt gewaschen, getrocknet, in heissem Benzol gelöst und mit dem vierfachen Volumen heissem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisierten zitronengelbe Nadelchen des m-Nitro-benzoylderivates vom Smp. 176°. Die Mischprobe mit dem Nitro-benzoyl-derivat unseres 6-Chlor-2-naphtols zeigte ebenfalls starke Depression.

Umwandlung der 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (VIII) in Dibenzoyl-2,6-dioxy-naphtalin (XVI).

15 g Amino-naphtol-sulfosäure wurden diazotiert und die abgesaugte Diazo-Verbindung innerhalb einer Stunde portionsweise in eine kochende Mischung von 40 cm³ konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser eingetragen, wobei jeweils das Aufhören der Stickstoffentwicklung abgewartet wurde. Aus der dunkeln Flüssigkeit schieden sich glitzernde Kryställchen ab, die nach Abkühlen mit Eiswasser abgesaugt und auf Ton gebracht wurden. Ihre Menge betrug nur 4 g. (Aus der sauren Flüssigkeit liessen sich durch Äther nur ölige Substanzen in kleiner Menge ausziehen.)

Die Substanz gab beim Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln. Da sie in kaltem sehr verdünntem Ammoniak leicht löslich waren, können sie kein Sulton sein (vergleiche die Diskussion im theoretischen Teil). Sie enthalten Schwefel und sind offenbar eine Dioxy-naphtalin-sulfosäure.

Um mehr Substanz zu erhalten, wurde in einem zweiten Versuch die gleiche Menge Diazoverbindung mit einem kleineren Volumen verdünnter Schwefelsäure (20 cm³ konz. Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser) verkocht. Es fiel diesmal mehr Substanz aus (trocken 11 g), doch war sie dunkel und sehr unrein. Sie wurde in 110 cm³ warmem Wasser gelöst und in vier Portionen mit je 210 g 3-proz. Natrium-amalgam und 27 cm³ konz. Salzsäure entsulfoniert. Die Flüssigkeit enthielt wesentliche Mengen Harz, von denen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und benzoiliert, wobei Dibenzoyl-2,6-dioxy-naphtalin ausfiel, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 215° hatte. Es erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit einem Produkt, welches durch Benzoilierung von nach Willstätter und Parnas²⁾ dargestelltem 2,6-Dioxy-naphtalin erhalten war.

1,6-Dichlor-2-naphtol.

Bei Versuchen über die Darstellung des 6-Chlor-2-naphtols nach einem andern³⁾ als dem oben beschriebenen Verfahren benötigten wir das in der Literatur noch nicht beschriebene 1,6-Dichlor-2-naphtol.

¹⁾ Wir danken der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt, bestens für die Überlassung einer Probe.

²⁾ B. 40, 1406 (1907).

³⁾ D. R. P. 431165, Frdl. 15, 304, 305.

Wir lösten 38 g 1-Chlor-2-naphtol¹⁾ in 100 cm³ warmem Eisessig, liessen erkalten und leiteten bei Zimmertemperatur etwa einen Tag lang im Sonnenlicht einen sehr langsamen Chlorstrom ein, bis die Gewichtszunahme 15 g betrug, wobei der gegen Schluss entweichende Chlorwasserstoff aufgefangen und mitgewogen wurde. Die Flüssigkeit wurde in 400 cm³ Wasser gegossen und mit Soda annähernd neutralisiert. Dann wurde ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Calciumchlorid abdestilliert. Das verbleibende Öl erstarrte beim Reiben oder Impfen und Stehen im Exsikkator zu einem Krystallbrei. Durch Verreiben der noch ölige Anteile enthaltenden Masse mit Chloroform-Petroläther (1:4) wurden schöne farblose Nadeln erhalten, die abgesaugt und mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisiert wurden. Smp. 119,5⁰. Der Chlorgehalt wurde etwas zu hoch gefunden.

3,910 mg Subst. gaben 8,085 mg CO₂ und 1,050 mg H₂O

20,860 mg Subst. gaben 28,685 mg AgCl

C ₁₀ H ₈ OCl ₂	Ber. C 56,40	H 2,83	Cl 33,30%
	Gef. „ 56,41	„ 3,01	„ 34,02%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Sur un soi-disant dérivé mononitré en 2 de l'éthane-sulfonyl-p-phénétidine, fusible à 179⁰, décrit par Autenrieth et Bernheim

par **Frédéric Reverdin.**

(I. X. 29.)

W. Autenrieth et Bernheim, dans un intéressant mémoire: Über Äthylsulfonderivate des p-Phenetidins und deren pharmacologische Bedeutung²⁾ décrivent, comme *dérivé mononitré en 2 de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine*, un produit cristallisé en aiguilles jaunes, fusibles à 179⁰; ce composé est indiqué comme étant insoluble dans l'éther et soluble dans les alcalis en rouge foncé. Or le point de fusion élevé et l'insolubilité dans l'éther sont plutôt caractéristiques des dérivés polynitrés de cette série, tandis que la forme cristalline indiquée et la couleur sont caractéristiques des dérivés mononitrés.

Les auteurs n'ont pas déterminé la constitution de leur substance, mais se basant sur des analogies avec le produit de nitration de la phénacétine ont supposé que le groupe nitro était en 2.

Quoique les résultats de l'analyse correspondent bien à la théorie (toutefois la quantité théorique pour le soufre est 11,68% et non 11,32% comme cela est indiqué), les connaissances que j'ai acquises sur les dérivés nitrés de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine m'ont fait supposer qu'il devait y avoir erreur dans les indications d'*Autenrieth et Bernheim* qu'il y a eu, de leur part, une confusion quelconque entre le ou les produits qu'ils ont dû obtenir.

¹⁾ H. Franzen und G. Stäuble, J. pr. [2] 103, 379 (1922).

²⁾ Arch. Pharm. 242, 589 (1904).

J'ai donc jugé nécessaire de répéter leurs expériences et j'ai introduit, peu à peu, comme l'indiquent les auteurs, 1 gr. d'éthanesulfonyl-p-phénétidine dans 5 cm³ d'un mélange d'une partie d'acide nitrique de D = 1,5 et de deux parties d'eau (soit en poids, soit en volume); la dissolution s'opère lentement, avec une légère élévation de la température, puis le tout se transforme en une bouillie jaune clair et homogène. En ajoutant le lendemain de l'eau, filtrant et reprenant le dépôt par l'alcool, j'ai obtenu par addition d'eau, dissolution et refroidissement, de jolies aiguilles jaunes, fusibles à 91°, solubles à froid dans l'éther, tandis qu'une petite quantité de substance, non dissoute dans l'alcool, a été reprise par l'acide acétique. Il s'est déposé de cette solution des paillettes blanches légèrement jaunâtres, mais ce produit, après avoir été lavé avec de l'éther dans lequel il est insoluble, est complètement blanc, fond à 182° et s'est montré, par le point de fusion du mélange, identique au *dérivé dinitré* obtenu avec l'*éthanesulfonyl-p-phénétidine* que j'ai décrit récemment¹⁾.

Le produit fusible à 91° est également identique à celui que j'ai décrit, dans le même mémoire, comme *dérivé mononitré en 2*.

Substance fusible à 91°

7,513 mgr. subst. ont donné 0,686 cm ³ N ₂ (23°; 721 mm.)	
Calculé pour C ₁₀ H ₁₄ O ₅ N ₂ S	N 10,22%
Calculé pour C ₁₀ H ₁₄ O ₆ N ₂ S	„ 9,7%
Trouvé	„ 9,7%

Substance fusible à 182°

8,110 mgr. subst. ont donné 0,960 cm ³ N ₂ (22°; 730 mm.)	
7,167 mgr. subst. ont donné 0,853 cm ³ N ₂ (22°; 729,5 mm.)	
Calculé pour C ₁₀ H ₁₃ O ₇ N ₃ S	N 13,16%
Trouvé	„ 13,15; 13,22%

Si l'on opère l'introduction de l'éthanesulfonyl-p-phénétidine un peu rapidement de manière que la réaction soit vive et qu'il y ait un fort échauffement avec dégagement de vapeurs rutilantes, on obtient presque exclusivement le *dérivé dinitré* ci-dessus. La saponification prolongée et à chaud de ce produit, au moyen de l'acide sulfurique, a fourni le *dinitro-2,6-aminophénol*.

Je note encore que ni l'un, ni l'autre de ces composés ne se dissolvent en rouge foncé dans la lessive de soude, comme l'indiquent A. et B. pour leur soi-disant dérivé mononitré.

Conclusion: Le produit, fusible à 179° indiqué par *Autenrieth* et *Bernheim* comme mononitro-2-éthylsulfone-p-phénétidine ne doit pas figurer comme tel dans la littérature, mais comme dérivé dinitré en 2,6 et la coloration rouge de sa solution doit sans doute provenir d'une erreur ou de la présence d'une substance accessoire. La prédominance de l'un ou de l'autre dérivé dans le produit de la réaction, dépend de la température à laquelle a été soumis le mélange en traitement.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Helv. 22, 119 (1929). Voir au sujet de l'interprétation des analyses: remarques, p. 120.

Sur quelques expériences relatives à un procédé de nitration des combinaisons aromatiques en solution alcoolique

par Frédéric Reverdin.

(1. X. 29.)

Dans les nombreuses recherches que j'ai eu l'occasion de faire sur la nitration des combinaisons aromatiques et particulièrement des dérivés des p-anisidine et phénétidine¹⁾, je suis arrivé à la conclusion que chaque procédé de nitration mériterait d'être étudié pour lui-même; en effet, en partant de la même substance on obtient souvent des résultats différents, quant à la position des groupes „nitro“ qui sont introduits dans la molécule, suivant le procédé de nitration employé.

J'ai dans ce but commencé à étudier du point de vue de ses résultats le procédé de nitration en solution alcoolique, breveté par l'*A.-G. für Anilinfabrikation* (Berlin²⁾) ayant pour but de préparer des dérivés o-nitrés des arylsulfamides aromatiques p-substituées. Ce procédé consiste à traiter à chaud ces combinaisons par l'acide nitrique étendu, en présence ou non d'un dissolvant, et dans les exemples il s'agit d'eau ou d'alcool et d'un acide nitrique de $D = 1,18$; j'ai utilisé ce procédé dans la nitration en présence d'alcool de divers dérivés acylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine et je l'ai étendu à la préparation de dérivés dinitrés en substituant l'acide de $D = 1,4$ à celui dont il est question dans le brevet pour la production de dérivés mononitrés.

Les premiers résultats de cette étude ont été déjà mentionnés³⁾; il s'agissait de recherches faites avec la phénacétine, la benzoyl-p-anisidine, l'uréthane de p-anisidine, la toluènesulfonyl-p-phénétidine et l'o-nitro-toluènesulfonyl-p-phénétidine.

J'ai étudié depuis dans des conditions analogues la nitration soit de la *formyl-p-anisidine*, soit de la *formyl-p-phénétidine*, fusibles à 81° et à $68,5^{\circ}$ ⁴⁾ qui m'ont été obligeamment fournies par M. le Dr. O. Billeter, de la *Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz*, que je tiens à remercier à cette place; ces expériences n'ont donné que des résultats négatifs au point de vue de la préparation de dérivés mono- ou dinitrés. Que l'on opère avec l'acide nitrique de $D = 1,18$ ou avec celui de $D = 1,4$, à température modérée et rapidement, il y a toujours saponification et le produit en traitement donne une forte réaction de diazo. De tous les résidus acyliques le groupe formyle est celui qui est le moins solidement fixé dans la molécule, comme on pouvait du reste le prévoir.

¹⁾ Résumé de recherches sur la nitration des dérivés des p- et m-aminophénols. Bl. [4] **35**, 1168 (1924).

²⁾ D. R. P. 164 130 du 17. 8. 1904, Frdl. **8**, 108.

³⁾ R. **48**, 838 (1929).

⁴⁾ B. **40**, 1009 et 1002 (1907); D. R. P. 49 075, Frdl. **2**, 528.

La suite de mes recherches m'a conduit à étudier la nitration en solution alcoolique de la *chloracétyl-p-anisidine* pour laquelle j'avais déjà constaté précédemment¹⁾ que l'on n'obtenait qu'un produit résineux.

Si l'on ajoute à une émulsion à 18° de 2 gr. de chloracétyl-p-anisidine dans 10 cm³ d'alcool, 5 cm³ d'acide nitrique de D = 1,18, la température monte de quelques degrés seulement et le liquide ne se colore pas; si l'on chauffe ensuite pendant 5 minutes au bain-marie bouillant, le liquide se colore fortement, et si l'on continue pendant 10 minutes à chauffer, il prend une coloration brunâtre intense.

Cependant, de ce mélange abandonné à la température ordinaire, se dépose le produit primitif, sous la forme de paillettes blanches et brillantes, fusibles à 122°, tandis que les eaux de filtration donnent la réaction nette de diazo; il y a donc eu saponification partielle du produit primitif ou peut-être du produit nitré. Il en est de même lorsqu'on prolonge le chauffage au bain-marie pendant une demi-heure.

Enfin en chauffant 4 heures au bain-marie et coulant dans l'eau on a obtenu une substance huileuse, se concrétant en une masse cristalline noirâtre qui a été reprise avec de l'alcool, tandis que le liquide filtré donnait une très forte réaction de diazo.

L'huile concrétée reprise par l'alcool a donné des cristaux qui ont été identifiés avec la nitro-2-p-anisidine, p. de f. 123°; il y a donc eu dans ce cas nitration et saponification.

Si l'on opère avec de l'acide nitrique de D = 1,4 en l'introduisant dans la solution vers 56° et que l'on abandonne ensuite à la température ordinaire, le liquide se colore et dépose par le refroidissement de jolis cristaux jaunes, fusibles à 104° de *mononitro-2-chloracétyl-p-anisidine*²⁾. Il en est de même si l'on chauffe une demi-heure au bain-marie, mais si l'on prolonge la chauffe encore 1 ¼ heure, il se forme finalement une huile insoluble dans les acides et dans les alcalis, les eaux de filtration ne donnent qu'une faible réaction de diazo et l'on ne retrouve dans le produit de la réaction ni dérivé mononitré, ni dérivé dinitré.

Avec la *chloracétyl-p-phénétidine*, en opérant avec l'acide nitrique de D = 1,18, en chauffant ½ heure au bain-marie, j'ai obtenu, à côté du produit primitif non transformé, et aussi du produit saponifié, de belles aiguilles jaunes, fusibles à 95°. Ces aiguilles se déposent de la solution alcoolique additionnée d'eau, elles sont solubles à froid dans l'acide acétique, le benzène et l'éther, peu solubles à froid, mais bien à chaud dans la ligroïne.

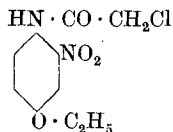
9,510 mgr. subst. ont donné 0,918 cm³ N₂ (17°; 729 mm)
 Calculé pour C₁₀H₁₁O₄N₂Cl N 10,85%
 Trouvé „ 10,90%

¹⁾ Helv. 6, 89 (1923).

²⁾ Helv. 6, 90 (1923).

Ce composé est très facilement saponifié en le chauffant $\frac{1}{4}$ d'heure avec une solution étendue de lessive de potasse et fournit la *nitro-2-p-phénétidine*, fusible à 113° ; en revanche la saponification avec l'acide sulfurique est très lente et ne paraît pas se faire normalement, c'est ce que nous avons déjà constaté pour le dérivé mononitré de la chloracétyl-p-anisidine (loc. cit.).

La combinaison ci-dessus est donc la *mononitro-2-chloracétyl-p-phénétidine*



Le même produit se forme si l'on introduit l'acide nitrique de $D = 1,4$, à 55° dans la solution alcoolique de chloracétyl-p-phénétidine et qu'on chauffe un instant à 65° pour dissoudre complètement, tandis que si l'on chauffe $1\frac{1}{4}$ heure au bain-marie, il y a saponification et l'on ne retire du produit de la réaction que des huiles, sans pouvoir y déceler la présence d'un dérivé dinitré.

La *méthanesulfonyl-p-anisidine* a été préparée par M. le Dr. O. Billeter, par la méthode précédemment indiquée¹⁾ pour obtenir le dérivé correspondant de la p-phénétidine.

Les résultats de l'analyse qui m'ont été communiqués par M. Billeter ont été les suivants:

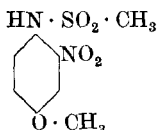
0,4930 gr. subst. ont donné	30,1 cm ³ N ₂ (13°; 746 mm)
Calculé pour C ₈ H ₁₁ O ₃ NS	N 6,96%
Trouvé	„ 7,15%

Ce composé cristallise en belles aiguilles prismatiques, blanches et brillantes, fusibles à 115° , il est un peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique, facilement à chaud, soluble à chaud dans le benzène, peu soluble dans la ligroïne et dans l'éther même à chaud, soluble à chaud dans la lessive de soude en donnant un sel facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Cette combinaison a donné, avec l'acide nitrique de $D = 1,18$ en chauffant en solution alcoolique, au bain-marie, pendant une heure un dépôt de jolies aiguilles jaunes et les eaux de filtration n'ont pas donné de réaction de diazo, il n'y a donc pas eu de saponification. Ces aiguilles jaune citron et brillantes, recristallisées dans l'alcool, fondent à 125° , elles s'y déposent quelquefois en aiguilles volumineuses; elles sont bien solubles dans l'alcool et cristallisent facilement par addition d'eau, elles sont insolubles ou très peu solubles à chaud dans la ligroïne, un peu solubles à chaud dans l'éther. Elles donnent par saponification

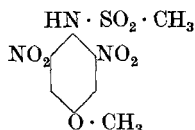
¹⁾ Helv. **12**, 113 (1929).

sulfurique, à froid, la mononitro-2-p-anisidine, fusible à 123° et constituent par conséquent la *nitro-2-méthanesulfonyl-p-anisidine*



8,121 mgr. subst. ont donné 0,821 cm³ N₂ (20°; 728 mm)
 Calculé pour C₈H₁₀O₅N₂S N 11,37%
 Trouvé „ 11,28%

Si l'on remplace dans l'opération ci-dessus l'acide nitrique de D = 1,18 par celui de D = 1,4, on obtient avec facilité le dérivé dinitré, qui a été identifié par la saponification sulfurique comme étant constitué par la *dinitro-2,6-méthanesulfonyl-p-anisidine*:



7,975 mgr. subst. ont donné 1,049 cm³ N₂ (21°; 728 mm.)
 Calculé pour C₈H₈O₇N₃S N 14,43%
 Trouvé „ 14,63%

Cette combinaison se présente sous la forme de paillettes brillantes légèrement jaunes, fusibles à 183°; elles ne sont pas très solubles à chaud dans l'alcool, solubles à chaud dans l'acide acétique d'où elles se déposent par addition d'eau, insolubles dans la ligroïne et dans l'éther.

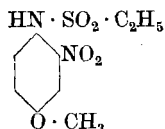
L'*éthanesulfonyl-p-anisidine* préparée également par M. le Dr. O. Billeter lui a donné à l'analyse les résultats suivants:

0,5320 gr. subst. ont donné 30,7 cm³ N₂ (18°; 746 mm)
 Calculé pour C₉H₁₃O₃NS N 6,51%
 Trouvé „ 6,64%

Cette combinaison cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 69°. Elle est généralement plus soluble à froid dans les dissolvants indiqués pour la méthanesulfonyl-p-anisidine et présente les mêmes caractères.

Elle a donné par l'action de l'acide nitrique de D = 1,18 un dérivé mononitré, cristallisant en jolies aiguilles jaune citron, fusibles à 95°, très solubles dans l'alcool d'où elles se déposent par addition d'eau, assez solubles à chaud dans la ligroïne et à froid dans l'éther.

Ce produit donnant par la saponification sulfurique à froid la mononitro-2-p-anisidine constitue donc la *mononitro-2-éthanesulfonyl-p-anisidine* de la formule:

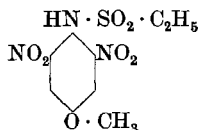


7,603 mgr. subst. ont donné 0,755 cm³ N₂ (18°; 722 mm)

Calculé pour C₉H₁₂O₃N₂S N 10,77%

Trouvé „ 11,06%

L'action de l'acide nitrique de D = 1,4 en solution alcoolique a donné, avec facilité, un dérivé dinitré qui a été indentifié par la saponification sulfurique à froid, comme constituant la *dinitro-2,6-éthane-sulfonyl-p-anisidine*:



6,103 mgr. subst. ont donné 0,760 cm³ N₂ (16°; 722 mm)

Calculé pour C₉H₁₁O₇N₃S N 13,77%

Trouvé „ 13,97%

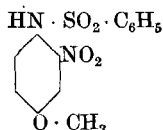
Ce produit cristallise en jolies aiguilles blanches et brillantes fusibles à 163°, il est facilement soluble à chaud dans l'acide acétique, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne et dans l'éther.

Enfin mes essais ont porté encore sur les *benzènesulfonyl-p-anisidine* et *p-phénétidine* qui m'ont été obligeamment fournies également par M. le Dr. O. Billeter. Ces combinaisons ont déjà été décrites ainsi que le dérivé mononitré en 2 de la seconde¹⁾.

La *benzènesulfonyl-p-anisidine* m'a donné par l'action de l'acide nitrique de D = 1,18 en l'introduisant à 65° dans la solution alcoolique et chauffant un instant au bain-marie, une huile qui s'est concrétée et dont j'ai retiré par purification au moyen de l'alcool, puis de l'éther, de jolis prismes jaunes, fusibles à 87°. On a constaté que les eaux de filtration du produit brut ne donnaient aucune réaction de diazo.

Il s'était aussi formé dans cette réaction une petite quantité de produit blanc, fondant à une température bien plus élevée et renfermant probablement déjà du dérivé dinitré.

Le produit fusible à 87° cristallise dans l'alcool par addition d'eau en belles aiguilles jaunes; il est soluble à froid dans l'éther, et assez soluble à chaud dans la ligroïne. Il donne par saponification sulfurique, à froid, la nitro-2-p-anisidine et constitue donc la *nitro-2-benzènesulfonyl-p-anisidine*:



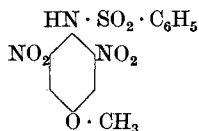
7,225 mgr. subst. ont donné 0,590 cm³ N₂ (20°; 728 mm)

Calculé pour C₁₃H₁₂O₅N₂S N 9,09%

Trouvé „ 9,11%

1) B. 37, 2810 (1904); D. R. P. 164130, Frdl. 8, 107.

Si l'on opère avec l'acide nitrique de $D = 1,4$, en chauffant une heure au bain-marie, on retire du produit de la réaction un dérivé dinitré qui a été identifié, par la saponification sulfurique à froid, comme étant constitué par la *dinitro-2,6-benzènesulfonyl-p-anisidine*:



6,942 mgr. subst. ont donné 0,764 cm³ N₂ (21°; 720 mm)

Calculé pour C₁₃H₁₁O₇N₃S N 11,89%

Trouvé „ 12,10%

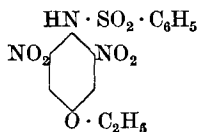
Ce composé est en jolies aiguilles blanches légèrement jaunes et brillantes, fusibles à 176°; il cristallise bien dans l'acide acétique dans lequel il est facilement soluble à chaud, il est insoluble dans la ligroïne et dans l'éther.

La *benzène-sulfonyl-p-phénétidine*, fusible à 142°, qui est mentionnée dans le brevet ci-dessus indiqué, avec le point de fusion 136°, donne par l'action de l'acide nitrique étendu avec ou sans addition de dissolvant, d'après le dit brevet, le *dérivé mononitré en 2*, cristallisant en jolies aiguilles jaunes, fusibles à 72°.

J'ai préparé moi-même ce dérivé en introduisant l'acide nitrique de $D = 1,18$ dans la solution alcoolique à 45° et chauffant un instant jusqu'à 65° et j'ai trouvé pour son point de fusion 75°. Les eaux de filtration du produit brut ou de sa cristallisation ne donnent pas trace de réaction de diazo, il n'y a donc pas eu de saponification.

Si l'on prolonge la réaction, en chauffant par exemple pendant trois heures au bain-marie, on obtient un mélange de dérivés mono- et dinitrés.

Le dernier se forme, avec un bon rendement et très facilement, en opérant avec l'acide nitrique de $D = 1,4$ et chauffant $\frac{3}{4}$ d'heure au bain-marie. Il donne par saponification sulfurique, déjà à froid, la *dinitro-2,6-p-phénétidine* et constitue par conséquent la *dinitro-2,6-benzènesulfonyl-p-phénétidine*:



5,720 mgr. subst. ont donné 0,586 cm³ N₂ (19°; 719 mm.)

Calculé pour C₁₄H₁₃O₇N₃S N 11,44%

Trouvé „ 11,33%

Ce composé cristallise de l'alcool en jolies paillettes blanches et brillantes, fusibles à 174—175°, il n'est pas très facilement soluble

dans l'alcool, un peu soluble à froid et bien à chaud dans l'acide acétique et dans le benzène, presque insoluble à froid et un peu soluble à chaud dans la ligroïne et dans l'éther.

Résumé. — Il résulte de ces essais, qui seront poursuivis si possible avec d'autres combinaisons analogues, ainsi que de ceux qui ont été décrits précédemment¹⁾, les faits suivants:

L'action de l'acide nitrique de $D = 1,18$ et $1,4$, sur les dérivés acylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine, en solution alcoolique, varie quant aux résultats obtenus, suivant la nature du groupe fixé à l'amino.

Dans les combinaisons étudiées ce sont les groupes COH , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}$, qui sont les moins stables, ils sont éliminés pendant la nitration soit de la substance mise en réaction, soit de son dérivé mononitré²⁾; les composés qui les renferment ne donnent pas le dérivé dinitré par l'action de l'acide nitrique de $D = 1,4$ de même que les composés renfermant le groupe $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ qui lui n'est pas éliminé.

Les combinaisons renfermant le groupe COOC_2H_5 montrent une tendance à la formation des dérivés dinitrés.

Celles qui contiennent SO_2 dans le résidu acylique, soit les groupes CH_3SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$, $\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2$ donnent en revanche très facilement et avec de bons rendements les dérivés dinitrés par l'action de l'acide nitrique de $D = 1,4$.

Les dérivés dinitrés obtenus par la méthode indiquée sont tous dinitrés en 2,6.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ R. **48**, 838 (1929).

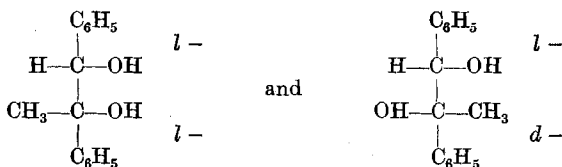
²⁾ La facilité avec laquelle le groupe acétyle est éliminé a été également constatée dans la nitration de l'acétyl-méthanesulfonyl-p-phénétidine, qui a donné en solution alcoolique, par l'action peu prolongée de l'acide nitrique de $D = 1,4$, la monitro-2-méthanesulfonyl-p-phénétidine fusible à 100° , déjà décrite (Helv. **12**, 113 (1929)). *Autenrieth* et *Bernheim* (Arch. Pharm. **242**, 589 (1904)) avaient déjà constaté que dans l'acétyl-éthanesulfonyl-p-phénétidine le groupe acétyle est moins solidement lié à l'azote que le groupe éthanesulfonyle et qu'il est éliminé par l'action de la lessive de potasse à chaud.

Studies in Stereochemical Structure. Part 1. Optically Active Glycols derived from D(-)-Mandelic Acid

by Robert Roger.

(2. X. 29.)

The preparation of *r*-methyl hydrobenzoin was first of all described by *Tiffeneau* and *Dorlencourt*¹⁾ and that of *r*-ethyl hydrobenzoin by *Acree*²⁾, both compounds being prepared from *r*-benzoin by the action of the corresponding *Grignard* reagents. Starting from *l*-benzoin, *Mc Kenzie* and *Wren*³⁾ synthesised *l*-methyl- and -ethyl hydrobenzoin, foreseeing, however, the possible formation of two diastereoisomeric optically active glycols, such as

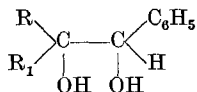


Only one form, however, was isolated in each case as the result of the *Grignard* action.

Recently a series of racemic ketols of the general formula,



have been described by *Tiffeneau* and *Lévy*⁴⁾. Those authors have also shown⁵⁾ that, when such a ketol was acted on by a *Grignard* reagent, R_1MgX , the glycol obtained,



was not identical with that obtained by the action of RMgX on the ketol



Analysis and chemical properties showed, however, that these different substances were racemic isomerides. Also it was found that one form was produced more or less exclusively in each reaction; the

¹⁾ *Tiffeneau* and *Dorlencourt*, *Ann. chim. phys.* [8] **16**, 237 (1909).

²⁾ *Am. Soc.* **33**, 193 (1905).

³⁾ *Soc.* **97**, 473 (1910). These authors designate as *l*-benzoin the compound obtained from lævo-rotatory mandelamide. In order to indicate the configuration they designate the methyl- and ethyl-hydrobenzoin as *l*, although these glycols are actually dextro-rotatory.

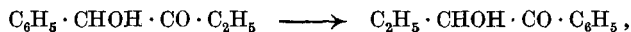
⁴⁾ *Tiffeneau* and *Lévy*, *Bl.* [4], **37**, 1247 (1925).

⁵⁾ *Bl.* [4] **41**, 1351 (1927). See also *Nicolle*, *Bl.* [4] **37**, 122 (1925); *Mc Kenzie, Luis, Tiffeneau* and *Weill*, *Bl.* [4] **45**, 414 (1929).

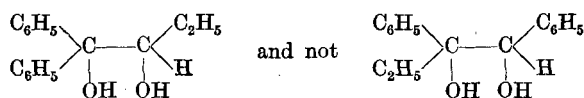
French authors, however, safeguard themselves in the following statement, "il est possible que chaque glycol soit accompagné de petites quantités de son stéréoisomère, mais nous n'avons pu, dans aucun cas, les isoler". This possible selective or exclusive formation is not favoured by *Pascaul*¹⁾.

The French authors found that the ethyl hydrobenzoin obtained by the action of magnesium ethyl bromide on *r*-benzoin melted at 115—116°, whilst that obtained by the action of magnesium phenyl bromide on *r*-phenyl propionyl carbinol melted at 105—106°²⁾. A recent example of this type has been adduced by *Bachmann* and *Shankland*³⁾ in their study of the reduction of α -naphthyl phenyl ketone. This ketone when reduced by zinc and acetic acid gave a *symm*-diphenyl dinaphthyl pinacone, m. p. 158°, whilst reduction with magnesium subiodide gave a pinacone, m. p. 220°. They also found that the pinacone, m. p. 158°, could under certain conditions be transformed into its isomeride, m. p. 220°.

With ketols where the two radicals attached to the two skeleton carbon atoms are different, another question arises. Under the experimental conditions with the *Grignard* reagent, the one ketol might be transformed into its isomeride, e. g.—



i. e. phenyl propionyl carbinol might first of all be changed into ethyl benzoyl carbinol, and then react as such. Now *Favorsky*⁴⁾ by the use of yeast claims to have effected the transformation of methyl benzoyl carbinol into phenyl acetyl carbinol, although this has been criticised by *Neuberg* and *Komarewsky*⁵⁾. If this had happened during the action of magnesium phenyl bromide on phenyl propionyl carbinol, then the resulting glycol should possess the structure,



The former compound, 2-ethyl-2-hydroxy-1,1-diphenyl-ethanol-(1) was synthesised from ethyl α -hydroxybutyrate and was found, by investigation of the melting points of mixtures, to be different from both of the isomeric racemic forms of ethyl hydrobenzoin prepared by *Tiffeneau*⁶⁾.

¹⁾ Anales de la Sociedad Española de Física y Química, **26**, 219 (1928).

²⁾ The two forms of the glycol are called the α - and β -forms. When the radical R attached to the ketonic grouping of the ketol has a smaller molecular weight than the group R₁, introduced by the action of R₁MgX on the ketol, then the glycol obtained is designated the α -form and vice-versâ.

³⁾ Am. Soc. **51**, 306 (1929).

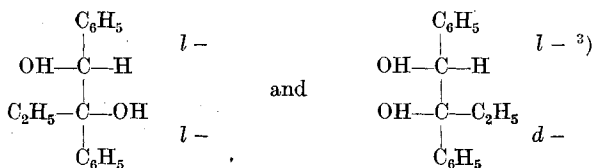
⁴⁾ Bl. [4], **39**, 216 (1926).

⁵⁾ Bioch. Z. **182**, 285 (1927).

⁶⁾ Loc. cit.

D(+)-Ethyl hydrobenzoin (β -form) had been previously synthesised from *D*(-)-benzoin by the action of magnesium ethyl bromide¹). Accordingly an attempt was made to prepare *D*-ethyl hydrobenzoin (α -form). The first step was the preparation of *D*-phenyl propionyl carbinol and this presented some difficulty. The inactive ketol is described by *Tiffeneau* and *Lévy*²) as being a low-melting solid. Starting from *D*(-)-mandelamide several preparations of the ketol were made from which an oil was obtained, and this on repeated vacuum distillation yielded a fraction boiling at 129—132° under 16 mm. pressure. This had $[\alpha]_{5893} = -241^\circ$ ($c = 10,082$) in benzene. Eventually a solid was obtained which after several crystallisations melted at 39—40°, and had $[\alpha]_{5893} = -455^\circ$ in benzene ($c = 1,1625$). This proved to be the ketol, and from it a glycol (m. p. 89—90°) was obtained by the action of magnesium phenyl bromide. This glycol was not identical with that obtained by the action of magnesium ethyl bromide on *D*(-)-benzoin, but had the same sign of rotation (dextro-rotatory). Both forms of the glycol also gave the same colour reaction with concentrated sulphuric acid.

It is not possible at present to propound any definite configurational representations for these two optically active α - and β -forms of *D*-ethyl hydrobenzoin, but the full discussion of this question will be deferred for a more comprehensive study which will be published later. Meanwhile the following configurations may be suggested—



on the assumption that the configuration of the *D*(-)-mandelyl complex ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH}$)— is unchanged by passage through the intermediate ketols *D*(-)-phenyl propionyl carbinol and *D*(-)-benzoin.

The study of the two forms of *D*-benzyl hydrobenzoin also proved of interest. One of these *D*(-)-benzyl hydrobenzoin, α -form, has already been described⁴) and was prepared by the action of magnesium benzyl

1) *McKenzie* and *Wren*, loc. cit. As it seems definitely accepted that the lævo-rotatory mandelic acid obtained from amygdalin is a „*d*“ (α)-hydroxy acid (*Clough*, Soc. **113**, 526 (1918); *Wood*, *Such* and *Scarff*, Soc. **123**, 600 (1923); *Wood* and *Comley*, Soc. **125**, 2630 (1924) a modification of the nomenclature introduced by *Freudenberg* and *Markert* (**B. 58**, 1753 (1925) is used in this paper. The big letter indicates the family configurational relationship whilst the symbol in brackets indicates the actual sign of rotation. Thus *D*(+)-ethyl hydrobenzoin is a dextro-rotatory glycol derived from „*D*“ -mandelic acid. This „*D*“ -mandelic acid is the lævo-rotatory form.

2) Loc. cit.

3) Cf. *Emde*, *Helv.* **12**, 365 (1929).

4) *Roger* and *McKenzie*, **B. 62**, 272 (1929).

chloride on *D*(-)-benzoin. The ketol *D*(-)-phenyl phenacetyl carbinol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$, was prepared by the action of magnesium benzyl chloride on *D*(-)-mandelamide and proved to be a well defined crystalline solid similar to *D*(-)-benzoin in properties. When acted on by magnesium phenyl bromide this ketol gave a new optically active *D*-benzyl hydrobenzoin which, however, had an opposite sign of rotation to the *D*(-)-benzyl hydrobenzoin prepared from *D*(-)-benzoin, i. e. it was dextro-rotatory, whereas the two *D*-ethyl hydrobenzoins prepared also from *D*(-)-mandelic acid were both dextro-rotatory. This *D*(+)-benzyl hydrobenzoin gave the same colour reaction as the *D*(-)-benzyl hydrobenzoin with concentrated sulphuric acid.

Experimental.

The racemic glycols, $C_{16}H_{18}O_2$ [α - and β -ethyl-hydrobenzoins and *r*-2-ethyl-2-hydroxy-1,1-diphenyl-ethanol-(1)].

The racemic forms of α - and β -ethyl-hydrobenzoins were prepared as already described (*Tiffeneau* and *Lévy*, etc., loc. cit.). 2-Ethyl-2-hydroxy-1,1-diphenyl-ethanol-(1) was prepared by the action of magnesium phenyl bromide (prepared from phenyl bromide 32 gs., 6 mols.) on ethyl α -hydroxybutyrate (4 gs., 1 mol.). A vigorous action took place on addition of the ester to the *Grignard* reagent, and the action was completed by boiling for six hours. After decomposition with ice and dilute sulphuric acid the oil obtained from the ethereal layer was dissolved in hot petroleum ether (b. p. 80—100°). The crystals (3 gs.) which separated were recrystallised from a mixture of benzene and petroleum ether (b. p. 80—100°).

r-2-Ethyl-2-hydroxy-1,1-diphenyl-ethanol-(1) separates in rosettes of needles, m. p. 115—116°.

3,365 mg. subst.	gave 9,821 mg. CO ₂	and 2,328 mg. H ₂ O
$C_{16}H_{18}O_2$	Calc. C 79,3	H 7,5%
	Found „ 79,6	„ 7,7%

The identification of this glycol was completed by dehydrating it with dilute sulphuric acid. The glycol, 5,5 gs., was boiled with 150 ccs. of 20 per cent sulphuric acid (by volume) under a reflux condenser for 2,5 hours. The glycol was transformed into a yellowish brown oil which was extracted with ether. From the ethereal solution an oil was obtained which was distilled in a vacuum when 2,5 gs. of liquid (b. p. 178° at 17 mm.) were collected. This oil (1 g.) yielded 0,5 g. of a semicarbazone (m. p. 194—195°) after recrystallisation of the crude semicarbazone from alcohol. The residues from the recrystallisation melted at 176—190° so that possibly a small amount of an isomeric semicarbazone was present. This semicarbazone (m. p. 194—195°) showed no depression of melting point when mixed with that of diphenyl butanone, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, obtained by another method¹⁾. The residual oil set to a low-melting solid (m. p. 31—33°) after a short time.

¹⁾ *Mc Kenzie* and *Roger*, Soc. 1927, 571.

That this glycol was not identical with either of the α - or β -ethyl hydrobenzoins was demonstrated by taking mixed melting points, and also by colour reactions with concentrated sulphuric acid.

A mixture of the above glycol and α -ethyl hydrobenzoin melted at 82—89° and a mixture with the corresponding β -ethyl hydrobenzoin (m. p. 117—118°) melted at 90—98°. A mixture of α - and β -ethyl hydrobenzoins melted at 80—88°, whilst a mixture of all three glycols melted at 72—85°.

A trace of either α - or β -ethyl hydrobenzoins added to concentrated sulphuric acid gave first of all a light green coloration but on addition of further glycol this changed to a deep red colour. Traces of an intense purple colour were seen round particles of the glycols. 2-Ethyl-2-hydroxy-1,1-diphenyl-ethanol-(1) gave first a very light green which deepened on addition of more glycol to a dirty-brown colour. A temporary red coloration developed round solid particles of the glycol. From these tests it would appear, therefore, that these three substances were not identical.

Preparation of the Optically Active Forms of α - and β -Ethyl hydrobenzoins.

Preparation of *D*(-)-Phenyl propionyl carbinol,



To a suspension of *D*(-)-mandelamide in dry ether (15 gs., 1 mol.), the *Grignard* reagent (prepared from ethyl bromide, 50 gs., 4 mols.) was added in portions. A fairly vigorous action ensued, accompanied by the formation of a copious whitish-grey precipitate. The mixture was boiled for 7—8 hours to complete the action, and after decomposition with ice and dilute sulphuric acid, a yellow oil was obtained from the ethereal layer. This oil was distilled in a vacuum when two fractions were obtained, (1) b. p. 60—120°, only a few drops, and (2) 120—130° at 17 mm. (wt. = 7,5 gs.). This second fraction was redistilled in a vacuum when the main fraction came over at 128—131° at 18 mm. This fraction was dissolved in petroleum ether (b. p. 60—80°), and on cooling a mass of long fine needles separated. These were recrystallised from petroleum ether (b. p. 60—80°).

D(-)-Phenyl propionyl carbinol separates in masses of long fine needles and melts at 39—40°. It is very soluble in all the usual organic solvents except petroleum ether. A small amount of the ketol, when added to concentrated sulphuric acid, gives a light green coloration, which deepens to a dirty brown on the addition of further solid.

3,363 mg. subst. gave 9,027 mg. CO₂ and 2,349 mg. H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Calc.	C 73,1	H 7,4%
	Found	„ 73,2	„ 7,8%

The rotation of the ketol was determined:

- 1) In benzene solution, $c = 1,1625$, $l = 2$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = -10,58^\circ$, $[\alpha]_{5893} = -455^\circ$
- 2) In ethyl-alcoholic solution, $c = 1,3220$, $l = 1$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = -2,07^\circ$, $[\alpha]_{5893} = -157^\circ$
- 3) In chloroform solution, $c = 1,350$, $l = 1$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = -5,78^\circ$, $[\alpha]_{5893} = -428^\circ$.

Preparation of *D*(+)-ethyl hydrobenzoin (α -form) from *D*(-)-phenyl propionyl carbinol:— The ketol (6 gs., 1 mol.) was added to the *Grignard* reagent (prepared from bromobenzene, 24 gs., 4 mols.) and a vigorous action ensued, after which the mixture was boiled for 4 hours to complete the reaction. After decomposition with ice and dilute sulphuric, a yellow oil was obtained from the ethereal layer which was dissolved in petroleum ether (b. p. 80—100°). On cooling a white solid separated (3 gs.). After several recrystallisations from petroleum ether (b. p. 80—100°) and a little benzene, the glycol was obtained in an optically pure form.

D(+)-Ethyl hydrobenzoin (α -form) separates from petroleum ether (80—100°) in masses of long fine needles melting at 89—90°. It is readily soluble in chloroform, and soluble in benzene, acetone or absolute alcohol, but only sparingly soluble in petroleum ether. A trace of the glycol added to concentrated sulphuric acid gave a light green coloration which deepened to a deep red on the addition of more solid.

3,319 mg. subst. gave 9,707 mg. CO₂ and 2,142 mg. H₂O

C ₁₆ H ₁₈ O ₂	Calc.	C 79,3	H 7,5%
	Found	,, 79,8	,, 7,2%

A mixture of this glycol with the *D*(+)-ethyl hydrobenzoin (β -form) obtained from *D*(-)-benzoin by the action of magnesium ethyl bromide (compare *McKenzie* and *Wren*, loc. cit., *McKenzie* and *Roger*¹⁾) melted at 60—75°.

The glycol had a rotation:

- 1) in acetone, $c = 2,226$, $l = 2$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = +0,25^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +5,6^\circ$
- 2) in chloroform, $c = 2,638$, $l = 1$, $t = 17^\circ$,
 $\alpha_{5893} = +0,82^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +31,5^\circ$
- 3) in benzene, $c = 3,727$, $l = 2$, $t = 20^\circ$
 $\alpha_{5893} = +2,61^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +35^\circ$.

For comparison the β -form of *D*(+)-ethyl hydrobenzoin was synthesised from *D*(-)-benzoin (loc. cit.). The rotation was determined:

- 1) in benzene, $c = 1,752$, $l = 1$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = +0,38^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +21,7^\circ$.
- 2) in acetone, $c = 2,389$, $l = 1$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = +0,61^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +25,4^\circ$
- 3) in ethyl alcohol, $c = 2,296$, $l = 1$, $t = 20^\circ$,
 $\alpha_{5893} = +0,42^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +18,3^\circ$.

¹⁾ *McKenzie* and *Roger*, Soc. **125**, 2148 (1924).

McKenzie and Wren (loc. cit.) give $[\alpha]_{5893} = +19,6^{\circ}$ ($c = 2,883$, $l = 2$) in ethyl-alcoholic solution and $[\alpha]_{5893} = +3,2^{\circ}$ ($c = 2,044$, $l = 4$) in chloroform solution.

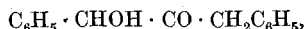
It will be seen from these figures that the optical properties of α - and β -ethyl-hydrobenzoin are individual and distinct.

In the preparations of both the optically active α - and β -ethyl-hydrobenzoin oily residues were obtained, but no definite evidence of the existence of a second form of the glycol could be proved therein.

Preparation of the Optically Active Forms of α - and β -Benzyl hydrobenzoin derived from D(-)-Mandelic Acid.

Preparation of D(-)-phenyl phenacetyl carbinol,
 $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$.

To 8 gs. (1 mol.) of D(-)-mandelamide suspended in dry ether the *Grignard* reagent prepared from benzyl chloride (32 gs., 5 mols.) was added. A mild action ensued. The mixture was boiled for 7,5 hours. After decomposition with ice and dilute sulphuric acid the oil, obtained from the ethereal layer, was distilled in steam to remove dibenzyl. The residual oil was extracted with ether, the ether removed and the resulting oil crystallised from ethyl alcohol, when a crop of solid, m. p. 126—128°, was obtained. This was recrystallised several times from ethyl alcohol. D(-)-Phenyl phenacetyl carbinol,



crystallises from ethyl alcohol in glistening plates, m. p. 128—129°.

2,850 mg. subst. gave 8,280 mg. CO₂ and 1,613 mg. H₂O

$C_{15}H_{14}O_2$	Calc.	C 79,6	H 6,3%
	Found „	79,3	„ 6,3%

The rotation was determined in acetone solution:

$c = 1,210$, $l = 1$, $t = 20^{\circ}$, $\alpha_{5893} = -1,48^{\circ}$, $[\alpha]_{5893} = -122,3^{\circ}$.

Preparation of the β -form of D-benzyl hydrobenzoin: 1,7 gs. (1 mol.) of D(-)-phenyl phenacetyl carbinol were added to the *Grignard* reagent prepared from bromobenzene (11 gs., 10 mols.). A fairly vigorous action ensued, and the mixture was boiled for 6 hours. After decomposition with ice and dilute sulphuric acid an oil was obtained from the ethereal layer. This was dissolved in petroleum ether (b. p. 80—100°) when a bulky white precipitate (1,3 gs.) separated, m. p. 119—122°. This was recrystallised several times from a mixture of petroleum ether (b. p. 80—100°) and benzene when the pure glycol was obtained.

D(+)-Benzyl hydrobenzoin (β -form) separates from a mixture of petroleum ether (b. p. 80—100°) and benzene in rosettes of needles m. p. 125—126°.

3,141 mg. subst. gave 9,500 mg. CO₂ and 1,770 mg. H₂O

$C_{21}H_{20}O_2$	Calc.	C 82,86,	H 6,6%
	Found „	82,5,	„ 6,3%

The rotation was determined in chloroform:

$$c = 2,230, l = 1, t = 17^{\circ}, \alpha_{5893} = +2,38^{\circ}, [\alpha]_{5893} = +106,7^{\circ}.$$

The α -form of *D*-benzyl hydrobenzoin, prepared by the action of magnesium benzyl chloride on *D*(-)-benzoin (*Roger* and *Mc Kenzie*, loc. cit.) melts at 183—184,5° and has a rotation of $[\alpha]_{5893} = -80^{\circ}$ ($c = 1,344, l = 1, t = 20^{\circ}$), in chloroform solution. Both forms of *D*-benzyl hydrobenzoin give a strong orange yellow colour with concentrated sulphuric acid which changes into a green on standing. It will be seen that in this case the two forms of *D*-benzyl hydrobenzoin synthesised from *D*(-)-mandelic acid have rotations of opposite sign.

I beg to acknowledge my indebtedness to the *International Education Board* in New York for a Fellowship which enabled me to carry out much of this work. I have also to thank Professors *H. Rupe* and *A. Mc Kenzie* for their interest during the progress of this work.

Basel, Organic Chemistry Department of the University and
Dundee, The Chemical Laboratory of University College, University
of St. Andrews.

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac V.

Ammoniacation de dérivés du phénol, du naphthol et des oxy-anthraquinones

par **E. Briner** et **H. Kuhn**.

(3. X. 29.)

On trouvera exposés ci-après les principaux résultats obtenus dans une nouvelle série de recherches sur l'ammoniacation des phénols¹⁾.

Le but de ces recherches, pour le rappeler en quelques mots, est l'étude des systèmes phénol-ammoniac, en vue d'établir et de caractériser la formation de combinaisons. Comme l'ont montré les recherches précédentes, de nombreuses combinaisons plus ou moins ammoniaquées prennent naissance plus ou moins facilement selon la nature et la position des groupes substitués dans les phénols. Ainsi les constatations faites dans ce domaine pourront-elles servir dans l'étude des problèmes d'affinité et de valence.

Nous croyons utile de rappeler que nous avons eu recours surtout à deux méthodes de travail. Dans l'une, la méthode manométrique, des volumes mesurés de gaz ammoniac sont mis en présence des divers

¹⁾ Pour les précédentes recherches sur le sujet, voir les publications *E. Briner*, *A. Ferrero* et *O. Agathon*, Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac I, *Helv.* **9**, 905 (1926); *E. Briner* et *O. Agathon*, Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac II et III, *Helv.* **10**, 770 (1927); **11**, 922 (1928) et *O. Agathon*, Thèse, Genève 1927; *E. Briner* et *A. Morf*, Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac IV, *Helv.* **11**, 926 (1928) et *A. Morf*, Thèse, Genève, 1928. Pour plus de détails sur la présente série, voir *H. Kuhn*, Thèse, Genève 1929.

phénols dans un tensimètre de modèle approprié. Les mesures de pression et les graphiques construits sur les résultats de ces mesures permettent de déterminer à la fois la formule, la tension de dissociation et la chaleur d'ammoniacation de l'ammoniacate engendré. Le deuxième procédé, servant surtout de contrôle, consiste à dissoudre le phénol dans l'ammoniac liquide et à évaporer ensuite l'excès d'ammoniac à des températures suffisamment basses pour que la tension des ammoniacates soit pratiquement nulle. Les ammoniacates se trouvent ainsi isolés, dans une ampoule pourvue d'un robinet tenant la pression et le vide, et peuvent être soumis à l'analyse¹⁾. Dans les recherches, dont les résultats sont consignés dans ce mémoire, nous avons repris l'ammoniacation de certains phénols incomplètement étudiés auparavant et examiné l'ammoniacation de phénols appartenant à d'autres groupes.

A. Ammoniacation de dérivés du phénol.

1. Dérivés méthylés.

Dans l'étude de l'ammoniacation du phénol faite précédemment²⁾, on a pu conclure à la formation certaine d'un monoammoniacate bien que, par suite de la liquéfaction, les résultats aient été moins nets que dans d'autres cas. Comme suite à ces recherches, il nous a paru utile de faire quelques essais d'ammoniacation de dérivés méthylés. Nous avons choisi le p-crésol et le 1,2,4-xylénol.

Ammoniacation du p-crésol.

Poids du p-crésol	0,630 gr.
Température de l'essai ³⁾	20°
Volume d'ammoniac pour la formation d'un mono-ammoniacate (à 730 mm. et 20°)	145 cm ³

Addition		Prélèvement	
Vol. intr.	Press. corr.	Vol. intr.	Press. corr.
0	0	335	1826
15,2	2,7	275,8	1393
34	12	229,1	1209
49,7	25	200,9	829
76,9	87	165,8	852
99,7	167	121,4	291
119,3	265	93,6	166
141,3	389	60,0	58
150,3	442	42,6	34
163,6	527		
181,0	635		
200,6	773		
219,0	1022		

Voir figure 1.

¹⁾ Ces méthodes de travail ont été décrites dans les publications citées; on trouvera dans la thèse de *H. Kuhn* l'indication de quelques perfectionnements apportés au mode opératoire. ²⁾ Voir *E. Briner* et *O. Agathon*, loc. cit.

³⁾ Sauf autre indication les mesures manométriques faites sur les autres systèmes se rapporteront aussi à cette même température de 20°.

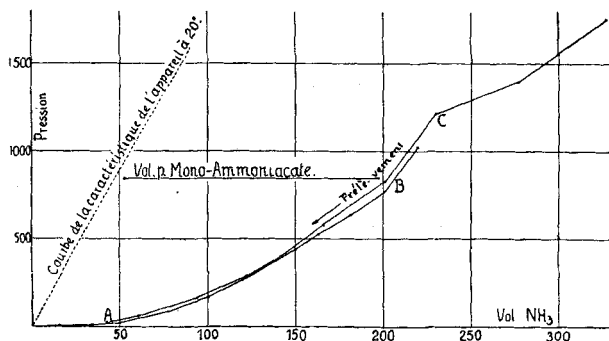


Fig. 1.

Dans cette figure¹⁾ et dans les suivantes, la courbe pointillée de gauche est, comme son nom l'indique, une caractéristique de l'appareil. Elle a été tracée en portant en abscisses le volume d'ammoniac introduit et en ordonnées les pressions régnant dans l'appareil. Jusqu'à la pression de 1000 mm. environ, cette courbe se confond sensiblement avec la droite; dans les limites d'exactitude de nos expériences, on a donc pu admettre que l'ammoniac suivait la loi de *Boyle-Mariotte*. Le phénol étant ensuite placé dans le tube-laboratoire et les courbes d'addition ou de prélèvement d'ammoniac étant construites, on obtient le volume d'ammoniac absorbé à une certaine pression par une simple différence d'abscisses marquant l'écartement des deux courbes.

Au point A apparaissent des petites particules liquides. La courbe d'absorption monte lentement. Au point B (à la pression de 800 mm. environ) la mono-ammoniacation est terminée.

Comme pour le système phénol-ammoniac, la formation de l'ammoniacate et sa formule sont déduites du changement de direction qui se produit dans la courbe lorsque cesse l'absorption, de nature chimique, de l'ammoniacation. Ici ce changement de direction s'est manifesté au point B. La différence d'abscisse de ce point avec le point correspondant de la courbe caractéristique de l'appareil représente environ 150 cm³ d'ammoniac, ce qui correspond bien approximativement au volume (145 cm³) d'ammoniac absorbé pour la formation d'un mono-ammoniacate.

A partir du point C (1200 mm. environ), il paraît se produire une nouvelle absorption d'ammoniac. Mais, par suite de la liquéfaction, il n'a pas été possible d'obtenir des données précises sur cette deuxième ammoniacation²⁾.

¹⁾ Ces figures sont extraites de la thèse de *H. Kuhn*.

²⁾ Rappelons que, dans l'étude du système phénol-ammoniac (*E. Briner, A. Ferrero et O. Agathon, loc. cit.*) la courbe de fusibilité de ce système avait permis d'entrevoir la formation d'un ammoniacate supérieur très instable.

La dissolution du crésol dans l'ammoniac, qui s'effectue sans changement de coloration, a donné un mono-ammoniacate par évaporation à froid de l'ammoniac non absorbé ou lié seulement très faiblement.

Ammoniacation du 1,2,4-xylénol.

Poids du xylénol 0,422 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation d'un
 mono-ammoniacate. 86,2 cm³

Addition		Prélèvement		Prélèvement	
Vol.	Press.	Vol.	Press.	Vol.	Press.
0	0	254	1940	116,5	1065
3,1	48	218	1725	104,5	1027
8,2	113	178	1480	92,3	917
21	175	153,5	1310	82,5	775
40,6	231	141,4	1165	58,6	260
50	298	131,4	1012	43,2	71
61,4	495				
82,6	847				

Voir fig. 2.

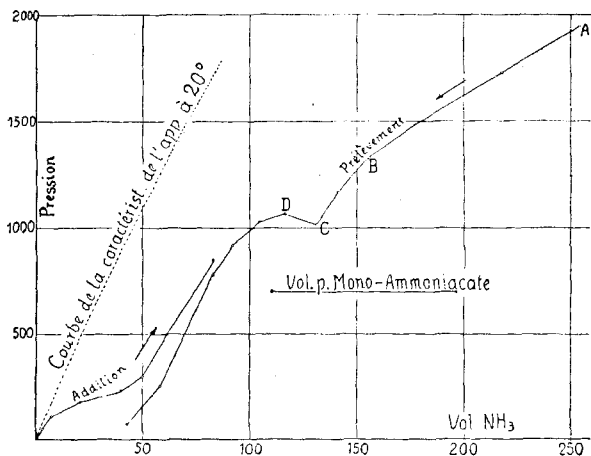


Fig. 2.

Déjà lors de l'introduction d'une première portion d'ammoniac il se forme de petites gouttes de liquide, dont le nombre augmente continuellement, ce qui rend difficile la mise en évidence de l'ammoniacate par la formation d'un palier net. La courbe s'élève lentement. A partir de la pression 300 mm., l'absorption devient plus faible; il serait donc possible de supposer la production d'un demi-ammoniacate.

Pour accélérer l'absorption, nous avons ajouté un grand excès d'ammoniac, ce qui a déterminé la liquéfaction complète, puis nous avons procédé par prélèvements. De A à B, la courbe est assez régulière, de B en C, la pente devient plus rapide, et en C il se sépare des cristaux de la solution. En poursuivant l'extraction, la pression remonte vers D, laissant deviner un palier dont la longueur correspondrait à peu près à une demi molécule d'ammoniac. La courbe redescend ensuite jusqu'à la pression 70 mm. où se révèle un second palier de peu de longueur. A ce moment, toute la masse se solidifie.

On peut conclure qu'en introduisant de l'ammoniac à 1000 mm., il y a absorption d'une molécule d'ammoniac et la formation d'un ammoniacate. Mais il n'est pas possible d'affirmer d'une façon catégorique que cette ammoniacation s'accomplit en deux étapes. Au-dessus de 1300 mm. de pression, une absorption supplémentaire d'ammoniac s'est manifestée.

La dissolution du xylénol dans l'ammoniac et l'évaporation ultérieure de l'ammoniac a donné un mono-ammoniacate. L'ammoniacation du xylénol n'est pas accompagnée de changement de couleur.

2. Dérivés aminés.

L'étude des systèmes amino-phénols-ammoniac n'a pas encore, à notre connaissance du moins, fait l'objet de recherches. On pouvait prévoir que la présence du groupe NH_2 ne favoriserait pas la fixation de l'ammoniac. Effectivement, en opérant sur l'ortho- et le para-aminophénols, nous n'avons pu enregistrer nettement la formation de combinaisons ammoniacuées. Pour le méta-aminophénol, nous avons obtenu des résultats plus concluants, dont nous indiquons ci-dessous les plus caractéristiques.

Ammoniacation du m-aminophénol.

Poids du m-aminophénol 0,678 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation d'un
 mono-ammoniacate 156,6 cm³

Addition			
Volume cm ³	Pression mm.	Volume cm ³	Pression mm.
16,2	163	126,3	490
33,5	330	149,3	700
50,5	352	199,3	910
63,6	370	500,0	2030
99,2	409		

Prélèvement		Prélèvement	
Vol. restant	Press. corr.	Vol. restant	Press. corr.
500	2030	264	782
452	1763	231	527
428	1640	181	427
399	1499	134	400
354	1203	81	375
312	1021	38	310
287	885	11	120

Voir fig. 3.

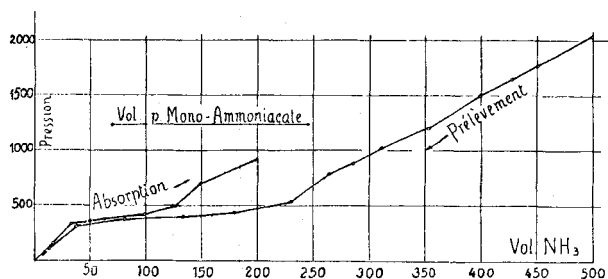


Fig. 3.

L'addition d'ammoniac ne s'est manifestée qu'à la pression 320 mm. environ, et, immédiatement après une nouvelle introduction, la liquéfaction s'est produite. L'établissement de l'équilibre exige beaucoup de temps. De ce fait les points suivants se trouvent trop hauts dans la courbe. Nous avons alors ajouté un grand excès d'ammoniac, ce qui a coloré le système en brun-vert. Nous avons prélevé ensuite l'ammoniac et à la pression de 430 mm. a commencé une région palière, en même temps que la couleur disparaissait peu à peu.

De la longueur du palier on peut conclure à la formation d'un mono-ammoniacate qui, à 20°, présente une tension de vapeur de 300 mm. environ.

Il y a lieu de retenir le fait que, après l'absorption d'une première molécule d'ammoniac, le mono-ammoniacate est encore capable d'absorber de nouvelles quantités d'ammoniac; car si ce n'avait pas été le cas, la pente de la courbe de prélèvement depuis la pression 2030 à la pression 782 mm. eût été plus forte. D'ailleurs l'ammoniacation supérieure a été confirmée par l'essai dans l'ammoniac liquide. L'évaporation de l'ammoniac à basse température a laissé effectivement un système répondant à la composition d'un di-ammoniacate. L'analyse par pesées ou par la méthode de *Kjeldahl* a donné en effet, pour le nombre de molécules d'ammoniac fixées, des chiffres voisins de 2.

Nous avons essayé de déterminer la courbe des tensions de dissociation de ce di-ammoniacate en munissant l'ampoule renfermant le système d'un manomètre. Les chiffres obtenus ont permis de construire la figure ci-dessous (fig. 4).

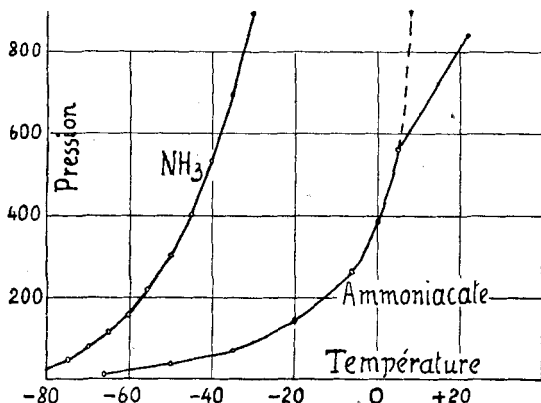


Fig. 4.

Vers 600 mm. de pression s'est manifesté un changement de direction, indiquant une décomposition. Ainsi le di-ammoniacate ne serait stable qu'à basse température, sauf sous de fortes pressions d'ammoniac.

Ces résultats montrent que, dans l'ammoniacation des aminophénols, la position du groupe NH_2 influe énormément sur l'addition d'ammoniac, laquelle n'a pu être établie nettement que pour l'isomère méta. Il est probable que des phénomènes de saturation réciproque des affinités des groupes OH et NH_2 jouent un rôle. Ce point pourra être précisé par l'étude des propriétés des systèmes aminophénols-acide chlorhydrique, qui est projetée.

3. Dérivé nitré-méthylé.

Les recherches précédentes ont montré l'action favorable exercée sur l'ammoniacation par la présence de groupes nitro. Il a paru intéressant de reprendre quantitativement l'ammoniacation d'un dérivé nitré d'un crésol, le dérivé $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3(1) \cdot \text{NO}_2(3) \cdot \text{OH}(4)^1$. Ce corps fond vers 32° et présente une coloration jaune-citron tirant sur le vert²⁾.

En raison de son bas point de fusion, le corps fond déjà sous l'effet de la chaleur dégagée par l'ammoniacation. Or, comme on l'a déjà

¹⁾ Dans le mémoire de *Korczynski*, *J. chim. phys.* **7**, 799 (1907), déjà cité dans nos publications précédentes, cet auteur signale pour ce nitro-crésol la formation, à la température ordinaire, d'un mono-ammoniacate rouge et, à basse température, d'un di-ammoniacate jaune. On verra que nos résultats confirment et précisent ces données.

²⁾ L'échantillon a été aimablement mis à notre disposition par M. le Dr. *Yersin*, chef de travaux au laboratoire de chimie technique.

fait observer, les liquéfactions des phénols, suivies de solidifications, font disparaître l'état pulvérulent et rendent moins nette, par suite de retards, l'apparition de paliers caractéristiques de l'ammoniacation. Celle-ci a néanmoins pu être déduite de l'étude attentive des phénomènes.

Poids du nitro-crésol 0,398 gr.
 Volume d'ammoniac, à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 65,2 cm³

Addition		Addition	
Vol. introd.	Press. corr.	Vol. introd.	Pression
0	0	110,9	891
8,2	30,0	130,2	1180
39,1	267	139	885
55,0	303,2	150,3	1064
81,4	424	166,5	1319
94,3	650	Après 2400 heures	1031

Voir fig. 5.

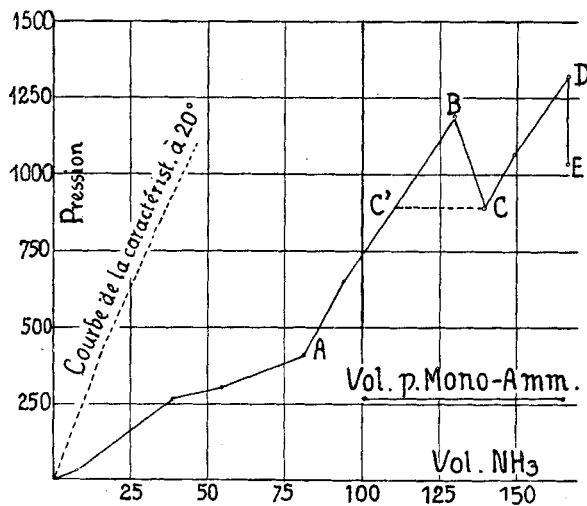


Fig. 5.

Dès le début de l'opération, la couleur des parties ammoniaquées passe au rouge brique; mais l'établissement de l'équilibre exige un temps très long. Au point A, à 400 mm. de pression, l'absorption d'une molécule-gramme d'ammoniac est terminée. En poursuivant l'introduction d'ammoniac, on voit, au point B, que la pression tombe soudainement jusqu'en C, ce qui dénote un retard dans la deuxième ammo-

niacation. On peut se représenter qu'une certaine surpression a été nécessaire pour assurer la pénétration de l'ammoniac dans la masse devenue assez compacte. Après une nouvelle introduction, la pression est montée jusqu'en D et, après 2400 heures (durant la période de vacances) elle est retombée jusqu'en E, qui correspond à l'équilibre réel. Cet abaissement de pression permet de calculer le volume absorbé, soit 36,5 cm³. Le volume absorbé en passant de C' par B vers C est de 28,0 cm³, de sorte que, pour la deuxième ammoniacation, 64,5 cm³ NH₃ ont été consommés, ce qui correspond bien au volume calculé (65,2). La di-ammoniacation achevée, le système a pris une couleur jaune-pâle. Ces changements de teinte sont comparables à ceux qui ont été enregistrés pour l'o-nitrophénol, dont le mono-ammoniacate est rouge et le tri-ammoniacate jaune. La dissolution du nitrocresol dans l'ammoniac liquide a donné le di-ammoniacate jaune identique au produit indiqué ci-dessus.

Par suite de grands retards dans l'établissement de l'équilibre, il n'a pas été possible de mesurer avec exactitude les tensions de dissolution qui auraient permis de calculer la chaleur d'ammoniacation.

B. Ammoniacation des dérivés du naphтол.

Dans ce groupe nous avons étudié le dioxy-naphtalène 2,6 et divers amino-naphtols.

Ammoniacation du 2,6-dioxy-naphtalène.

L'étude du système dioxy-naphtalène-ammoniac nous a donné des résultats très nets.

Poids du dioxy-naphtalène 0,162 gr.
 Volume d'ammoniac, à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 25,3 cm³

Addition		Prélèvement	
Volume	Pression	Volume	Pression
0		250	2375
3,2	12,6	221	2045
6,3	12,8	183	1608
21,8	34,0	160,4	1347
61,1	520	141	1106
85,2	800	121	1062
111,3	1072	110	1045
157	1542 (trop haut)	93,2	885
	chute lente	66,5	558
		44,8	300
		25,0	42

Voir fig. 6.

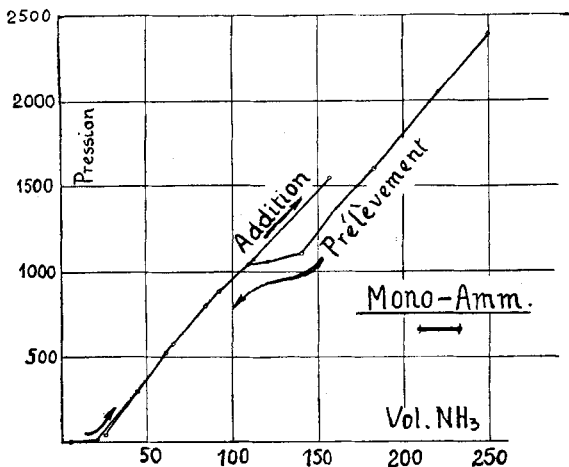


Fig. 6.

La formation du mono-ammoniacate s'effectue sous une pression très basse. Elle a été lente et n'a pas été accompagnée de liquéfaction. La fixation rapide d'une deuxième molécule a exigé une forte surpression (2500 mm.). Après quoi, les prélèvements ont donné, vers 1060 mm. un deuxième palier correspondant à un di-ammoniacate. En poursuivant les prélèvements, on a constaté la bonne coïncidence (voir la figure) des courbes d'addition et de prélèvement. Le di-ammoniacate avait une couleur gris-clair tirant sur le vert-jaune.

La formation très bien marquée de deux paliers (après un laps de temps assez long, il est vrai) nous a permis de déterminer les chaleurs d'ammoniacation Q par la relation :

$$Q = 4,571 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{P_2}{P_1}$$

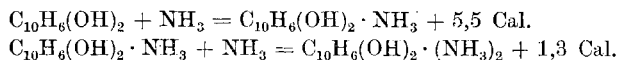
Pour la mono-ammoniacation :

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 273^\circ \quad P_1 = 12,6 \text{ mm.} \\ T_2 = 340,5^\circ \quad P_2 = 92,2 \text{ mm.} \end{array} \right\} Q = 5,5 \text{ Cal.}$$

Pour la 2ème ammoniacation :

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 273^\circ \quad P_1 = 900 \text{ mm.} \\ T_2 = 293^\circ \quad P_2 = 1062 \text{ mm.} \end{array} \right\} Q = 1,3 \text{ Cal.}$$

Les équations thermochimiques de l'ammoniacation sont donc :



La méthode de dissolution dans l'ammoniac liquide a donné, comme c'est généralement le cas, le composé le plus ammoniacqué, soit le di-ammoniacate.

Ammoniacation des amino-naphtols.

Les amino-naphtols sont très instables à l'air; de ce fait, il n'est pas possible de les obtenir incolores. Les corps que nous avons étudiés¹⁾ présentaient suivant leur constitution une couleur tantôt grise, tantôt violette, tantôt brun-clair. Cette coloration nous a notablement gêné dans l'observation des changements de couleur dus à l'ammoniacation.

1. Ammoniacation du 1,2-amino-naphtol.

Poids du 1,2-amino-naphtol 0,676 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 106,2 cm³

Addition		Prélèvement	
Volume	Pression	Volume	Pression
0	0	494,4	2444
5,5	24	437	2211
14,2	18,7	372,5	1937
27,5	16,0	302	1585
38,2	35	272	1342
50,2	70,4	236	1061
70,5	236	217,7	925
98,2	456	169,5	918
120,2	642	146,2	802
148,7	847	108	512
162,8	951	83,2	268
200,0	920	61,3	74
222,2	975		
244,0	1140		
494,4	2961		

Voir fig. 7.

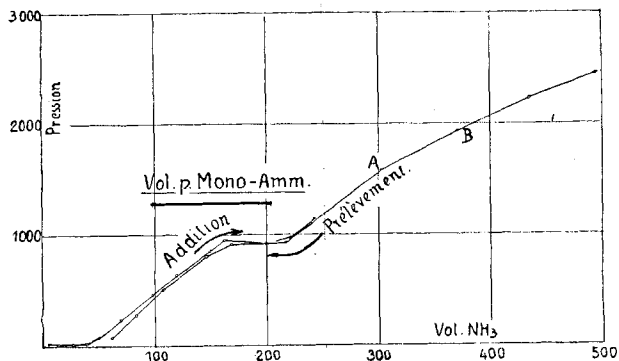


Fig. 7.

¹⁾ Ils nous ont été fournis ainsi que divers autres corps (oxy-anthraquinones, etc.) gracieusement par la Société *I. G. Farbenindustrie A. G.*, à laquelle nous exprimons notre vive reconnaissance.

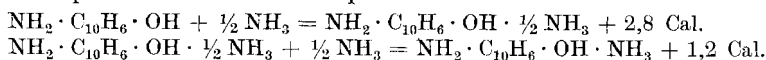
L'addition a conduit, ici, à la formation de deux paliers correspondant à l'absorption successive de deux demi-molécules d'ammoniac. Le premier palier (tension de dissociation du premier demi-ammoniacate) est à une pression de 10 mm. environ. Cette production de deux demi-ammoniacates est comparable à celle qui a été signalée dans un mémoire précédent¹⁾ pour le β -naphtol.

Sous une forte surpression d'ammoniac (environ 3000 mm.) il y a addition d'une seconde molécule d'ammoniac accompagnée d'une liquéfaction. Par suite de la liquéfaction, il n'a pas été possible par les prélèvements de déterminer la hauteur du troisième palier. Nous estimons néanmoins pouvoir le situer à la pression de 1600 mm. environ où la phase liquide disparaît lors du prélèvement. Les fortes variations de pression accompagnant les variations de température dans cette région sont un indice que nous sommes en présence d'une combinaison. D'ailleurs cette troisième ammoniacation est confirmée par l'essai de dissolution dans l'ammoniac liquide, qui a donné, après évaporation de l'ammoniac, un di-ammoniacate de coloration brun-noir.

Comme les deux paliers des demi-ammoniacates sont bien définis, nous avons effectué dans un autre appareil muni d'un manomètre ouvert (pour obtenir une plus grande précision) des déterminations des chaleurs de formation.

Premier demi-ammoniacate		Deuxième demi-ammoniacate	
$T_1 = 273^0$	$T_2 = 329^0$	$T_1 = 273^0$	$T_2 = 293^0$
$P_1 = 2,8$ mm.	$P_2 = 16,0$ mm.	$P_1 = 679$ mm.	$P_2 = 919$ mm.
$Q = 5,5$ Cal. pour 1 mol.-gr. NH_3		$Q = 2,42$ Cal. pour 1 mol.-gr. NH_3	

Les équations thermo-chimiques sont alors:



L'addition d'une molécule d'ammoniac à cet amino-naphtol est donc accompagnée d'un dégagement de 4 Cal.

2. Ammoniacation du 2,7-amino-naphtol.

Poids du 2,7-amino-naphtol	0,461 gr.
Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation d'un mono-ammoniacate	72,4 cm ³

Prélèvement		Prélèvement	
Volume	Pression	Volume	Pression
383,6	2853	154,3	910
338,3	2540	131,8	689
286,8	2098	109,5	472
246,1	1675	76,0	125
204,1	1372	Après 50 heures	196
171,7	1051	26,5	193

Voir fig. 8.

¹⁾ E. Briner et A. Morf, loc. cit.

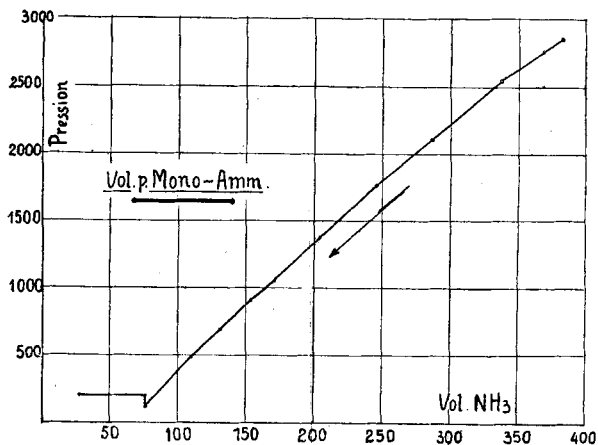


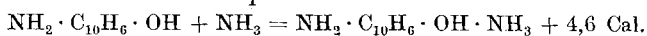
Fig. 8.

Lors de l'introduction de l'ammoniac, nous n'avons pu constater qu'une absorption très minime. Par exemple sous une pression de 740 mm., au bout de 120 heures, il n'y avait qu'une absorption de 5 cm³, ce qui représente à peu près le $\frac{1}{15}$ du volume nécessaire à la formation d'un mono-ammoniacate. Comme d'ordinaire, nous avons soumis le système à une surpression (3000 mm. environ) et nous avons effectué les prélèvements qui nous ont donné un palier situé à 195 mm. Nous n'avons pas enregistré ici, comme dans le cas précédent, la formation de demi-ammoniacate. Le palier de mono-ammoniacation a été suffisamment net pour nous permettre de déterminer la chaleur d'ammoniacation, qui est de 4,6 Cal., calculée sur les valeurs

$$\begin{aligned} T_1 &= 273^\circ & P_1 &= 110 \text{ mm.} \\ T_2 &= 293^\circ & P_2 &= 195 \text{ mm.} \end{aligned}$$

ce qui donne $Q = 4,6 \text{ Cal.}$

L'équation thermochimique est la suivante:



3. Ammoniacation du 1,5-amino-naphtol.

Poids du 1,5-amino-naphtol 0,762 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 119,8 cm³

Prélèvement		Prélèvement	
Volume	Pression	Volume	Pression
400,8	2283	234,7	986
359,5	1960	210,8	780
330,0	1915	173,9	466
298	1885	132,5	456
261	1170	88,2	451

Voir fig. 9.

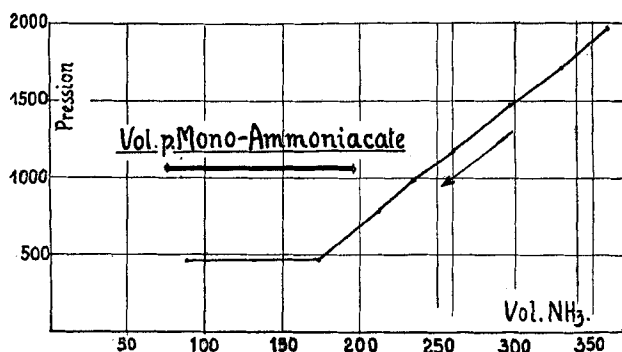


Fig. 9.

En introduisant l'ammoniac, nous avons à peine pu déceler la faible absorption qui se produit. Ce n'est que sous une pression de 3000 mm. environ que l'ammoniacation complète s'est accomplie. Les prélèvements ont donné un palier net à 456 mm. correspondant à un mono-ammoniacate. L'amino-naphtol employé avait une couleur violette, tandis que l'ammoniacate était brun-foncé. La netteté du palier nous a permis d'effectuer une bonne détermination de la chaleur d'ammoniacation, 6,7 Cal. qui résulte des valeurs ci-dessous :

$$T_1 = 273^\circ \quad P_1 = 195 \text{ mm.}$$

$$T_2 = 293^\circ \quad P_2 = 456 \text{ mm.}$$

4. Ammoniacation du 2,8-amino-naphtol.

Poids du 2,8-amino-naphtol 0,262 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 41,2 cm³

Prélèvement		Prélèvement	
Volume	Pression	Volume	Pression
343	2724	117,4	853
306,2	2410	79,3	573
253	2057	51,6	572
193	1570		
150,8	1220		

Voir fig. 10.

Ici également la mono-ammoniacation complète a exigé une forte surpression (3000 mm.). Le prélèvement a donné un palier net à 572 mm., correspondant à une mono-ammoniacation. Pour la chaleur d'ammoniacation, les chiffres

$$T_1 = 273^\circ \quad P_1 = 202 \text{ mm.}$$

$$T_2 = 293^\circ \quad P_2 = 572 \text{ mm.}$$

conduisent à la valeur $Q = 8,25$.

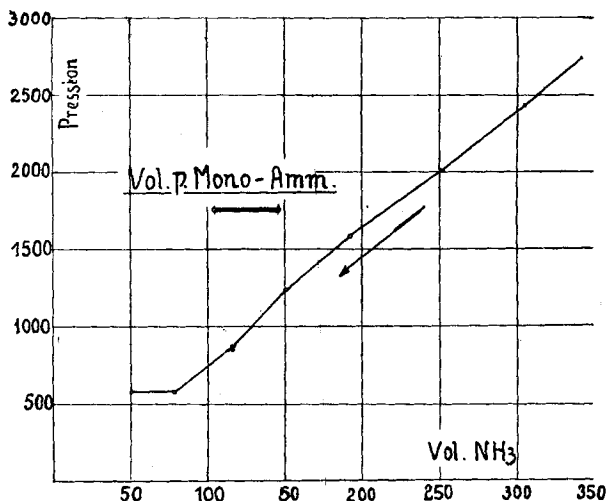


Fig. 10.

Influence de la position du groupe NH₂ sur l'ammoniacation des amino-naphtols.

Comme le montrent les résultats ci-dessus, cette influence est très marquée. La position ortho exerce une influence favorable sur l'ammoniacation, de telle sorte qu'une poly-ammoniacation a pu être enregistrée sous des pressions suffisamment élevées. Lorsque le groupe NH₂ est dans une autre position, la mono-ammoniacation complète exige déjà une forte surpression et la di-ammoniacation n'a pu être obtenue. Cette influence favorable de la position ortho s'est déjà manifestée dans l'ammoniacation des dérivés nitrés du phénol. Nous la retrouverons dans le groupe des nitro-oxy-anthraquinones. Quant à l'explication de cette influence, peut-être se trouve-t-elle dans l'intervention d'une saturation réciproque des groupes NH₂ et OH, à laquelle il a été fait allusion à propos des amino-phénols. Ce point pourra être approfondi par l'étude de l'addition de l'acide chlorhydrique aux amino-naphtols.

C. Ammoniacation des oxy-anthraquinones et de leurs dérivés.

I. Ammoniacation des oxy-anthraquinones.

L'ammoniacation des mono-oxy-anthraquinones et de quelques di-oxy-anthraquinones a déjà fait l'objet d'un exposé dans un mémoire précédent¹⁾. Pour le compléter, en opérant dans des limites plus étendues de pression, nous avons repris l'ammoniacation de deux di-oxy-anthraquinones et avons examiné ensuite à titre d'exemple l'ammoniacation d'une tri-oxy-anthraquinone.

¹⁾ E. Briner et A. Morf, loc. cit.

Ammoniacation de la dioxy-anthraquinone 1,2 (alizarine).

Dans les recherches précédentes¹⁾, l'ammoniacation de l'alizarine a été étudiée par la méthode manométrique. Mais la pression d'introduction d'ammoniac n'ayant pas dépassé 1300 mm., on n'a pu enregistrer que la formation d'un mono-ammoniacate. En opérant sous des pressions supérieures, il nous a été possible, comme on le prévoyait, de fixer une deuxième molécule d'ammoniac.

Poids de l'alizarine 0,164 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 17,2 cm³

Addition		Prélèvement	
Vol. introd.	Press. corr.	Vol. retenu	Press. corr.
0	0	111,6	2780
4,1	15		Apr. 500 h. 2410
12,3	17	106,3	2258
18,0	25	91,3	1881
26,2	320	76,7	1420
37,0	672	68,9	1357
47,6	1042	62,9	1197
58	1340	50,5	892

Voir fig. 11.

La mono-ammoniacation s'effectue très lentement; la couleur rouge orangé de l'alizarine passe à la couleur violette du mono-ammoniacate. Jusqu'à 1300 mm., on n'a pas reconnu d'addition supplémentaire. Mais en portant la pression à 3000 mm. et procédant aux prélèvements, nous avons pu constater dans la région de 1400 à 900 mm. que la courbe subissait un changement d'allure dénotant la formation d'un ammoniacate supérieur (un di-ammoniacate, comme on le verra plus loin). Malgré la longue durée de l'essai et les précautions prises, nous n'avons pas pu, en raison de la grande lenteur de l'absorption, déterminer un palier net. Il a cependant été noté que cette formation d'ammoniacate supérieur était accompagnée d'un changement de coloration, laquelle passait du violet au violet-bleu. En vue d'accélérer l'établissement de l'équilibre, nous avons opéré dans une autre série des mesures à la température de 100°. Malheureusement, dans ces conditions, la réaction d'addition a été marquée en partie par une réaction de substitution.

La dissolution de l'alizarine dans l'ammoniac liquide présente une coloration nettement bleue. Si l'on abaisse la température du

¹⁾ E. Briner et A. Morf, loc. cit.

système à -20° , la coloration bleue passe au violet. L'évaporation de la solution a laissé un di-ammoniacate. Il est possible qu'à des très basses températures, une absorption d'ammoniac encore plus marquée puisse se produire.

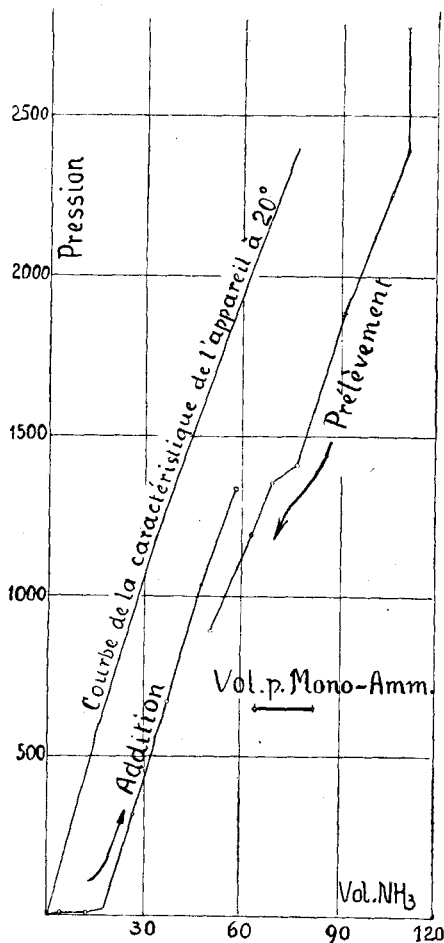


Fig. 11.

Cette particularité est peut-être due au fait que le deuxième hydroxyle n'est pas présent comme tel, son oxygène pouvant être lié sous la forme quinoïde. Dès lors, la di-ammoniacation ne pourrait se produire

Ces résultats mettent en évidence la fixation difficile d'une deuxième molécule d'ammoniac, fixation qui exige de fortes surpressions ou la dissolution dans l'ammoniac liquide. Ils sont en accord avec les mesures des chaleurs de neutralisation et d'affinité. Les mesures de chaleur de neutralisation de divers phénols en solution aqueuse par la soude caustique ont été effectuées par Berthelot¹⁾. Ce savant a reconnu que l'alizarine se comporte comme un phénol monovalent et que, par neutralisation avec une molécule de soude caustique, il se dégage 5 Cal. environ. Si l'on ajoute encore une deuxième molécule de soude caustique, il se produit un nouveau dégagement de 0,6 Cal.²⁾. L'affinité (basicité) de l'alizarine a été établie par les mesures de conductibilité électrique³⁾. On a trouvé que deux groupes hydroxyles en position ortho n'ont qu'une seule basicité, qui est à peine plus forte que celle d'un seul hydroxyle.

Toutes ces données prouvent que la réactivité du deuxième groupe hydroxyle est très faible vis-à-vis de celle du premier.

¹⁾ Ann. chim. et physique [6] 7, 208 (1886).

²⁾ Rappelons que la chaleur d'ammoniacation de l'alizarine, déterminée par les tensions de dissociation du mono-ammoniacate, est aussi de 5 Cal. environ.

³⁾ A. Thiel et Römer, Z. physikal. Ch. 63, 711 (1908).

que lorsque, par l'action d'une surpression suffisante, la structure quinoïde s'est modifiée en structure phénolique¹⁾.

Ammoniacation de la 1,4-dioxy-anthraquinone (quinizarine).

L'ammoniacation de ce corps a déjà été étudiée dans les mêmes conditions que celle de l'alizarine²⁾. On a reconnu la formation d'un mono-ammoniacate, mais la vitesse d'absorption de l'ammoniac s'est montrée très faible.

Poids de la quinizarine. 0,450 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 46,8 cm³

Addition		Addition	
Vol. introd.	Press. corr.	Vol. introd.	Press. corr.
0	0	35,2	101
8,0	75	55,7	200
	Apr. 400 h. 35	85,6	399
15,0	102	103,5	567
	Apr. 550 h. 37		

Voir fig. 12.

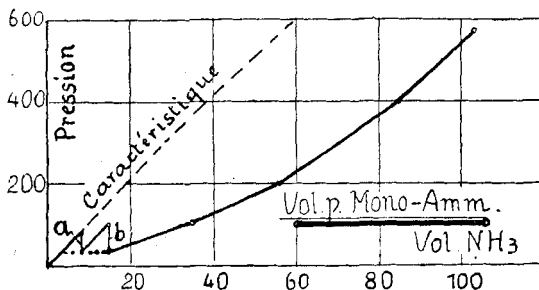


Fig. 12.

L'équilibre s'établit irrégulièrement et très lentement, comme le fait voir la figure. En a et b, nous avons noté des abaissments de pression de 35 mm.; la ligne pointillée représenterait donc le commencement d'un palier. Ce n'est qu'en élevant la pression vers 400 mm. et après une durée de 70 jours environ que l'on a pu absorber une molécule-gramme d'ammoniac. Par suite de sa lenteur, l'absorption n'a pas donné lieu à un palier net. Le volume d'ammoniac absorbé a été déduit de l'écartement des deux courbes.

¹⁾ En faveur de cette interprétation, citons le fait suivant, établi par Graebe et Aders, A. 318, 369 (1901): La monométhylation de l'alizarine dans la position β avec les moyens ordinaires d'alcoylation (par exemple, les halogénures alcoylés et un alcali ou un diméthylsulfate) a très bien réussi; mais les auteurs n'ont pas pu effectuer la diméthylation, malgré les conditions de travail les plus favorables.

²⁾ E. Briner et A. Morf, loc. cit.

Comme une addition ultérieure d'ammoniac devait présenter des difficultés encore plus grandes, nous avons eu recours à la méthode de dissolution du corps dans l'ammoniac liquide, qui a donné un di-ammoniacate violet-rouge. La quinizarine elle-même est rouge orangé et le mono-ammoniacate violet foncé.

Ammoniacation de la 1,2,7-trioxy anthraquinone (anthrapurpurine).

Poids de l'anthrapurpurine 0,279 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 27,3 cm³

Addition		Addition	
Vol. introd.	pression	Vol. introd.	pression
0	0	71,4	417
5,9	55	80,6	490
15,0	166	90,6	547
26,8	157	100,6	624
41,5	239	111,6	695
50,0	316	132,3	858
61,6	359	150,8	1018

Voir fig. 13.

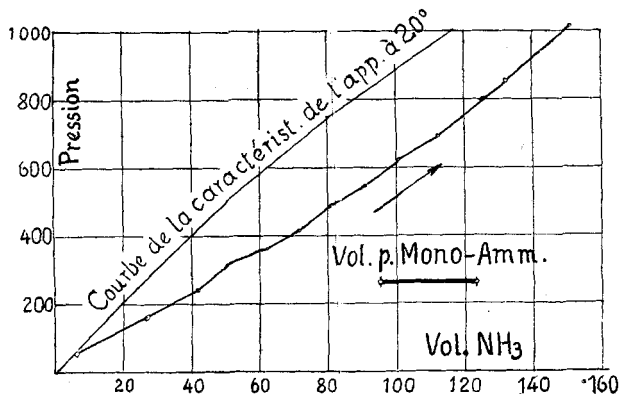


Fig. 13.

L'ammoniacation s'est produite si lentement qu'il a été nécessaire d'avoir recours à de fortes surpressions. De ce fait, la courbe d'addition ne présente pas de palier net. Comme dans le cas précédent, les volumes d'ammoniac absorbé ont été déduits de l'écartement de cette courbe avec la courbe caractéristique de l'appareil. Ces difficultés d'observation nous ont amené, à faire un prélèvement dans un autre appareil permettant d'opérer à 20° sous pression ou à basse température (—78,5°). Nous nous bornons à donner ci-dessous le graphique représentant le résultat des mesures.

Poids de l'antrapurpurine 0,279 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 27,3 cm³

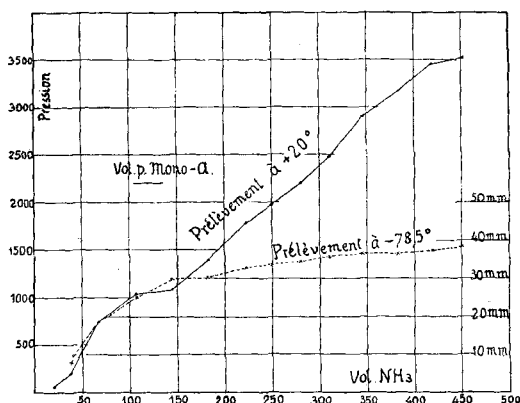


Fig. 14.

Les deux courbes, continue pour 20° et pointillée pour -78,5° atteignent par leur prolongement l'axe des abscisses en un point à droite de l'origine. Ce premier palier doit correspondre à une mono-ammoniacation. Les ammoniacations ultérieures ne se sont pas manifestées par des paliers nets. Cependant les changements de direction des courbes laissent prévoir, pour la température de 20°, une deuxième ammoniacation vers 1100 mm. et une troisième vers 3500 mm. Comme le montre le graphique, les phénomènes sont ici compliqués; en dehors de la lenteur de l'établissement de l'équilibre, certains indices nous font supposer l'intervention de solutions solides. Dans nos essais, nous avons observé les colorations suivantes: l'antrapurpurine, d'une coloration orangée au début, passe lentement par l'ammoniacation au violet indigo. Sa dissolution dans l'ammoniac est nettement rouge-violet et, si l'on porte le système à -20°, on remarque un passage de la couleur au bleu-ciel. En revenant à la température ordinaire, le système reprend sa teinte primitive.

Comparant ces résultats avec ceux obtenus dans l'ammoniacation des mono- et dioxy-anthraquinones, on remarquera que la présence des trois hydroxyles en position 1,2,7 n'a pas contribué à augmenter sensiblement l'affinité pour l'ammoniac.

II. Ammoniacation des dérivés nitrés.

Les recherches précédentes ont mis en évidence l'influence favorable exercée sur l'ammoniacation par la présence d'un groupe NO₂, surtout lorsqu'il est en position ortho par rapport au groupe OII. On retrouvera ici cette même action des groupes nitrés.

Ammoniacation de la 1-nitro-2-oxy-anthraquinone.

Poids de la 1-nitro-2-oxy-anthraquinone 0,597 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation d'un
 mono-ammoniacate 55,5 cm³

Addition		Prélèvement	
Vol. introd.	Press. corr.	Vol. retenu	Pression
0	0	275,2	1860
6,8	11	246,5	1565
11,8	12	208,0	1135
18,4	16,5	197,2	1105
33,6	24	156,7	1101
48,6	28	136,7	976
56,2	61	106,9	641
66,4	187	68,7	148
78,0	328	55,4	33
98,0	575		
116	778		
126	902		
148,5	1154		
166,8	1370		

Voir fig. 15.

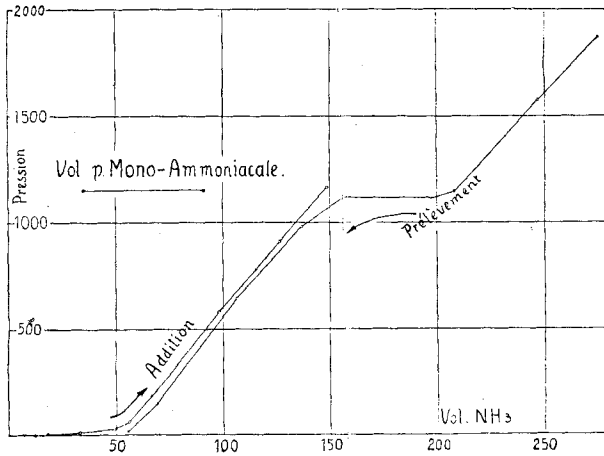


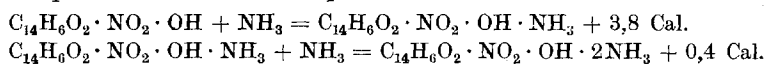
Fig. 15.

A une pression très basse, l'addition a donné un palier tout à fait net correspondant exactement à l'absorption d'une molécule d'ammoniac. Cependant l'équilibre demandait un certain temps pour s'établir (24

heures environ). Pour enregistrer une nouvelle absorption d'ammoniac, il a été nécessaire d'élever la pression jusqu'à 2600 mm. et de procéder par prélèvements. Ceux-ci ont donné, à la hauteur de 1100 mm. un second palier net correspondant à l'addition d'une deuxième molécule d'ammoniac. La netteté des deux paliers a permis de déterminer les chaleurs dégagées par les deux ammoniacations.

<p>Première ammoniacation</p> <p>$T_1 = 273^\circ P_1 = 7,5 \text{ mm.}$</p> <p>$T_2 = 293^\circ P_2 = 12,1 \text{ mm.}$</p> <p>$Q = 4,571 \frac{273-293}{1000,20} \text{ lg. } \frac{12,1}{7,5} = 3,8 \text{ Cal.}$</p>	<p>Deuxième ammoniacation</p> <p>$T_1 = 273^\circ P_1 = 1051 \text{ mm.}$</p> <p>$T_2 = 329^\circ P_2 = 1191 \text{ mm.}$</p> <p>$Q = 4,571 \frac{273-329}{1000,56} \text{ lg. } \frac{1191}{1051} = 0,4 \text{ Cal.}$</p>
---	---

d'où les équations thermochimiques:



La 1-nitro-2-oxy-anthraquinone a une couleur jaune; lors de la mono-ammoniacation, le système prend une couleur ocre qui, par la di-ammoniacation, passe au rouge-brun.

Comparant avec les résultats précédents, on reconnaît que, d'une façon générale, il est plus facile d'ajouter un second ammoniac à un groupe hydroxyle lorsque celui-ci est dans le voisinage d'un groupe nitro qu'une seconde molécule d'ammoniac à un second groupe OH dans une dioxy-anthraquinone. Rappelons que dans l'ammoniacation de l'ortho-nitrophénol¹⁾ il a été possible d'obtenir même une tri-ammoniacation. D'ailleurs les groupes nitro agissent aussi, comme la suite le confirmera, très favorablement sur la vitesse d'absorption de l'ammoniac.

Ammoniacation de la 1-nitro-4-oxy-anthraquinone.

Poids de la 1-nitro-4-oxy-anthraquinone 0,451 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 42,1 cm³

Addition (20°)		Prélèvement (56°)	
Vol. introd.	Press. corr.	Vol. retenu	Press. corr.
0	0	300,7	3330
7,8	50	178	1605
25,2	Apr. 120 h. 50,0	136,4	1135
45,0	150,6	97,1	686
	(trop haut)	60,2	250
		43,0	101,7
		12,4	100,5
		6,1	52,0

Voir fig. 16.

¹⁾ E. Briner, O. Agathon et A. Ferrero, loc. cit.

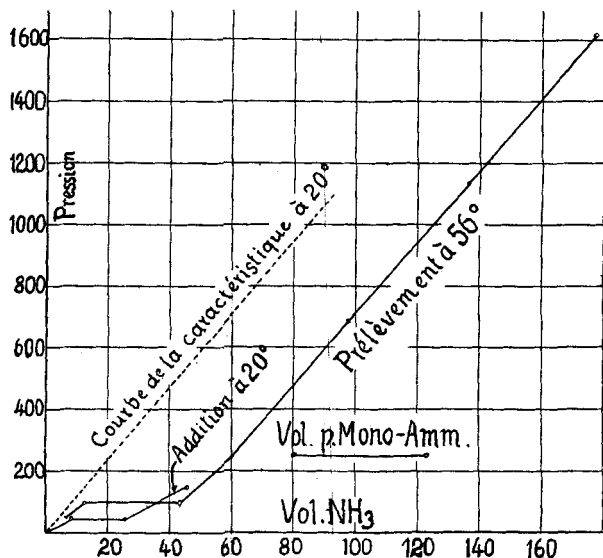


Fig. 16.

La vitesse de réaction a été plus faible que dans le cas précédent. Nous avons néanmoins, lors des additions, trouvé un commencement de palier à la hauteur de 50 mm. Pour accélérer l'ammoniacation, nous avons ajouté d'emblée un grand excès d'ammoniac et effectué les prélèvements à 56°. Malgré ces conditions plus favorables, nous n'avons pu reconnaître une absorption plus notable que celle correspondant à une mono-ammoniacation. Le mono-ammoniacate présente une coloration rouge carmin; en le soumettant à l'action du vide, le mono-ammoniacate est détruit et le corps reprend la coloration jaune clair de la 1-nitro-4-oxy-anthraquinone. On a trouvé, pour les tensions de dissociation du mono-ammoniacate, les valeurs ci-dessous:

$$\begin{array}{ll} T_1 = 293^\circ & P_1 = 50,0 \text{ mm. et} \\ T_2 = 329^\circ & P_2 = 100,5 \text{ mm.} \end{array}$$

qui conduisent, pour la chaleur de mono-ammoniacation, à la valeur 3,7 Cal. La dissolution dans l'ammoniac liquide a donné un mono-ammoniacate, ce qui confirme le résultat trouvé par la méthode manométrique.

Ainsi l'éloignement des groupes NO_2 a ralenti l'absorption de l'ammoniac et a rendu impossible la deuxième ammoniacation, constatée pour le dérivé 1,2.

Ammoniacation de la 3-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone (nitro-alizarine)¹⁾

Poids de la nitro-alizarine	0,256 gr.
Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation	
d'un mono-ammoniacate	22,5 cm ³

¹⁾ Ce corps nous a été gracieusement fourni par la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, à laquelle nous adressons nos vifs remerciements.

Addition		Prélèvement	
Vol.	Pression	Vol. restant	Pression
0	0	105,5	1355
9,3	8	93,3	1228
17,0	8	79,7	1083
23,8	23,5	63,9	655
28,1	36,2	48,0	569
34,2	76 trop haut	35,7	128
36,9	90 trop haut		

Voir fig. 17.

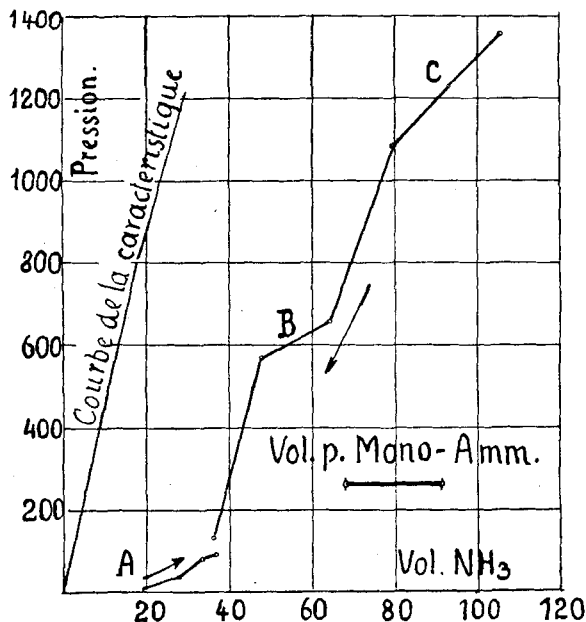


Fig. 17.

La proximité des groupes OH et NO₂ devait faciliter l'ammoniacation. Effectivement l'absorption de l'ammoniac a été extrêmement rapide, plus rapide même que celle constatée lors de l'ammoniacation de l'o-nitrophénol. Lors de l'introduction d'ammoniac, la pression tombe presque instantanément, et la couleur passe de l'ocre clair au brun-rouge. Mais, la première ammoniacation terminée, les additions ultérieures d'ammoniac n'ont pas révélé d'absorption. Nous avons alors ajouté un grand excès d'ammoniac et procédé aux prélèvements. Ceux-ci n'ont pas donné non plus de palier net. Cependant des changements de direction dans l'allure de la courbe laissent prévoir deux ammoniacations ultérieures, l'une en B, à environ 600 mm. de pression,

et l'autre en C (à environ 1200 mm.) correspondant l'une et l'autre à l'absorption d'une molécule d'ammoniac environ. La formation d'un ammoniacate supérieur a d'ailleurs été confirmée par la dissolution dans l'ammoniac liquide, qui a donné un tri-ammoniacate de couleur brune.

Pour la première ammoniacation, le palier très net a permis de déterminer les tensions de dissociation à diverses températures, et d'en déduire la chaleur de mono-ammoniacation.

Températures . . .	0	18,8	41,7	55,0
Tensions mm. . . .	2,9	6,6	14,7	23,5
Q en Cal.	6,9	6,6	6,8	moyenne 6,8

Ammoniacation de la 4-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone.

Poids de la 4-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone 0,231 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 15,4 cm³

Addition à 20°		Prélèvement à 56°	
Volume	Pression	Volume	Pression
0	0	150,0	1170
4,1	8,3	136,0	1036
11,1	9,2	122,3	895
21,0	80,1	110,1	786
Pas de valeurs fixes		95,7	651
		79,8	518
		38,6	103
			217
Monte très lentement			

Voir fig. 18.

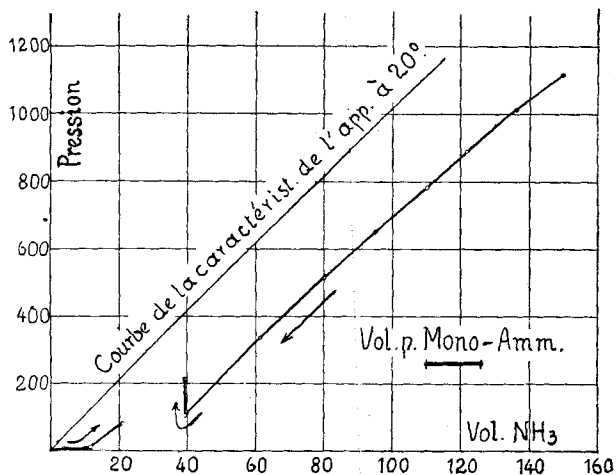


Fig. 18.

Sous une pression très basse, l'addition donne un palier net correspondant à une mono-ammoniacation; la couleur jaune a passé peu à peu au brun-rouge. L'ammoniacation ultérieure s'est effectuée plus lentement. Pour l'accélérer, il a fallu avoir recours à une forte surpression et procéder aux prélèvements. Ceux-ci n'ont pas mis en évidence de palier net; mais, vers 103 mm., la pression a commencé à remonter, ce qui dénote un fort retard dans la décomposition d'un ammoniacate supérieur. L'écart entre les deux courbes correspond à la formation d'un di-ammoniacate. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par la dissolution du corps dans l'ammoniac liquide, qui a laissé un di-ammoniacate de couleur brun-foncé.

Les déterminations des tensions de dissociation du mono-ammoniacate, ci-dessous indiquées

$$\begin{array}{ll} T_1 = 293^\circ & P_1 = 8,3 \text{ mm.} \\ T_2 = 329^\circ & P_2 = 25,2 \text{ mm.} \end{array}$$

ont conduit, pour la chaleur de mono-ammoniacation, à la valeur $Q = 6$ Cal. Ainsi, l'éloignement du groupe nitro des groupes OH a rendu l'ammoniacation plus difficile.

III. Ammoniacation des dérivés aminés.

Ammoniacation de la 1-amino-5-oxy-anthraquinone.

Poids de la 1-amino-5-oxy-anthraquinone 0,423 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation
 d'un mono-ammoniacate 44,3 cm³

Addition		Prélèvement	
Vol. introd.	Press. corr.	Vol. retenu	Press. corr.
0	0	188,2	1650
19,5	241	168,0	1437
37,2	456	131,5	1068
52,2	643	101,3	737
78,4	923	82,7	514
99,5	1145	68,2	316
		46,8	44,5

Voir fig. 19.

Comme on le voit, la courbe des additions se confond presque avec la courbe caractéristique de l'appareil. Par les additions d'ammoniac, il n'a donc pas été enregistré d'ammoniacation jusqu'à la pression de 1100 mm. Mais, en portant cette dernière à 3000 mm. et en procédant aux prélèvements, nous avons reconnu par l'écartement des deux courbes, l'absorption d'une molécule d'ammoniac. En maintenant le système sous pression à 100°, il n'a pas été constaté de réaction de substitution. Par l'ammoniacation, l'amino-oxy-anthraquinone passe du rouge écarlate

au rouge foncé. La dissolution dans l'ammoniac liquide a confirmé la formation d'un mono-ammoniacate.

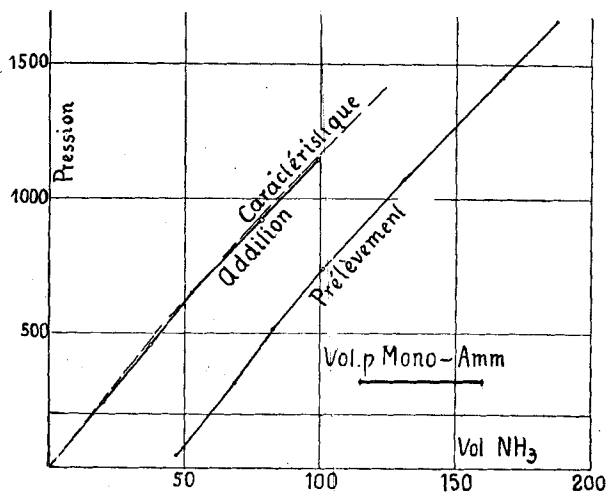


Fig. 19.

Ces résultats montrent l'action défavorable exercée par la présence du groupe NH_2 sur l'ammoniacation.

Ammoniacation de la 3-amino-1,2-dioxy-anthraquinone (amino-alizarine).

Poids de l'amino-alizarine 0,404 gr.
 Volume d'ammoniac à 730 mm. et 20° pour la formation d'un
 mono-ammoniacate 39,7 cm^3

Addition		Prélèvement			
Vol.	Pression	Vol.	Pression	Vol.	Pression
0	0				
15,7	181	336	3323	153,0	1035
34,7	307	301,3	2910	140,1	875
48,0	412	253,7	2360	115,7	560
336,0	3620	208,3	1703	87,3	218
Apr. 50 h.	3332	176,8	1320	76,2	69

Voir fig. 20.

Dans ce cas aussi la présence du groupe amino a rendu plus difficile l'ammoniacation. Il n'a pas été possible en effet d'obtenir un palier net lors des additions. Nous avons porté la pression jusqu'à 5 atm., ce qui a provoqué une absorption de l'ammoniac; mais par les prélèvements, nous n'avons pas pu non plus obtenir un palier. L'écart entre les deux courbes montre cependant qu'il s'est produit une di-ammoniacation, accompagnée par une coloration de la masse en violet-brun.

Cette formation d'un di-ammoniacate a été confirmée par la dissolution du corps dans l'ammoniac liquide.

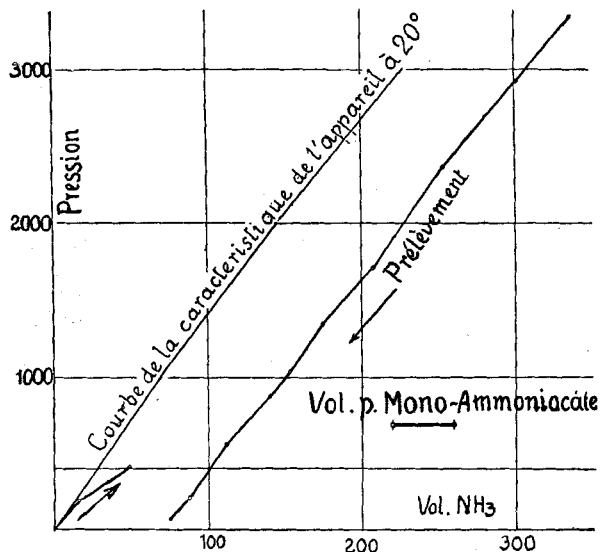


Fig. 20.

RÉSUMÉ

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Corps	Ammoniacate formé, nombre de NH ₃ fixés	Couleur	Tension de dissociation en mm. (à 0° sauf indication contraire)	Chaleur d'ammoniacation en Cal.
p-crésol	1	inchangée	—	—
xylénol	1	„	—	—
m-aminophénol	1	vert-brun	300 (à 20°)	—
m-aminophénol	2	—	—	—
nitrocrésol (CH ₃) ₁ (NO ₂) ₃ (OH) ₄	1	rouge	—	—
nitrocrésol (CH ₃) ₁ (NO ₂) ₃ (OH) ₄	2	jaune	—	—
2,6-dioxy-naphtalène .	1	inchangée	12,6	5,5
2,6-dioxy-naphtalène .	2	„	900	1,3
1,2-amino-naphtol . .	½	—	2,8	2,8
1,2-amino-naphtol . .	1	—	679	1,2
1,2-amino-naphtol . .	2	brun-noir	—	—
2,7-amino-naphtol . .	1	—	110	4,6
1,5-amino-naphtol . .	1	brun foncé	195	6,7
2,8-amino-naphtol . .	1	—	202	8,2

Corps	Ammoniacate formé, nombre de NH ₃ fixés	Couleur	Tension de dissociation en mm. (à 0° sauf indication contraire)	Chaleur d'ammoniacation en Cal.
alizarine	1	violet	—	5
alizarine	2	violet-bleu	—	—
quinizarine	1	violet foncé	—	—
quinizarine	2	violet-rouge	—	—
anthrapurpurine	1	violet	—	—
	(2 ?) 3	—	—	—
1-nitro-2-oxy-anthraquinone	1	ocre	7,5	3,8
1-nitro-2-oxy-anthraquinone	2	rouge-brun	1051	0,4
1-nitro-4-oxy-anthraquinone	1	rouge carmin	50 (20°)	3,7
3-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone	1	brun	2,9	6,8
3-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone	(2 ?) 3	brun-verdâtre	—	—
4-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone	1	brun-rouge	8,3 (20°)	6
4-nitro-1,2-dioxy-anthraquinone	2	brun foncé	—	—
1-amino-5-oxy-anthraquinone	1	rouge foncé	—	—
3-amino-1,2-dioxy-anthraquinone	2	violet foncé	—	—

Ces résultats mettent en évidence l'action exercée sur l'ammoniacation des phénols par la nature et la position des groupes substitués.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, Septembre 1929.

Préparation de quelques acides polyméthylène-dicarboniques diméthylés et de quelques-uns de leurs dérivés

par P. Chuit, F. Boelsing et G. Malet.

(10. X. 29.)

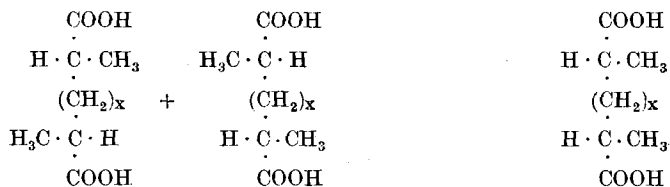
La connaissance des dérivés diméthyliques symétriques des acides polyméthylène-dicarboniques supérieurs est nulle jusqu'à présent; tandis que des dérivés diméthylés de cette sorte sont connus pour des acides inférieurs: malonique, succinique, glutarique, adipique et pimélique, il ne semble pas qu'on ait déjà préparé de tels dérivés d'acides supérieurs comme poids moléculaire à l'acide pimélique.

Ces acides diméthylés sont naturellement susceptibles de se présenter à l'état de formes stéréoisomériques et celles-ci ont été en effet constatées pour les acides mentionnés (sauf pour les acides diméthyl-malonique et β , β -diméthyl-glutarique, qui possèdent les deux groupes méthyles sur le même atome de carbone) comme également d'ailleurs pour les acides que nous avons étudiés.

La séparation des deux formes n'a cependant pas toujours été possible, en employant simplement comme nous l'avons fait, la différence de solubilité des deux stéréoisomères dans divers dissolvants et si les points de fusion indiqués pour les formes „fondant haut“ peuvent être regardés comme exacts, ceux concernant l'autre forme doivent être considérés avec une certaine réserve.

Il est probable que l'on peut, par analogie avec les autres acides de ce genre déjà étudiés, attribuer aux acides „fondant haut“ la forme stéréoisomérique „trans“, alors que la forme „cis“ serait celle des acides „fondant bas“. La configuration générale de ces acides serait alors (les groupes méthyles pouvant être plus éloignés des carboxyles):

pour les acides „fondant haut“ pour les acides „fondant bas“

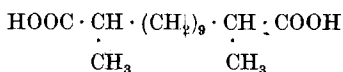


Ces acides diméthylés, de même que les acides polyméthylène-dicarboniques et leurs dérivés monométhylés, déjà décrits¹⁾, ont servi ou doivent servir de matières premières aux recherches de M. le prof.

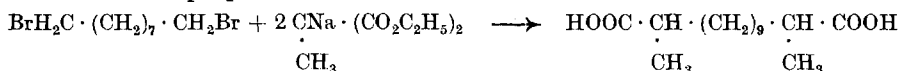
¹⁾ Helv. 9, 264 (1926) et 10, 167 (1927).

L. Ruzicka, sur les cétones du groupe de la muscone, recherches qui ont été déjà l'objet de nombreuses publications dans les *Helvetica chimica Acta*.

Acide 1,11-diméthyl-undécane-1,11-dicarbonique.



Mode de préparation :



On laisse réagir quelques heures un mélange de 322 gr. de sodium, 3500 gr. d'alcool absolu et de 2500 gr. d'éther méthyl-malonique, puis ajoute 2500 gr. de dibromure du glycol azélaïque; la réaction étant encore alcaline après 3 h. de chauffe sur le bain-marie, on complète la condensation en chauffant encore pendant 2 h. à 150°, en autoclave. L'éther malonique composé a été saponifié sans être distillé au préalable, puis l'acide décomposé entre 120 et 190°, a fourni 1770 gr. d'acide dicarboxylique dont on a fait l'éther méthylique; obtenu ainsi 1280 gr. de cet éther distillant à 2 mm. vers 168—170°.

L'acide tétracarboxylique résultant de la saponification et acidulation de l'éther malonique composé, est solide et peut être cristallisé dans l'éther avec addition d'un peu d'éther de pétrole ou encore mieux dans l'eau bouillante, d'où par refroidissement il se dépose en paillettes blanches fondant à 158°; recristallisé une deuxième fois dans l'eau, il fond à 162°. Tenu assez longtemps en fusion, il fournit l'acide correspondant dicarbonique de p. de f. 47—49°.

Une autre préparation en employant 354 gr. de sodium, 700 gr. d'alcool absolu, 2500 gr. de benzène, 2800 gr. de méthyl-malonate d'éthyle et 2200 gr. de dibromononane a donné 3180 gr. d'éther malonique ayant distillé surtout vers 230°, sous 3 mm., qui par saponification, acidulation et décomposition ont fourni 1700 gr. d'acide diméthyl-undécane-dicarbonique distillé; cette distillation a eu lieu principalement vers 225—226°, sous 2 mm. Cet acide qui fond d'abord assez bas, a été encore purifié par préparation et distillation de son éther méthylique puis par cristallisation de l'acide lui-même dans divers dissolvants, éther de pétrole, acide acétique, alcool et enfin mélange de benzène et d'éther de pétrole; on obtient finalement de jolis cristaux fondant à 67—68°, correspondant à la forme „fondant haut“.

0,1216 gr. subst. ont donné 0,2945 gr. CO₂ et 0,1151 gr. H₂O

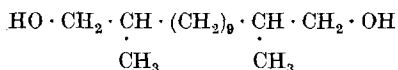
C₁₅H₂₈O₄ Calculé C 66,17 H 10,29%
 Trouvé „ 66,06 „ 10,51%

Cet acide distille à 225—226°, sous 1—1,5 mm.

Ether diméthylique: Liquide incolore de D₁₅ = 0,9525; p. d'éb. 1,5 mm. = 167—168°.

La forme „fondant bas“ de cet acide n'a pas pu être isolée à l'état de pureté.

2,12-Diméthyl-tridécane-1,13-diol.



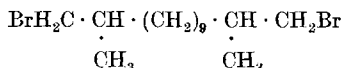
Ce glycol a été préparé par la réduction de l'éther diméthylque de l'acide précédent recristallisé plusieurs fois et fondant à 64—65°; le rendement a été de 40% environ du rendement théorique, en employant le double de la quantité calculée de sodium et sans tenir compte de l'acide récupéré. Le glycol fond vers 11°; p. d'éb. _{2 mm.} = 181°.

La solution alcaline d'où le glycol a été extrait offre la propriété, lorsqu'elle est convenablement étendue d'eau, de se troubler et de déposer un précipité gélatineux qui est le sel de sodium de l'acide-alcool correspondant, tandis que le sel de l'acide bibasique non réduit reste en solution.

0,1300 gr. subst. ont donné 0,3513 gr. CO₂ et 0,1557 gr. H₂O

C₁₅H₃₂O₂ Calculé C 73,77 H 13,12%
 Trouvé „ 73,70 „ 13,30%

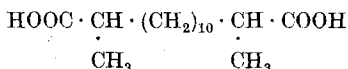
1,13-Dibromo-2,12-diméthyl-tridécane.



Le traitement du diméthyl-tridécane-diol par l'acide bromhydrique gazeux, vers 125°, n'a pas donné un dibromure tout à fait pur; il y a formation d'un peu de double-liaison et le dosage de l'halogène indique une teneur de 1½% environ trop faible.

Le dibromure obtenu est un liquide de D₁₅ = 1,221, distillant à 184°, sous 4 mm.; il est peu soluble dans l'acide acétique.

Acide 1,12-diméthyl-dodécane-1,12-dicarbonique.

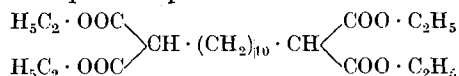


Par condensation du dibromo-décane-1,10 avec l'éther méthyl-malonique.

On chauffe pendant 1 h., sur le bain-marie, un mélange de 3000 gr. d'alcool absolu, 307 gr. de sodium et de 2350 gr. d'éther méthyl-malonique, laisse refroidir puis ajoute peu à peu 2000 gr. de dibromure; la réaction est assez prompte et 5 h. de chauffe sur le bain-marie suffisent pour amener une réaction neutre du mélange; après avoir chassé l'alcool, on ajoute de l'eau et extrait l'éther malonique composé par l'éther ordinaire; on le saponifie sans distillation préalable, extrait la solution alcaline au moyen d'éther qui enlève un peu de produits neutres, puis fait couler cette solution très chaude dans de l'acide chlorhydrique

bouillant étendu, de façon à éviter la production du sel acide peu soluble. L'acide malonique composé se précipite ainsi sous forme de petits cristaux granulés qu'on filtre, lave et sèche à l'air; les 2300 gr. obtenus de cette manière, sont alors décomposés entre 120 et 190°, ce qui donne 1700 gr. d'acide brut qui, cristallisés dans le benzène deux fois, fournissent environ la moitié de ce poids en acide de p. de f. 105—106° et le reste en produit fondant plus bas; en recristallisant ce dernier, on finit par obtenir environ 1400 gr. d'un acide assez pur.

On l'a également préparé par une autre méthode consistant à condenser d'abord le dibromure sébacique avec l'éther malonique ordinaire et à méthyler ensuite par le bromure de méthyle, l'éther malonique composé qui en résulte. Ainsi en chauffant 3 h. en autoclave, vers 150°, un mélange de 700 gr. d'alcool absolu, 46 gr. de sodium, 335 gr. d'éther malonique et de 300 gr. de dibromure sébacique, on a obtenu l'éther malonique composé:



passant à la distillation vers 248°, sous 3 mm. et à 260—270°, sous 9 mm. En laissant de côté un peu de têtes et de queues, 313 gr. de cet éther peuvent être considérés comme bons et sont méthylés par 400 gr. d'alcool absolu, 31,5 gr. de sodium et 200 gr. de bromure de méthyle (150% de la théorie); la réaction a lieu en partie déjà à froid, mais on chauffe cependant à 120°, pendant 3 h. le mélange dans l'autoclave, pour terminer la transformation. L'acide huileux obtenu par saponification, décomposé à chaud, fournit 205 gr. d'acide diméthyl-dodécane-dicarbonique brut qu'on purifie par transformation en son éther méthylique et distillation de celui-ci: 148 gr. passent à 195—203°, sous 8 mm. et fournissent par saponification un acide fondant vers 100°, après cristallisation dans le benzène.

L'identité des deux acides de provenances différentes, est prouvée par l'absence d'abaissement du point de fusion d'un mélange des deux produits. Par recristallisations répétées des acides fondant vers 100°, dans le benzène puis l'éther acétique, le point de fusion monte d'abord à 107—109°, mais en renouvelant ces recristallisations, il s'élève jusqu'à 111—111,4°, où il reste constant.

0,1300 gr. subst. ont donné 0,3198 gr. CO₂ et 0,1241 gr. H₂O

C₁₆H₃₀O₄ Calculé C 67,13 H 10,49%
 Trouvé „ 67,10 „ 10,61%

Ether diméthylrique: Liquide incolore de D₁₅ = 0,947; p. d'éb. 3,5 mm. = 179—180°.

Ether diéthylrique: Liquide incolore de D₁₅ = 0,932; p. d'éb. 3,5 mm. = 190—191°.

La saponification de ces éthers fournit un acide fondant après cristallisation dans le benzène, vers 108° et les constantes qui viennent d'être données se rapportent à l'acide „fondant haut“.

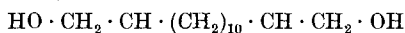
En partant d'un acide de p. de f. 85° et effectuant une série de cristallisations dans l'éther acétique, en éliminant les cristaux formés, on obtient en concentrant le dissolvant un acide fondant à 66° environ, qui a été soumis à des recristallisations lui-même; le point de fusion de cet acide n'est pas absolument net, soit 66—67,5°, et doit correspondre à peu près à celui de l'acide „fondant bas“.

0,1328 gr. subst. ont donné 0,3262 gr. CO₂ et 0,1271 gr. H₂O

C₁₆H₃₀O₄ Calculé C 67,13 H 10,49%

Trouvé „ 67,00 „ 10,63%

2,13-Diméthyl-tétradécane-1,14-diol.



La réduction de l'éther diméthylrique de l'acide 1,12-diméthyl-dodécane-1,12-dicarbonique, par le sodium et l'alcool absolu, marche facilement et donne environ 40% du poids de l'éther employé (sans compter l'acide régénéré) en glycol distillant à 207—210°, sous 8 mm. et fondant après deux cristallisations dans le benzène à 57°; recristallisé encore dans le benzène et l'alcool, son point de fusion reste fixe à 57,5—58°.

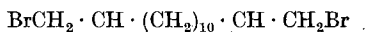
0,1810 gr. subst. ont donné 0,4939 gr. CO₂ et 0,2147 gr. H₂O

C₁₆H₂₄O₂ Calculé C 74,42 H 13,18%

Trouvé „ 74,42 „ 13,18%

Petits cristaux blancs solubles à raison de 5% dans le benzène à 15° et insolubles dans l'éther de pétrole.

1,14-Dibromo-2,13-diméthyl-tétradécane.



815 gr. du glycol ci-dessus traités vers 130°, par l'acide bromhydrique sec, ont donné 1034 gr. de dibromure de D₁₅ = 1,166 et distillant à 215°, sous 7 mm.

L'analyse a montré que ce produit contenait environ 4% de brome en moins que la théorie; il a toutefois été impossible d'augmenter la teneur en halogène par un deuxième traitement à l'acide bromhydrique; des faits du même genre ont été déjà constatés lors de la bromuration des glycols monométhylés¹⁾.

Acide 2,12-diméthyl-tridécane-1,13-dicarbonique.



Produit par saponification du dinitrile correspondant, préparé lui-même à partir du 1,13-dibromo-2,12-diméthyl-tridécane décrit précédemment.

¹⁾ Helv. 10, 176 (1927).

Dinitrile. En chauffant 580 gr. de dibromure avec 230 gr. de cyanure de potassium, 230 gr. d'eau et 1150 gr. d'alcool pendant plusieurs jours sur le bain-marie, l'huile contient encore un peu de brome, mais en ajoutant encore 50 gr. de cyanure de potassium à l'huile, de l'eau et de l'alcool et chauffant le tout pendant deux jours, le brome disparaît alors complètement. Le dinitrile distille vers 200°, sous 3 mm. (315 gr.). Redistillé, la majeure partie passe à 185–186°, sous 0,25 mm.; $D_{15} = 0,887$.

Saponification. Elle a eu lieu en autoclave, par la potasse alcoolique, en chauffant plusieurs heures au-dessus de 150°. L'acide est alors exempt d'azote et fond vers 52–53° (273 gr.).

Cet acide a été encore purifié par distillation de son éther diméthyl-lique, qui se présente sous forme d'un liquide incolore de $D_{15} = 0,944$ et de p. d'éb. $9 \text{ mm.} = 209^\circ$. La saponification de cet éther rectifié donne un acide distillant à 236–238°, sous 1 mm., qui recristallisé dans l'alcool, l'acide acétique, le mélange éther de pétrole et benzène, donne des cristaux présentant un point de fusion fixe à 63–64°, correspondant à la forme de l'acide „fondant haut“.

0,1092 gr. subst. ont donné 0,2720 gr. CO_2 et 0,1078 gr. H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$ Calculé C 68,00 H 10,67%

Trouvé „ 67,93 „ 10,96%

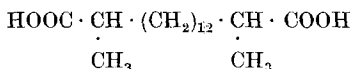
On a pu isoler des eaux-mères des cristallisations un autre acide fondant à 50°, représentant la forme „fondant bas“.

0,1136 gr. subst. ont donné 0,2820 gr. CO_2 et 0,1103 gr. H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$ Calculé C 68,00 H 10,67%

Trouvé „ 67,70 „ 10,78%

Acide 1,14-diméthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique.



Préparé par condensation de l'éther méthyl-malonique avec le 1,12-dibromo-dodécane, obtenu lui-même à partir du magnésien du dibromo-décane et de l'éther méthylique chloré¹⁾.

On a employé 600 gr. d'alcool absolu, 49 gr. de sodium, 400 gr. d'éther méthyl-malonique, puis 350 gr. de dibromo-dodécane et 350 gr. d'alcool absolu; après 6 h. de chauffe sur le bain-marie la réaction était devenue neutre; l'huile épaisse obtenue par saponification et extraction est décomposée comme habituellement et laisse 320 gr. d'acide brut, qu'on éthérifie et distille deux fois: 230 gr. d'éther diméthyl-lique passent entre 220 et 230°, sous 13 mm.; leur saponification donne 195 gr. d'acide fondant de 90 à 95°, mais suintant déjà depuis 82°.

La cristallisation de ce produit dans l'alcool 95%, a permis en trois cristallisations, d'isoler une certaine quantité d'acide déjà relativement

¹⁾ Helv. 9, 268 (1926).

pur et fondant à 109° (65 gr.); si l'on soumet cette portion à des recristallisations dans le benzène, l'alcool et l'éther acétique, il est possible d'isoler un acide en cristaux blancs grenus de p. de f. = 110—110,2° qui est l'isomère „fondant haut“.

0,1276 gr. subst. ont donné 0,3239 gr. CO₂ et 0,1265 gr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Calculé C 68,80	H 10,82%
Trouvé „	69,22	„ 11,01%

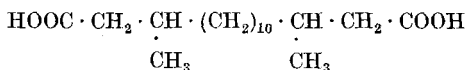
On avait également séparé par ces cristallisations 25 gr. d'un produit fondant entre 75 et 78°, indépendamment naturellement de parties fondant plus haut et d'une grande portion de produits intermédiaires. De ces 25 gr. il nous a été possible d'isoler 9 gr. d'acide de p. de f. = 83—84°, cristallisé de l'alcool 60% en petites aiguilles fines et brillantes, et qui nous paraît être l'isomère „fondant bas“.

0,1319 gr. subst. ont donné 0,3338 gr. CO₂ et 0,1308 gr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Calculé C 68,80	H 10,82%
Trouvé „	69,02	„ 11,02%

La portion des produits intermédiaires et les résidus de cristallisation ont été éthérifiés par l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique, puis les 104 gr. d'éther obtenus fractionnés par distillation, sous 1 mm.; on a pu ainsi isoler surtout deux fractions, dont l'une, passant à 159—161°, de 24 gr. et l'autre de 37 gr., distillant entre 177 et 179°. La saponification de ces fractions a donné pour la première, un acide de p. de f. = 35°, dont l'étude n'a pas été poursuivie, et pour la deuxième, un acide de p. de f. = 80—86°, qui nous a fourni, par cristallisations répétées une nouvelle quantité d'acide „fondant haut“ et une petite portion d'isomère „fondant bas“. Tous ces traitements nous ont finalement procuré 71 gr. du premier de ces isomères et 22 gr. du deuxième.

Acide 2,13-diméthyl-tétradécane-1,14-dicarbonique.



Préparé au moyen de son dinitrile, obtenu lui-même à partir du 1,14-dibromo-2,13-diméthyl-tétradécane.

Dinitrile. La réaction entre le dibromure et le cyanure de potassium est complète à la température du bain-marie, à la condition de chauffer assez longtemps: ainsi en tenant 4 jours sur le bain-marie, un mélange de 175 gr. de dibromure, de 65 gr. de cyanure, de 90 gr. d'eau et 600 gr. d'alcool, on obtient 126 gr. de dinitrile passant à 197°, sous 3 mm.

Saponification. La saponification de ce dinitrile n'est pas très aisée et s'arrête à l'amide si l'on n'agit pas énergiquement; cependant en chauffant le dinitrile avec un excès de potasse alcoolique et un peu d'eau sur le bain-marie pendant 10 h., puis 2 h. en autoclave à 150°, tout devient soluble dans l'eau chaude. L'acide est précipité et éthérifié par l'alcool méthylique: l'éther diméthylique passe à la

distillation vers 190°, sous 2 mm. L'acide obtenu par saponification est purifié par dissolution dans le carbonate de sodium, fractionnement de son éther diméthylrique puis par cristallisations répétées de l'acide dans divers dissolvants, benzène, éther de pétrole et alcool qui permettent la séparation relative des deux isomères; l'alcool à 60% donne, en particulier, d'assez bons résultats.

L'acide „fondant haut“ fond à 79—80°; recristallisé trois fois dans l'alcool dilué, son point de fusion est monté à 81—81,5°, où il est resté fixe.

0,1475 gr. subst. ont donné 0,3706 gr. CO₂ et 0,1442 gr. H₂O

C₁₈H₃₄O₄ Calculé C 68,80 H 10,82%

Trouvé „ 68,52 „ 10,86%

L'acide „fondant bas“ fondant d'abord à 63,5—64,5°, recristallisé six fois dans l'alcool, donne de jolies aiguilles blanches de p. de f. = 66,5—67°.

0,1229 gr. subst. ont donné 0,3092 gr. CO₂ et 0,1210 gr. H₂O

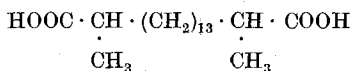
C₁₈H₃₄O₄ Calculé C 68,80 H 10,82%

Trouvé „ 68,62 „ 10,94%

En résumé, en traitant 142 gr. d'acide brut, on a pu isoler 29 gr. d'acide „fondant haut“ et 67 gr. d'acide „fondant bas“.

*Ether diméthylrique: p. d'éb. 1,5 mm. = 178—183°; p. de f. = + 13°, environ.

Acide 1,15-diméthyl-pentadécane-1,15-dicarbonique.



Préparé par réaction de l'éther méthyl-malonique sur le 1,13-dibromo-tridécane. On ajoute 228 gr. de dibromure brassylique à un mélange de 30,7 gr. de sodium, 500 gr. d'alcool absolu et de 245 gr. d'éther méthyl-malonique, chauffé au préalable une heure sur le bain-marie, puis chauffe le tout pendant 4 h. à la même température: la réaction est devenue neutre. On saponifie directement l'éther malonique composé, acidule, extrait l'acide correspondant pour le décomposer à la chaleur, opération qui fournit 210 gr. d'acide dicarboxylique brut. On éthérifie celui-ci par l'alcool méthylique; la distillation de l'éther donne 205 gr. passant jusqu'à 200°, sous 4 mm. et une redistillation sous 1,5 mm., 165 gr. de bon produit, passant à 175—180° et des têtes; par saponification de ces dernières et du bon produit, on obtient 120,5 gr. d'acide, soit 55% de la théorie, pouvant être considérés comme le produit cherché et fondant vers 65°.

Une autre préparation faite en employant l'éthylate sec en présence de benzène, n'a pas donné un meilleur résultat.

Afin de purifier et séparer autant que possible les deux formes de cet acide, on en a éthérifié 250 gr. par l'alcool méthylique en présence

d'un peu d'acide sulfurique et rectifié les 270 gr. d'éther obtenus, ce qui nous a procuré 236 gr. d'éther pur, se présentant comme un liquide incolore de $D_{15} = 0,932$ et de p. d'éb. $s_{mm.} = 225-227^{\circ}$.

Les 220 gr. d'acide fournis par la saponification de cet éther, sont distillés sous 0,5—1 mm. et passent en grande partie (207 gr.), à $233-235^{\circ}$. La cristallisation de l'acide dans divers dissolvants, acide acétique dilué, alcool, mélanges éther acétique-benzène et éther de pétrole-benzène, sépare un produit de p. de f. $= 80-81^{\circ}$, qui est l'isomère „fondant haut“.

0,1034 gr. subst. ont donné 0,2628 gr. CO_2 et 0,1039 gr. H_2O

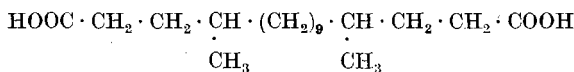
$C_{19}H_{36}O_4$ Calculé C 69,51 H 10,97%
 Trouvé „ 69,32 „ 11,16%

Les essais pour trouver dans les eaux-mères de cristallisation, la forme correspondant à l'acide „fondant bas“, n'ont permis d'obtenir qu'un produit fondant à $65-67^{\circ}$, c'est-à-dire d'une façon assez vague et qui contient probablement encore de l'autre isomère; comme l'analyse suivante le prouve, ce produit ne contient en tout cas que de l'acide diméthyl-pentadécane-dicarbonique.

0,1168 gr. subst. ont donné 0,2975 gr. CO_2 et 0,1187 gr. H_2O

$C_{19}H_{36}O_4$ Calculé C 69,51 H 10,97%
 Trouvé „ 69,46 „ 11,30%

Acide 3,13-diméthyl-pentadécane-1,15-dicarbonique.



Obtenu par condensation du malonate de méthyle sodé sur le 1,13-dibromo-2,12-diméthyl-tridécane décrit précédemment; on a employé 746 gr. de dibromure, 93 gr. de sodium, 1200 gr. d'alcool absolu et 587 gr. de malonate de méthyle; le mélange chauffé pendant deux jours sur le bain-marie, devient neutre; l'éther malonique composé a été saponifié, l'acide mis en liberté, extrait à l'éther. L'acide qui est épais, visqueux, et ne semble pas devoir cristalliser facilement, a été décomposé entre 120 et 200° ; l'acide dicarboxylique qui en résulte est transformé en éther méthylique qu'on distille; cette distillation laisse passablement de résidu et les 382 gr. d'éther qui passent à la distillation sont rectifiés sous 1 mm. de pression, ce qui donne 337 gr. passant vers 185° et de $D_{15} = 0,963$, dont la saponification donne 304 gr. d'un acide d'abord très épais, sirupeux et qui se prend peu à peu en une masse cristalline opaque.

Cet acide a été soumis, sous 1 mm. environ, à des distillations fractionnées, qui ont permis d'isoler les fractions suivantes:

160—180°	3 gr.	
180—200°	44 „	
200—210°	18 „	
210—250°	9 „	
250—255°	24 „	} 147 gr.
255—263°	123 „	
263—280°	5 „	
au-dessus de 280° et résidu	60 „	
pertes, HBr dans les condenseurs, etc.	18 „	
	304 gr.	

Les quatre premières portions contiennent encore du brome, tout en étant partiellement non saturées; réunies et soumises à l'action de l'acide bromhydrique puis à la synthèse malonique, ces têtes redonnent encore une petite quantité de l'acide cherché, dans un état d'assez grande impureté.

Les fractions passant entre 250 et 263° sont constituées par de l'acide à peu près pur et devenant assez rapidement solide malgré la présence des formes isomériques. On cristallise cet acide un grand nombre de fois dans l'alcool dilué et dans le mélange benzène-éther de pétrole; ces cristallisations répétées sont très laborieuses, le produit ayant toujours tendance à se séparer sous forme huileuse.

On a finalement pu isoler, en utilisant également l'acide regagné des têtes, qui a été traité de la même façon:

1° 48 gr. d'acide en cristaux blancs pulvérulents, commençant à fondre légèrement à 46—48°, fondant surtout entre 48 et 51°, mais ne donnant une fusion claire qu'à 55°.

2° 28 gr. d'acide ayant un aspect semblable, mais suintant déjà à 35—40°, fondant surtout entre 40 et 43° et présentant une fusion claire à 48°.

3° 82 gr. d'acide resté dans les eaux-mères des cristallisations et redistillé dans les limites de température déjà indiquées; cet acide reste huileux, sauf quelques petits cristaux qui n'augmentent pas avec le temps, du moins à la température ordinaire de l'été.

Une petite partie de l'acide fondant le plus haut, a été recristallisée, en utilisant comme dissolvants l'acide acétique dilué, le mélange benzène-éther, le mélange éther acétique-éther de pétrole et il a été possible d'obtenir un acide un peu plus pur, mais fondant encore d'une manière imparfaite, car si la plus grande partie fond à 59—60°, il y a déjà un léger suintement depuis 58° et d'autre part, le produit n'est entièrement fondu qu'à 62°. Il est donc probable que le point de fusion de l'acide „fondant haut“ doit se trouver à une température encore un peu plus élevée.

Ces points de fusion si peu nets et si différents sont dus uniquement à un mélange d'isomères de l'acide cherché et ne résultent pas de la présence d'impuretés, comme le prouvent les résultats suivants des analyses élémentaires de ces acides:

$C_{19}H_{36}O_4$	Calculé C 69,51 H 10,98%
	Acide fondant à 59—60° (microanalyse)
4,184 mgr. subst. ont donné 10,705 mgr. CO ₂ et 4,225 mgr. H ₂ O	
	Trouvé C 69,78 H 11,22%
	Acide fondant à 48—51°
0,1520 gr. subst. ont donné 0,3858 gr. CO ₂ et 0,1528 gr. H ₂ O	
	Trouvé C 69,22 H 11,17%

Acide fondant à 40—43°

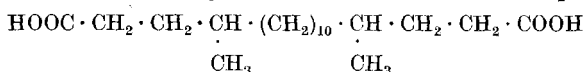
0,1586 gr. subst. ont donné 0,4029 gr. CO₂ et 0,1571 gr. H₂O
 Trouvé C 69,28 H 11,00%

Acide restant liquide

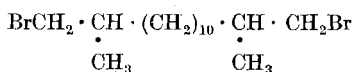
0,1318 gr. subst. ont donné 0,3348 gr. CO₂ et 0,1316 gr. H₂O
 Trouvé C 69,28 H 11,10%

On peut constater par le résultat de la dernière analyse que même l'acide restant liquide, n'est constitué que par des stéréoisomères de l'acide diméthyl-pentadécane-dicarbonique.

Acide 3,14-diméthyl-hexadécane-1,16-dicarbonique.



Par l'action de l'éther méthylmalonique sur le 1,14-dibromo-2,13-diméthyl-tétradécane:



Employé 400 gr. d'alcool absolu, 30,7 gr. de sodium, 230 gr. d'éther méthyl-malonique, qu'on laisse d'abord réagir pendant 3 h., puis auxquels on ajoute 256 gr. de dibromure; le tout étant chauffé sur le bain-marie, reste encore alcalin au bout de 6 h.; on chauffe encore le mélange dans l'autoclave, à 150°, pendant 3 h. On saponifie directement, extrait avec de l'éther le mélange alcalin, acidule, puis reprend par de l'éther, l'acide qu'on décompose par la chaleur. On obtient de la sorte 210 gr. d'acide dicarboxylique brut, qui sont éthérifiés par l'alcool méthylique; l'éther fractionné laisse passablement de têtes et de queues, car seulement 120 gr. de produit passent à peu près normalement et donnent 105 gr. d'acide, par saponification.

Cet acide est soumis à une purification plus avancée par une nouvelle transformation en son éther méthylique qui est soigneusement fractionné à la distillation, tandis que l'acide regagné par saponification est recristallisé dans l'acide acétique, l'alcool, puis dans le mélange benzène-éther de pétrole; tout à fait purifié, il fond à 104—105°.

0,1423 gr. subst. ont donné 0,3650 gr. CO₂ et 0,1455 gr. H₂O
 C₂₀H₃₈O₄ Calculé C 70,17 H 11,11%
 Trouvé „ 69,96 „ 11,36%

Ce point de fusion est celui de la forme „fondant haut“; quant à l'autre isomère, il n'a pas été possible de l'isoler convenablement.

Ether diméthylique: liquide incolore de D₁₅ = 0,9518 et de p. d'éb. 1,7 mm. = 205—207°.

Laboratoire de la maison M. Naef & Cie., Société anonyme, à Genève.

Über hochpolymere Verbindungen.

31. Mitteilung¹⁾

Über die Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester

von H. Staudinger und E. Urech²⁾

(16. X. 29).

Die ersten Untersuchungen über den Bau hochpolymerer Verbindungen befassten sich vor allem mit der Konstitutionsaufklärung gesättigter hochpolymerer Kohlenwasserstoffe, die sich durch Polymerisation von Äthylenkohlenwasserstoffen bilden, wie z. B. das Polystyrol³⁾ und Poly-inden⁴⁾. Hier liegen die einfachst gebauten Verbindungen, homöopolare Molekelkolloide⁵⁾ vor, bei denen der sichere Nachweis zu führen war, dass die hochpolymere Substanz dadurch entsteht, dass zahlreiche ungesättigte Molekeln durch normale Covalenzen zu einer langen Kette verbunden werden. Die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen polymeren Produkte aus ein und demselben Grundkörper lassen sich hier auf Unterschiede in dem Polymerisationsgrad, also auf Unterschiede in der Molekelgrösse zurückführen. Aus diesen Untersuchungen ergaben sich dann Rückschlüsse auf die Konstitution des Kautschuks, bei dem die Verhältnisse komplizierter liegen, da die Doppelbindungen weitere Reaktionsmöglichkeiten schaffen³⁾.

Viel verwickelter werden die Erscheinungen bei der Polymerisation, wenn noch andere reaktionsfähige Gruppen, wie Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen in der Grundmolekel vorhanden sind; denn diese Gruppen können zur Bildung von koordinativen Polymerisationsprodukten, koordinativen Molekelkolloiden⁵⁾, Anlass geben, sie können also Polymerisationserscheinungen zeigen, die häufig auch als Assoziationserscheinungen bezeichnet wurden⁶⁾. So geben ja schon die einfachen Säuren dimolekulare koordinative Polymere. Bei der Polymerisation ungesättigter Säuren, z. B. bei der Acrylsäure, ist zu erwarten, dass eine Bindung von Einzelmolekeln zu einer grossen Molekel durch

¹⁾ 26.—30. Mitteilung B. **62**, 2893—2943 (1929).

²⁾ Vergl. Diss. E. Urech, Zürich 1927. Diese Arbeit wurde in den Jahren 1924/26 im chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt. Zusammenfassend ist über die Arbeit B. **59**, 3039 (1926) referiert.

³⁾ Vergl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch und S. Wehrli, B. **62**, 241 (1929).

⁴⁾ Vergl. H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, A. Bruson und S. Wehrli, Helv. **12**, 934 (1929).

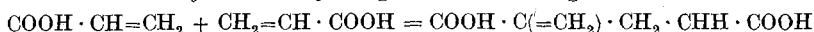
⁵⁾ Betreff der Nomenklatur vergl. 26. Mitteilung B. **62**, 2898 (1929).

⁶⁾ Vergl. H. Staudinger, A. **474**, 150 (1929).

normale Covalenzen erfolgt, dass aber dann weiter auch die COOH-Gruppen zu weiteren Polymerisationsprozessen Anlass geben können, so dass diese Polymeren komplizierter gebaut sind, als die polymeren Kohlenwasserstoffe. Da auch bei Naturprodukten wie z. B. bei Eiweisskörpern und Polysacchariden die beiden Prinzipien der Polymerisation bei ihrem Aufbau wirksam sind, so wurde an dem einfachen Fall der Poly-acrylsäure und ihrer Derivate eine Konstitutionsaufklärung versucht. Schliesslich war es von Bedeutung, das Verhalten von Salzen hochpolymerer Säuren kennen zu lernen, um über das salzartige Verhalten von Eiweissverbindungen Aufschluss zu erhalten. Das poly-acrylsäure Natrium ist weiter das einfachste Beispiel, um den Unterschied zwischen einem heteropolaren Molekelkolloid und einem Assoziationskolloid, wie der Seife, aufzuklären.

Historisches.

Über die Polymerisation von Acrylsäure und Acrylsäurederivaten liegen schon eine Reihe von Beobachtungen vor. Es wurde einmal die Acrylsäure resp. Acrylsäure-ester durch Behandeln mit Katalysatoren in di- und trimolekulare kondensierte Polymerisationsprodukte übergeführt, also Polymerisationsprodukte, bei denen die Einzelmolekeln sich unter Wanderung von Wasserstoff kondensieren. So wurde von *H. v. Pechmann* und *O. Röhm*¹⁾ durch Behandeln von Acrylsäure-methylester mit Natriummethylat Methylen-glutarsäure hergestellt.



Die Polymerisation verläuft also hier ähnlich wie die Polymerisation von Styrol zu Distyrol bei Einwirkung von Schwefelsäure, wie aus den Untersuchungen von *Stobbe* und *Posnjak*²⁾ hervorgeht. Die trimolekulare Acrylsäure, die als weiteres Produkt entsteht, dürfte durch eine weitere kondensierende Polymerisation sich bilden³⁾.

Ganz andersartige Polymerisationsprodukte entstehen aus Acrylsäure und Acrylsäure-ester beim Stehen oder Belichten oder in der Wärme. Schon *Linnemann*⁴⁾ beschreibt, dass das Polymerisationsprodukt der Acrylsäure sich in Wasser zu einer dem Gummi vergleichbaren Säure löst. *Ch. Moureu*, *M. Murat* und *J. Tampier*⁵⁾ untersuchten genauer den Einfluss von Licht und Temperatur auf die Polymerisation von Acrylsäure und beschreiben das Polymerisationsprodukt als feste, weisse Masse, ohne etwas über die Konstitution desselben auszusagen.

¹⁾ B. 34, 427 (1901).

²⁾ Vergl. *Stobbe* und *Posnjak*, A. 371, 287 (1909).

³⁾ Über eine weitere Diacrylsäure, die beim Erhitzen von Hydracrylsäure und Salzen entsteht, vergl. *Wislicenus*, A. 174, 295 (1874). Über eine Para-acrylsäure (C₃H₄O₂)₃ vergl. *Beilstein*, 4. Auflage, Band 3, 297.

⁴⁾ Vergl. *Linnemann*, A. 163, 369 (1872).

⁵⁾ Ann. chim. [9] 15, 231 (1921).

Die Polymerisation von Acrylsäure-ester ist schon mehrfach beobachtet worden. Besonders leicht polymerisiert sich Acrylsäureallylester, dessen Übergang in einen harten, durchsichtigen Körper beim Belichten von *Caspari* und *Tollens*¹⁾ beobachtet wurde. Die Autoren vergleichen diese Polymerisation mit der des Styrols, des Vinylbromids, des Acroleins und der Acrylsäure. *Weger*²⁾ stellt dann fest, dass sich auch der Acrylsäure-methylester, -äthylester und -propylester polymerisieren und gibt an, dass der polymere Acrylsäure-äthylester sich äusserlich nicht vom polymerisierten Styrol unterscheidet. Der polymere Acrylsäure-methylester wurde dann von *G. W. A. Kahlbaum*³⁾ einer genauen physikalisch-chemischen Untersuchung unterworfen, ohne dass von allen diesen Autoren etwas über die Konstitution der Produkte ausgesagt wurde.

Die ersten interessanten Ausführungen über die Konstitution dieser hochpolymeren Produkte finden sich in der Dissertation von *O. Röhm*⁴⁾, der ja später auch die polymeren Acrylsäure-ester technischen Zwecken nutzbar zu machen gedachte⁵⁾. *Röhm* hatte in seiner Arbeit die oben genannten di- und trimolekularen Polymerisationsprodukte untersucht, bei denen die Einzelmolekeln durch normale Valenzbindungen zwischen Kohlenstoffatomen zusammengefügt sind. Er bezeichnet diese als echte Polymerisationsprodukte. Bei den höhermolekularen Verbindungen nimmt er dagegen an, dass keine Kohlenstoffbindung von Einzelmolekeln eintritt, da ja diese Produkte beim Erhitzen sehr leicht wieder in die Grundmolekeln zerfallen. Er bezeichnet diese Polymeren als „Pseudopolymere“ und vergleicht sie mit den allotropen Modifikationen von Elementen und von andern anorganischen Verbindungen, wie Zinnsäure; er spricht dabei die Vermutung aus, dass auch die polymeren Naturprodukte ein ähnliches Aufbauprinzip haben. Es ist interessant, dass hier von *O. Röhm* Anschauungen geäussert werden, wie sie viel schärfer nachher *M. Bergmann*⁶⁾ zum Ausdruck gebracht hat.

Auch über die Polymerisation anderer Acrylsäurederivate liegen Beobachtungen vor; so geht z. B. nach *J. van der Burg*⁷⁾ das Acrylsäurenitril sehr leicht in ein hochpolymeres unlösliches Produkt über.

Über die Polymerisation von Acrylsäure und Acrylsäurederivaten.

Acrylsäure wie die Acrylsäure-ester polymerisieren sich beim Stehen, hauptsächlich unter Einfluss des Lichts, wie schon früher

¹⁾ A. 167, 241 (1873).

²⁾ A. 221, 79 (1883).

³⁾ B. 13, 2348 (1880); 18, 2108 (1885).

⁴⁾ *O. Röhm*, Diss. „Über die Polymerisationsprodukte der Acrylsäure“, Tübingen 1901.

⁵⁾ Vergl. D.R.P. 262 707, C. 1913, II, 634; Kautschukersatz aus polymerisierten Acrylsäuren durch Vulkanisation. Ferner D.R.P. 295 340, C. 1917, I, 42.

⁶⁾ B. 59, 2973 (1922).

⁷⁾ R. 41, 21 (1922).

beobachtet worden ist. Die Polymerisation kann dabei ganz verschieden rasch verlaufen, und es ist sehr schwer, reproduzierbare Resultate zu erhalten. Manche Präparate sind wochen- und monatelang unverändert haltbar, bei andern geht die Polymerisation langsam vor sich. In einem Fall polymerisierte sich eine grössere Menge Acrylsäure an der Sonne so rasch, dass das Gefäss zerplatzte. Die Polymerisation verläuft stark exotherm, wie schon aus den grossen Unterschieden im spezifischen Gewicht der monomeren und polymeren Verbindungen hervorgeht¹⁾. *Kahlbaum*²⁾ gibt folgende Werte an:

Unpolymerisierter Acrylsäure-methylester	$d^{19,2} = 0,961$
Polymerer Acrylsäure-methylester	$d^{18,2} = 1,222$

Wenn die Polymerisation momentan vor sich geht und autokatalytisch gesteigert wird, so kann durch die entstehende Polymerisationswärme so viel der monomeren Säure verdampft werden, dass ein explosionsartiger Verlauf der Reaktion veranlasst wird. Ähnliche Erscheinungen sind ja bei stark exotherm verlaufenden Polymerisationen, wie bei der Polymerisation des Formaldehyds, des Äthylenoxyds und der Blausäure schon beobachtet worden³⁾.

Der verschiedenartige Verlauf der Polymerisation ist dadurch verständlich, dass minimale Spuren von Verunreinigungen katalytisch resp. antikatalytisch wirken können. So ist z. B. Hydrochinon für die Acrylsäure ein Stabilisator gerade so wie für das Acrolein nach den Untersuchungen von *Moureu* und seinen Mitarbeitern⁴⁾; wie hier die minimalsten Spuren schon wirksam sind, so wirken auch wahrscheinlich andere Stoffe in minimalen Mengen katalytisch resp. antikatalytisch⁵⁾.

Erhitzen begünstigt natürlich in allen Fällen die Polymerisation. Aber auch in der Wärme beobachtet man die merkwürdigsten Unterschiede; so wurde z. B. in drei mit Chromsäure sorgfältig gereinigte dickwandige Reagenzgläser je 5 g reine Acrylsäure vom Schmelzpunkt 13° ($n_D^{15} = 1,418$) eingeschmolzen und dieselben auf 50° erhitzt. Nach 6 Tagen war der Inhalt eines Reagenzglases polymerisiert, während der der beiden andern noch unverändert war. Nach 8 Tagen wurde in dem zweiten Gefäss eine Trübung beobachtet und nachdem so die ersten Keime des Polymerisates sich gebildet hatten, vermehrte sich von Stunde zu Stunde die Ausscheidung von fester, polymerisierter Substanz und nach 4 Stunden war die Masse fest. Die Polymerisation sah äusserlich

¹⁾ Die Verbrennungswärmen von Monomeren und Polymeren wurden von Prof. Dr. *Schlöpfer*, Zürich, bestimmt. Darüber soll später berichtet werden.

²⁾ *B.* **13**, 2348 (1880); das spez. Gewicht der polymeren Säure soll noch bestimmt werden.

³⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *O. Schweitzer*, *B.* **62**, 2395 (1929).

⁴⁾ *Ch. Moureu* und *A. Lepape*, *C. r.* **169**, 885 (1919); *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, *C. r.* **170**, 26 (1920).

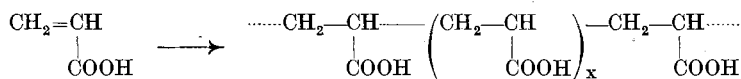
⁵⁾ Über die merkwürdige antikatalytische Wirkung des Sauerstoffs wird in einer weiteren Arbeit berichtet.

wie ein Krystallisationsvorgang aus. In dem dritten Gefäss trat eine Polymerisation erst nach 12 Tagen ein.

Die polymere Acrylsäure scheidet sich in manchen Fällen als völlig durchsichtige glasartige Masse ab. Das Produkt ist ausserordentlich zäh und schwer löslich. Polymerisiert man bei höherer Temperatur, so sind die Massen weicher; bei 200° erhält man einen hochviskosen Sirup: diese Polymeren lösen sich viel leichter.

Bei der Polymerisation in der Kälte beobachtet man aber auch häufig das Ausscheiden von weissen, undurchsichtigen Massen. Das Produkt kann schliesslich zu einer porzellanartigen Masse erstarren, oder in manchen Fällen setzen sich auf dem glasartigen Produkt weisse Produkte ab, die wie krystallisiert aussehen, aber nach röntgenographischen Untersuchungen, die von *J. Hengstenberg* und *J. Hertlein*¹⁾ vorgenommen wurden, sind auch diese Produkte völlig amorph.

In allen Fällen geht die Polymerisation so vor sich, dass sich das Polymere aus dem Monomeren unlöslich abscheidet. Bei einem Versuch wurde die Polymerisation unterbrochen, nachdem sich ca. 1/3 des Polymeren fest abgeschieden hatte. Der flüssige Anteil war noch unveränderte Acrylsäure, die bei 12—13° schmolz. Um nachzuweisen, ob die Säure völlig unverändert war, wurde der Brechungsexponent bestimmt; $n_D^{15} = 1,410$ bei der überstehenden Acrylsäure; $n_D^{15} = 1,418$ bei der unveränderten reinen Acrylsäure; $n_D^{15} = 1,504$ bei der polymeren glasartigen Acrylsäure (durch Polymerisation bei 50° dargestellt.) Den Polymerisationsverlauf kann man also hier nicht, wie es *H. Stobbe*²⁾ beim Styrol tat, durch die allmähliche Änderung des Brechungsexponenten verfolgen. Der Versuch beweist, dass die polymere Acrylsäure in der monomeren unlöslich ist. Weiter ist daraus zu folgern, dass aus der monomeren Säure durch kondensierende Polymerisation nicht etwa zuerst eine Di-, dann eine Tri-acrylsäure entsteht, sondern an eine aktivierte Einzelmolekel lagern sich zahlreiche andere Molekeln an, und zwar wächst die polymere Molekel so lange, bis sie in dem Monomeren unlöslich ist und sich ausscheidet.



Anders verläuft die Polymerisation der Acrylsäure-ester. Diese lässt sich mehr mit der des Styrols vergleichen. Wie das Poly-styrol, so ist auch der polymere Acrylsäure-ester im Monomeren löslich und deshalb wird mit fortschreitender Polymerisation die Flüssigkeit immer dickflüssiger, bis sie schliesslich zu einer Gallerte oder kautschukähnlichen

¹⁾ Diese Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br. vorgenommen. Den genannten Herren, ebenso Herrn Geheimrat *Mie* möchte ich für das grosse Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank aussprechen. *Staudinger*.

²⁾ A. 409, 1 (1915).

Masse erstarrt, die eine Quellung vom Polymeren im Monomeren darstellt¹⁾. Wenn endlich das Monomere völlig polymerisiert ist, so erhält man glasartige, ausserordentlich zähe Massen²⁾.

Es sind also zwei Arten von Polymerisationsvorgängen möglich³⁾. Im ersten Fall ist das Polymere unlöslich im Monomeren und kommt zur Ausscheidung. So verläuft ausser der Polymerisation der Acrylsäure z. B. die des Acroleins, des Formaldehyds, der Cyansäure. Endlich gehört hierher die Polymerisation des Vinylbromids und Vinylchlorids und die des Acetylens zu Cupren.

In anderen Fällen ist das Polymere im Monomeren löslich, so dass mit dem Fortschreiten der Polymerisation die Viskosität der Flüssigkeit zunimmt. Ausser der Polymerisation der Acrylsäure-ester und des Styrols verläuft so z. B. die Polymerisation der Butadien-kohlenwasserstoffe, des Vinyl-acetats, des Äthylenoxyds und Allylchlorids. Zwischen diesen beiden Arten der Polymerisation einen prinzipiellen Unterschied zu machen, ist vorläufig nicht statthaft.

Es ist allerdings merkwürdig, dass die Polymeren in den Monomeren unlöslich sind, denn man sollte erwarten, dass die Polymeren sich vor allem in den Monomeren lösen. Die Unlöslichkeit der Polymeren hängt in vielen Fällen damit zusammen, dass sie einen eigenartigen Bau haben, dass sie nicht einfache Fadenmolekeln darstellen, sondern dreidimensionale Molekeln. Dies gilt z. B. für die polymere Blausäure und für das Cupren; in anderen Fällen, z. B. bei den Poly-oxymethylenen, hängt die Unlöslichkeit mit den starken Gitterkräften zwischen den langen regelmässig gebauten Molekeln zusammen.

Die Polymerisation von weiteren Acrylsäurederivaten wurde noch nicht eingehend untersucht. Acrylsäure-chlorid, Acrylsäure-amid und Acrylsäure-anilid gehen beim Erhitzen in Polymere über, die völlig unlöslich sind. Es wäre von Interesse, Zusammenhänge zwischen Polymerisationsfähigkeit und Konstitution zu erforschen, doch wird dies schwierig sein, da wie gesagt, die Polymerisation schon bei einzelnen Produkten ausserordentlich verschieden verlaufen kann.

Polymerisation von Acrylsäure und Acrylsäure-estern durch Katalysatoren.

Die in der Kälte, am Licht und durch schwaches Erwärmen hergestellten Polymerisationsprodukte sind nach ihren physikalischen Eigenschaften dem eukolloiden Poly-styrol zu vergleichen. Sie lösen

¹⁾ *Stobbe und Posnjak*, A. **371**, 259 (1910) wiesen nach, dass das gallertartige Poly-styrol, das *A. Kronstein*, B. **35**, 4150 (1902), für eine besondere Modifikation ansah, ein Poly-styrol darstellt, das noch Monomeres enthält.

²⁾ Herr Prof. *Fichter* macht mich in liebenswürdiger Weise auf den Nekrolog von *G. W. A. Kahlbaum*, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. **88** (1905) aufmerksam, in dem angegeben wird (vergl. S. L—LI), dass derselbe aus polymerem Acrylsäure-ester ein zum Staunen der Bürger biegsames „unzerbrechliches Bierglas“ herstellen liess.

³⁾ Vergl. *A. Kronstein*, l. c., mesomorphe und euthymorphe Polymerisation. Ferner *H. Staudinger*, B. **53**, 1073 (1920).

sich wie dieses unter vorhergehender starker Quellung und geben hochviskose Lösungen. Wir nahmen darum am Anfang der Untersuchungen an, dass hier ausserordentlich grosse Molekeln vorliegen, ähnlich wie bei dem eukolloiden Poly-styrol¹⁾ und bei dem Kautschuk²⁾.

Die Konstitutionsaufklärung dieser letzteren war dadurch möglich, dass es gelang, niedere Glieder der polymer-homologen Reihe — Hemikolloide — herzustellen, bei denen das Molekulargewicht zu bestimmen war und dass so ein Zusammenhang zwischen der Molekelgrösse, also der Kettenlänge, und den physikalischen Eigenschaften aufzufinden war.

Solche niederen Glieder der polymeren Acrylsäure und Acrylsäure-ester, die hemikolloiden Charakter haben sollten, versuchten wir nun in gleicher Weise herzustellen, wie die hemikolloiden Poly-styrole resp. Poly-indene. Von diesen Produkten erwarteten wir, dass sie event. leicht lösliche Pulver wären, die niederviskose Lösungen liefern, und hofften, dass sich bei solchen Produkten die Molekelgrösse bestimmen liesse.

Diese hemikolloiden Poly-styrole und Poly-indene erhält man am besten bei der Einwirkung von Florida-Erde³⁾ auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Aber bei der Acrylsäure und Acrylsäure-estern tritt mit aktiver Florida-Erde keine Polymerisation ein.

Weiter können hemikolloide Polymerisationsprodukte der genannten Kohlenwasserstoffe durch Behandeln des Monomeren mit Zinntetrachlorid und ähnlichen anorganischen Metallhaloiden erhalten werden⁴⁾. Da auch chinesisches Holzöl nach Untersuchungen von *W. Widmer*, über die noch berichtet werden soll, durch Zinntetrachlorid in ein polymeres Produkt übergeführt wird, so hofften wir auch bei Acrylsäure resp. Acrylsäure-estern dabei auf Erfolg. Mischt man Zinntetrachlorid mit der freien Säure resp. mit ihrem Methylester, so tritt lebhaftere Wärmeentwicklung ein. Nach Zersetzen der primären Komplexverbindung durch Wasser oder Alkohol werden aber die monomeren Produkte regeneriert; es findet also hier keine Polymerisation statt.

Der Unterschied in der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Cyclopentadien, Inden, Anethol, Styrol und Acrylsäurederivate beruht wohl darauf, dass bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen die primäre Komplexverbindung zwischen Zinntetrachlorid und dem Kohlenwasserstoff ausserordentlich labil ist, so dass sie leicht zerfällt. Die dadurch aktivierten Molekeln geben dann zur Polymerisation Anlass. Bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Acrylsäure resp. Acrylsäurederivate

¹⁾ B. 62, 241 (1929).

²⁾ Kautschuk 1925, August- und Septemberheft.

³⁾ Die Florida-Erde ist von *Lebedew* und *Filonenko*, B. 58, 163 (1925), zur Überführung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in hochpolymere Produkte empfohlen worden. Vergl. auch Diss. *M. Brunner*, Zürich, 1926.

⁴⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *A. Bruson*, A. 447, 110 (1926).

bildet sich, wie schon aus der grossen Wärmetönung hervorgeht, eine sehr beständige Komplexverbindung durch Anlagerung des Zinntetrachlorids an die Ester- resp. Säuregruppe. Solche Zinntetrachloridkomplexverbindungen von Estern sind von *W. Hieber*¹⁾ zahlreich untersucht worden.

Hemikolloide Poly-acrylsäurederivate bilden sich event. bei der Polymerisation der Monomeren bei höherer Temperatur; hierüber sind noch Untersuchungen zu machen. Die so erhaltenen Produkte sind klebrig und nicht pulvrig, wie die hemikolloiden Kohlenwasserstoffe — aber auch die hemikolloiden Poly-allylchloridderivate sind hochviskose Syrupe²⁾.

Physikalische Eigenschaften der Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäurederivate.

Die Poly-acrylsäure entsteht ähnlich wie das Poly-styrol³⁾, das Poly-inden⁴⁾, das Poly-vinylbromid⁵⁾ und das Poly-vinylacetat⁶⁾ dadurch, dass Einzelmolekeln zu einer langen Kette gebunden werden, und zwar so, dass die ungesättigten Kohlenstoffatome miteinander in Reaktion treten. Über den endgültigen Bau der Molekeln kann man auf Grund der bisherigen Untersuchungen nichts aussagen; es ist möglich, dass das Bauprinzip ein analoges ist wie das der Poly-styrole und Poly-indene, dass also hochmolekulare Ringe vorliegen. Über die Molekelgrösse wird noch in einem weiteren Abschnitt zu sprechen sein.

Mehrbasische Säuren krystallisieren in der Regel gut; die Poly-acrylsäure ist aber, wie gesagt, amorph. Doch dürfte hier wie bei dem Poly-styrol und Poly-inden die Krystallisation dadurch verhindert sein, dass die COOH-Gruppen in Cis- und Transstellung unregelmässig an der langen Kette gruppiert sind.

Die Poly-acrylsäure ist also nach dieser Auffassung eine polybasiische Säure. Die neutralen Alkalisalze, die in Wasser hochviskose Lösungen bilden, besitzen ein polywertiges Anion mit der entsprechenden Menge Kationen.

Die Löslichkeitsverhältnisse von Säuren und Estern sind nach dieser Auffassung verständlich⁷⁾. Die Poly-acrylsäure ist in Wasser und in Formamid⁸⁾ kolloid löslich und, allerdings schwerer, auch in

1) A. 439, 97 (1924).

2) Unveröffentlichte Versuche von *Th. Fleitmann*.

3) B. 62, 263 (1929). 4) *Helv.* 12, 934 (1929).

5) Vergl. Diss. *M. Brunner*, Zürich 1926.

6) *H. Staudinger, K. H. Frey und W. Starck*, B. 60, 1782 (1927).

7) Auf den Zusammenhang von Löslichkeit und Konstitution ist von *H. Staudinger*, B. 59, 3030 (1926) hingewiesen worden, vergl. auch Diss. *M. Brunner*, Zürich 1926, Diss. *K. Frey*, Zürich 1926, Diss. *E. W. Reuss*, Zürich 1926, und neuerdings auch von *K. H. Meyer*, *Biochem. Z.* 208, 1 (1929), der nicht von Lösung, sondern von Solvation von Micellen spricht.

8) Formamid ist auch ein gutes Lösungsmittel für polymere Kohlehydrate, z. B. Stärke, wie *K. Frey* in seiner Diss., Zürich 1926, beschreibt. Dieselben Angaben machen auch *K. H. Meyer, H. Hopf und H. Mark*, B. 62, 1103 (1929).

Alkohol; sie löst sich also in den Lösungsmitteln, in denen sich hydroxylhaltige Verbindungen besonders leicht auflösen¹⁾). Leicht löslich sind nur die in der Wärme durch Polymerisation über 120° hergestellten Produkte; die in der Kälte gewonnenen Produkte quellen in Wasser zum Teil ausserordentlich stark auf, ohne vollständige Lösungen zu bilden. Erst beim Erhitzen auf über 120° tritt Lösung der gequollenen Massen ein.

Unlöslich sind die Poly-acrylsäuren in den typischen organischen Lösungsmitteln, den Kohlenwasserstoffen wie Benzol, den halogenhaltigen Lösungsmitteln wie Chloroform, weiter auch in Aceton und Eisessig. Auch andere niedermolekulare Poly-hydroxylverbindungen, die Poly-carbonsäuren, vor allem die Poly-oxy-carbonsäuren und die einfachen Zucker zeigen ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Die Acrylsäure selbst ist also in viel mannigfacheren Lösungsmitteln löslich, als die Poly-acrylsäure. Aber man machte allgemein die Beobachtung, dass die Polymeren sich viel selektiver lösen als die Grundkörper und nur in den günstigsten Lösungsmitteln in Lösung gehen.

Ganz andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen die Acrylsäure-ester. Sie sind in Wasser und Alkohol unlöslich, dagegen lösen sie sich in typisch organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Benzol, Anisol und Chloroform. Auch hier gehen nur die Ester leicht in Lösung, die über 120—130° polymerisiert sind. Die in der Kälte gewonnenen glasartigen Produkte quellen in den Lösungsmitteln, in denen sich die bei höherer Temperatur hergestellten Produkte kolloid lösen, und gehen bei längerem Erhitzen auf 130° wieder in Lösung. Durch kochendes Anisol können die unlöslichen Ester allmählich zur Lösung gebracht werden.

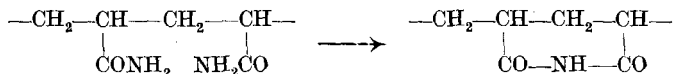
Hier wie bei andern Hochpolymeren beobachtet man also, dass die besten Lösungsmittel auch die besten Quellungsmittel sind. Dass die bei tiefer Temperatur hergestellten Produkte nur quellen, ohne in Lösung zu gehen, beruht wohl darauf, dass hier viel grössere Molekeln vorliegen, so dass die zwischenmolekularen Kräfte, die hier besonders stark sind — worüber in einem weiteren Abschnitt noch zu sprechen ist — nicht überwunden werden können.

Die Löslichkeit der Ester mit höherem Alkylrest, also des polymeren Äthyl-, Propyl- und Isobutylesters in organischen Lösungsmitteln nimmt mit wachsendem Alkylrest zu; möglicherweise deshalb, weil der organische Charakter vermehrt wird. Es lässt sich aber heute nicht entscheiden, ob bei der Polymerisation dieser höheren Alkylester sich event. nicht mit zunehmender Grösse des Alkylrests immer kleinere Molekeln ausbilden, und ob so die grössere Löslichkeit zu erklären ist.

Völlig unlöslich ist das polymere Säurechlorid und das polymere Säureamid, die durch Erhitzen oder beim Säurechlorid auch durch

¹⁾ Es sind Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante. Doch ist die Dielektrizitätskonstante hier nicht massgebend, sondern der chemische Charakter, denn Blausäure, die eine besonders hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, löst nicht.

Belichten des Monomeren erhalten werden. Das polymere Säurechlorid ist eine porzellanartige, das polymere Amid eine hornartige Masse. Bei der Polymerisation des Säureamids durch Erhitzen tritt Abspaltung von Ammoniak ein, wie schon von *Ch. Moureu*¹⁾ beobachtet worden ist. Möglicherweise geht das Säureamid partiell in ein Säureimid nach folgender Formel über, wobei die Bindung auch zwischen zwei Ketten verlaufen kann, so dass unlösliche drei-dimensionale Molekeln entstehen²⁾.



Die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, dass in den Polymeren Eukolloide vorliegen, also Stoffe, deren kolloide Eigenschaften durch die Grösse der Molekeln verursacht werden. Hier stellt also das Kolloidteilchen nicht eine „mögliche“ Verteilungsform der Materie vor; denn eine niedermolekular disperse Lösung kann auch bei Änderung des Lösungsmittels nicht erreicht werden. Ob die primären Kolloidteilchen bei der Poly-acrylsäure und bei den Poly-acrylsäurederivaten normale Makromolekeln darstellen, wie bei den Kohlenwasserstoffen, darauf ist nachher noch einzugehen.

Gegen die Auffassung, dass der kolloide Charakter durch die Grösse der Molekeln bedingt ist, wird häufig eingewandt, dass bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels eine niedermolekular disperse Lösung erfolgen könnte. Und wenn nur kolloide Lösungen bisher bekannt seien, so sei eben das geeignete Lösungsmittel bisher noch nicht gefunden. So glaubt *Pummerer* für den Kautschuk in Campher und Menthol Lösungsmittel gefunden zu haben, die die Assoziationen, die in Benzol auftreten, aufheben³⁾. Es wurde weiter darauf hingewiesen, dass man bei Seifen nur kolloide Lösungen kennen würde, falls nur Wasser als Lösungsmittel zur Verfügung stände. Assoziationskolloide, wie die Seifen geben in Wasser kolloide Lösungen, weil hier das Anion infolge seiner Grösse in Wasser unlöslich ist. Der organische Rest ist also im Vergleich zur COOH-Gruppe, die die Löslichkeit des organischen Restes in Wasser herbeiführt, sehr gross. Bei den Poly-acrylsäuren, Molekelkolloiden, kommt dagegen auf 2 Kohlenstoffatome — also einen sehr kleinen organischen Rest — eine COOH-Gruppe, so dass hier der Charakter der letzteren Gruppe überwiegt; deshalb ist Wasser wie für andere Poly-hydroxyverbindungen ein besonders günstiges Lösungsmittel.

¹⁾ *Ch. Moureu*, Ann. Chim. [7] 2, 175 (1894).

²⁾ Solche Verkettung von Fadenmolekeln zu drei-dimensionalen Molekeln wurde auch beim Poly-vinylalkohol angenommen, vergl. *W. Starck*, Diss. Freiburg 1928, ferner beim Kautschuk, vergl. Kautschuk 1929, Maiheft.

³⁾ Vergl. z. B. *Pummerer* und Mitarbeiter, B. 60, 2167 (1927); ferner die Ausführungen gegen diese Auffassung von *H. Staudinger*, *M. Asano*, *H. F. Bondy* und *R. Signer*, B. 61, 2575 (1928).

Einen weiteren Beweis, dass die kolloide Natur der Poly-acrylsäuren durch die Grösse der Molekeln bedingt ist, und dass hier nicht event. Assoziationen niedermolekularer Verbindungen vorliegen, erblicken wir darin, dass bei chemischen Umsetzungen der kolloide Charakter erhalten bleibt. So führten wir Poly-acrylsäure-ester durch Verseifen in Poly-acrylsäure über und erhielten dadurch eine kolloid lösliche Säure von ähnlichen Eigenschaften wie bei der Polymerisation der monomeren Säure. Ebenso erhält man aus Poly-acrylsäure durch Verestern Poly-acrylsäure-ester¹⁾. Führt man dagegen Seifen in andere Derivate über, z. B. in Ester, so verschwindet damit der kolloide Charakter²⁾.

Bei den genannten Umsetzungen zeigen sich Unterschiede in den Reaktionen der hochmolekularen und der niedermolekularen Substanzen. Während die Acrylsäure sehr leicht verestert werden kann, lässt sich die direkte Veresterung der Poly-acrylsäure nur sehr schwer durchführen, einmal deshalb, weil sie in Alkohol unlöslich ist. Weiter ist die hochpolymere Säure viel reaktionsträger als die monomere. Man kann dagegen Poly-acrylsäure-ester durch Behandeln von poly-acrylsaurem Silber mit Methyljodid in Benzolsuspensionen herstellen. Auch die Verseifung der Poly-acrylsäure-ester zur Poly-acrylsäure mit Alkalilauge erfolgt nur langsam und geht nur glatt vor sich, wenn man konzentrierte Lauge verwendet. Man kann weiter die Ester durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 130° verseifen und erhält dabei die Säure in Form einer festen Gallerte. Sehr glatt werden weiter die Ester durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure verseift und in Poly-acrylsäure übergeführt³⁾. Die Umsetzungen des Poly-acrylsäure-chlorids verlaufen sehr wenig glatt, z. B. seine Überführung in das Anilid, und dies ist verständlich, weil das Produkt unlöslich ist.

Über das Brechungsvermögen des Poly-acrylsäure-methylesters.

Ein Beweis, dass in den Hochpolymeren die Grundmolekeln durch normale Covalenzen (Hauptvalenzen) gebunden sind, lässt sich auch dadurch erbringen, dass man die Molekularrefraktion der Grundmolekel mit der des Monomeren vergleicht. So ergibt sich, dass die Doppelbindungen in der Grundmolekel verschwunden sind. Dies ist ein Beweis dafür, dass entsprechend der obigen Formulierung die Grundmolekel zu einer langen Kette gebunden ist. Solche Versuche wurden schon früher beim Kautschuk und beim Hydro-kautschuk ausgeführt und

¹⁾ Ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte völlig identisch sind, kann nur auf Grund genauer Untersuchungen, z. B. durch viskosimetrische Messungen, entschieden werden.

²⁾ Auf diesen Unterschied zwischen Eukolloiden und Assoziationskolloiden wurde schon früher mehrmals aufmerksam gemacht. Vergl. *H. Staudinger*, B: 59, 3029 (1926).

³⁾ Ob diese völlig identisch sind, lässt sich nicht entscheiden.

dadurch der Nachweis geführt, dass bei diesen hochpolymeren Stoffen die Einzelmolekeln durch normale Covalenzen gebunden sind¹⁾. Auch bei den Poly-oxymethylenen lässt sich in gleicher Weise der Nachweis für eine Bindung der Formaldehydgruppen durch Hauptvalenzen in den polymeren Molekeln führen²⁾.

Refraktometrische Messungen des Acrylsäure-methylesters und seines Polymerisationsproduktes liegen von *G. W. Kahlbaum* vor, ebenso Bestimmungen der spezifischen Gewichte.

I. Monomerer Acrylsäure-methylester.

$$d_0^{20} = 0,960; \quad H\alpha = 1,3959; \quad N\alpha = 1,3984; \quad H\beta = 1,4045.$$

	$M\alpha$	M_{D_2}	$M\beta$	$M\beta - \alpha$
Ber.	21,72	21,86	22,16	0,44
Gef.	21,53	21,64	21,95	0,42
E. M.	0,19	0,22	0,21	0,02

Der Acrylsäure-methylester weist mithin eine beträchtliche Exaltation auf, die durch die konjugierte Doppelbindung hervorgerufen wird.

Poly-acrylsäure-methylester.

$$D_0^{20} = 1,223; \quad H\alpha = 1,4700; \quad N\alpha = 1,4725; \quad H\beta = 1,4786.$$

Daraus erhält man für die Molekularrefraktion der Grundmolekel folgende Werte.

II.

	$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta - \alpha$
Ber. für Estersauerstoff .	20,04	20,13	20,34	0,31
Gef.	19,64	19,72	19,94	0,30
E. M.	0,40	0,41	0,40	0,01

III.

	$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta - \alpha$
Ber. für Äthersauerstoff .	19,49	19,56	19,74	0,26
Gef.	19,64	19,72	19,94	0,30
E. M.	-0,15	-0,16	-0,20	-0,04

Diese differieren sehr stark von den in Tab. I angegebenen Werten der Molekularrefraktion des ungesättigten Acrylsäure-esters. Sie stimmen dagegen einigermaßen überein mit den für das gesättigte Produkt errechneten Werten. Noch besser ist die Übereinstimmung,

¹⁾ Vergl. Diss. *E. Geiger*, Zürich 1925. Ferner *Kautschukzeitschr.* **1925**, Septemberheft, S. 9.

²⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *R. Signer*, A. **474**, 155 (1929).

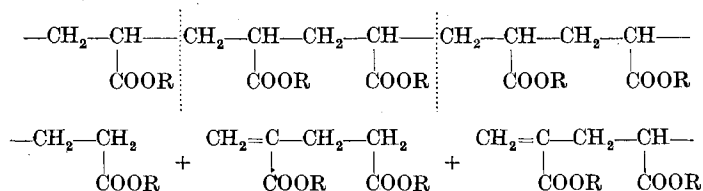
wenn man, wie es in Tab. III geschieht, die Werte nicht für Ester-sauerstoff berechnet, sondern für 2 Äthersauerstoffe. Es ist nicht ausgeschlossen, dass in diesem hochpolymeren Produkt die Estergruppe sich anders verhält, wie in den einfachen Estern, weil noch koordinative Bindungen eintreten. Doch kann natürlich über diese Frage erst auf Grund weiterer Untersuchungen entschieden werden.

Weitere Reaktionen der Poly-acrylsäure und ihrer Derivate.

Die polymeren Produkte sind gesättigt, was mit obiger Formulierung im Einklang steht. Die Poly-acrylsäure wird weder durch Permanganat oder konzentrierte Salpetersäure oxydiert, noch entfärbt sie Bromlösung.

Beim Erhitzen über 300° zersetzt sich die Poly-acrylsäure und der Poly-acrylsäure-ester, ohne dass dabei Monomeres entsteht. Ihr pyrogener Zerfall unterscheidet sich also von dem des Poly-styrols, das beim Erhitzen sich ziemlich glatt zu Styrol entpolymerisiert¹⁾. Aber auch andere Poly-vinyl-derivate, wie das Poly-vinylacetat²⁾ und Poly-vinylbromid geben bei der pyrogenen Zersetzung keine monomeren Produkte. Auf einen prinzipiellen Unterschied im Aufbau der Polymeren darf aus diesem verschiedenen Verhalten nicht geschlossen werden. Man darf die Polymeren nicht etwa in zwei Gruppen einteilen — solche, die sich zum Monomeren entpolymerisieren³⁾ und solche, die andersartig zerfallen — denn es handelt sich, wie gesagt, nicht um prinzipielle, sondern um graduelle Unterschiede. Ob das Monomere beim Zerfall resultiert, hängt nicht nur von der Beständigkeit der Kette ab, die je nach den Substituenten stark variieren kann, sondern auch weiter von der Stabilität des Monomeren bei höherer Temperatur.

Die pyrogene Zersetzung des Poly-acrylsäure-esters ist von O. Röhm⁴⁾ genauer studiert worden, der aus den Destillationsprodukten einen di- und trimolekularen Acrylsäure-ester isolierte. Man braucht dabei nicht, wie Röhm es tat, anzunehmen, dass diese Produkte durch sekundäre Polymerisation von Acrylsäure entstehen. Ihre Bildung aus der Poly-acrylsäure kann vielmehr durch folgende Formel wiedergegeben werden:



¹⁾ Vergl. H. Staudinger, E. Geiger und E. Huber, B. 62, 263 (1929).

²⁾ Vergl. H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, B. 60, 1782 (1927).

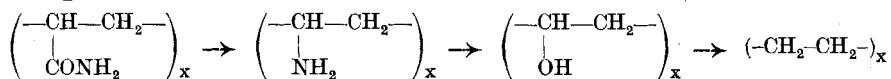
³⁾ Harries führte den Begriff „labile Polymerisation“ für solche Polymeren ein, die leicht zerfallen, vergl. B. 35, 1186 (1902); vergl. weiter die Ausführung Meerwein's in Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie, II. Aufl., III. Bd., S. 1016.

⁴⁾ O. Röhm, Diss. Tübingen 1902.

Umwandlung des Poly-acrylsäure-esters in einen hochmolekularen Kohlenwasserstoff.

Die Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester bilden kolloide Lösungen. Die Lösungen des Methylesters in Benzol zeigen keine Gefrierpunktserniedrigungen; so lässt sich hier über das Molekulargewicht nichts aussagen. Da hier hemikolloide Produkte, bei denen das Molekulargewicht bestimmt werden könnte, nicht bekannt sind, so ergeben sich auch keine indirekten Rückschlüsse auf die fragliche Molekelgrösse der kolloidlöslichen Stoffe¹⁾. Die Frage ist also strittig, ob hier, wie bei den kolloidlöslichen Kohlenwasserstoffen, die Molekeln so gross sind, dass sie mit den primären Kolloidteilchen identisch sind, oder ob die Kolloidteilchen sich durch Assoziation kleinerer Molekeln gebildet haben. Solche Assoziationen resp. eine koordinative Bindung von Einzelmolekeln ist hier infolge der Anwesenheit der Estergruppen im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen nicht ausgeschlossen.

Um in den Bau der Poly-acrylsäure-ester einzudringen, versuchten wir deshalb, durch Umwandlung derselben Kohlenwasserstoffe herzustellen. Bei diesen sollte sich das Molekulargewicht einwandfreier feststellen lassen, da hier sekundäre koordinative Bindungen normaler Molekeln nicht eintreten können. So sollten sich Rückschlüsse auf die Molekelgrösse der Poly-acrylsäure-ester ergeben. Aus Poly-acrylsäureamid sollte ein hochmolekulares Amin, aus diesem ein hochmolekularer Alkohol, der Poly-vinylalkohol, zu erhalten sein, und letzterer sollte sich endlich zu einem Paraffinkohlenwasserstoff reduzieren lassen²⁾. Dieser Weg wurde bisher nicht weiter verfolgt, da das polymere Amid völlig unlöslich ist.



Durch Elektrolyse von poly-acrylsäuren Salzen konnte kein Kohlenwasserstoff erhalten werden, da sich auf den Elektroden sehr bald eine nicht leitende Schicht absetzte.

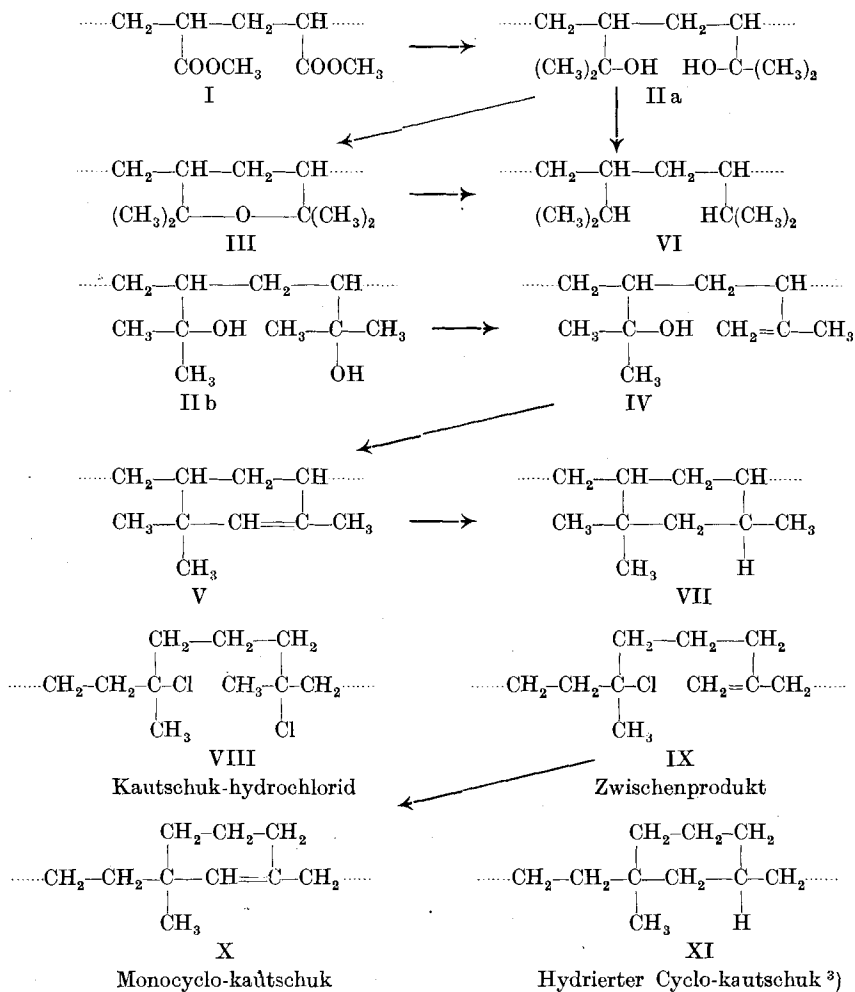
Erfolg hatte dagegen die Umsetzung von Poly-acrylsäure-methylester (I) mit Methyl-magnesiumjodid in Anisollösung. Dabei erhält man den gesuchten tertiären Alkohol (IIa und b), allerdings nicht rein: das Produkt ist etwas sauerstoffärmer. Es ist also Wasserabspaltung

¹⁾ Die Poly-styrole, die wie die Poly-acrylsäure-ester sehr hochviskose Lösungen geben, haben ein hohes Molekulargewicht. Allerdings können nur in ein und derselben polymer-homologen Reihe aus der Viskosität der Lösung Rückschlüsse auf das Molekulargewicht gezogen werden, da, wie in einer früheren Mitteilung, *Helv.* **12**, 938 (1929), gezeigt wurde, die Viskosität nicht nur von der Grösse, sondern ganz erheblich vom Bau der Molekeln abhängt. Deshalb darf man aus der hohen Viskosität der Lösung nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf ein hohes Molekulargewicht ziehen.

²⁾ Der Poly-vinylalkohol, das Poly-vinylacetat und das Poly-vinylbromid konnten so in hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe übergeführt werden, vgl. *Diss. W. Feisst*, Freiburg 1929; *Diss. Schwalbach*, Freiburg 1929. Dadurch ist bei diesen Polymeren bewiesen, dass zahlreiche Einzelmolekeln zu einer langen Kette verbunden sind.

eingetreten, event. unter Ätherbildung (III), oder wahrscheinlich unter Cyclisierung (V), wobei sich primär ein ungesättigter Alkohol (IV) bildet.

Der tertiäre Alkohol wurde weiter mit Jodwasserstoff reduziert und so in einen Kohlenwasserstoff übergeführt, der allerdings nach seiner Zusammensetzung kein Paraffinkohlenwasserstoff (VI) ist, sondern ein cyclisiertes Produkt (VII) darstellt. Die Cyclisierung verläuft ganz analog der Bildung des Cyclo-kautschuks¹⁾, wie ein Vergleich der Formeln VIII, IX, X, XI mit IIb, IV, V, VII zeigt, ferner der des Cyclogeraniols aus Geraniol²⁾.



¹⁾ H. Staudinger und W. Widmer, Helv. 9, 529 (1926).

²⁾ Harries und Weil, B. 37, 848 (1904).

³⁾ Ein hydrierter Cyclo-kautschuk entsteht bei der Reduktion von Kautschuk mit Jodwasserstoff.

Der Kohlenwasserstoff (VII) ist wie andere hochmolekulare Kohlenwasserstoffe in Benzol löslich, unlöslich dagegen in Alkohol, und kann aus Benzollösung mit Alkohol ausgefällt werden. Sein Molekulargewicht ist ca. 1250. Danach sind mindestens 18 Grundmolekeln im Poly-acrylsäure-ester durch normale Covalenzen gebunden. Die Bildung eines höhermolekularen Kohlenwasserstoffes beweist definitiv, dass bei der Polymerisation zahlreiche Einzelmolekeln durch normale Valenzen zu einer grösseren Molekel gebunden werden, dass also Anschauungen, wie sie O. Röhm über die Konstitution dieses Polymeren äusserte, unzutreffend sind.

Molekelgrösse der Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester.

Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester quellen sehr stark und bilden hochviskose Lösungen. Man könnte annehmen, dass die Eigenschaften dieser Stoffe davon herrühren, dass sie aus sehr grossen Molekeln aufgebaut sind. Denn nur bei einem sehr hochmolekularen Produkt, wie dem Poly-styrol, bei dem in der Grössenordnung 1000 Grundmolekeln zu einer Kette gebunden sind, treten diese Eigenschaften auf.

Man sollte erwarten, dass bei der Umsetzung des Poly-acrylsäure-esters mit Methyl-magnesiumjodid kein Abbau stattfindet, da durch dieses Reagens Kohlenstoffketten nicht gesprengt werden. Wir erwarteten deshalb bei der Umsetzung einen sehr hochmolekularen tertiären Alkohol, der wieder hochviskose Lösungen geben sollte. Der Alkohol aber, ein weisses Pulver, löst sich sehr leicht ohne zu quellen, und seine Lösungen sind niederviskos. Er hat also hemikolloiden Charakter und sieht den pulverigen hemikolloiden Poly-styrolen¹⁾ und Polyindenen²⁾ ähnlich.

Gleiche Eigenschaften hat der aus dem Alkohol gewonnene Kohlenwasserstoff, der auch wie die Hemikolloide einen relativ geringen Durchschnittspolymerisationsgrad (18) besitzt.

Da man, wie gesagt, bei diesen Umsetzungen keinen sehr weitgehenden Abbau von langen Kohlenstoffketten annehmen kann, so muss man folgern, dass die Poly-acrylsäuren relativ niedermolekular sind, also dass nicht etwa, wie beim Poly-styrol, 1000 Einzelmolekeln zu einer langen Kohlenstoffkette gebunden sind, sondern weit weniger, aber mindestens 18. Diese relativ kurzen Ketten müssen sich dann weiter, infolge der Estergruppen, assoziieren resp. koordinativ binden, denn wenn sie als Einzelmolekeln in Lösung auftreten würden, wäre die hohe Viskosität nicht verständlich. Wir nehmen also an, dass für den Aufbau der Teilchen in einer Lösung von Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester ein ähnliches Aufbauprinzip herrscht, wie für die Teilchen in einer Lösung niedermolekularer Säuren. Auch dort sind nicht die normalen Molekeln in Lösung, sondern koordinative Molekeln.

¹⁾ B. 62, 241 (1929).

²⁾ Helv. 12, 935 (1929).

Eine Molekulargewichtsbestimmung z. B. von Essigsäure in Lösung ergibt deren koordinatives Molekulargewicht, die dimolekulare Essigsäure.

Bei den Poly-acrylsäuren sind die Kolloidteilchen also durch ein zweifaches Aufbauprinzip entstanden; die Grundmolekeln sind durch normale Covalenzen zu längeren Ketten gebunden, die dann infolge der Estergruppen sich assoziieren. Durch diese koordinativen Bindungen von einzelnen Fadenmolekeln untereinander entstehen drei-dimensionale koordinative Kolloidmolekeln. Denn es ist nicht anzunehmen, dass nur je zwei Molekeln miteinander in Bindung treten. Diese drei-dimensionalen Molekeln¹⁾ verursachen die hohe Viskosität der Lösung, obwohl die Länge der normalen Molekeln nicht sehr gross ist und man demnach niederviskose Lösungen erwarten sollte.

Wenn die normalen Ketten genügend lang sind, dann können die Kräfte, die sie koordinativ untereinander binden, so gross sein, dass das Lösungsmittel sie nicht mehr überwinden kann. So zusammengesetzte Stoffe geben nicht mehr kolloide Lösungen, sondern können nur quellen. Bei den in der Kälte hergestellten Poly-acrylsäuren resp. Poly-acrylsäure-estern nehmen wir einen derartigen Aufbau an.

Da derartige „Assoziationen“ auch bei vielen Naturprodukten mit reaktionsfähigen Gruppen eintreten, z. B. bei polymeren Kohlehydraten und deren Derivaten, so bietet gerade dieser einfache Fall besonderes Interesse. Die Arbeiten über Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester werden in dieser Richtung fortgeführt. Hauptsächlich erhoffen wir uns auf Grund von Viskositätsuntersuchungen, die wir in den letzten Jahren vielfach zur Konstitutionsaufklärung von hochpolymeren Produkten benutzen, weitem Einblick²⁾.

Poly-acrylsäure Salze.

Noch komplizierter sind die Kolloidteilchen der poly-acrylsauren Salze gebaut. Die Alkalisalze sind kolloid löslich, und zwar ist die Viskosität dieser Lösungen weit grösser, als die der freien Säure. Diese starke Vergrösserung der Viskosität ist auf eine starke Hydratation, die durch die Ionenladungen der Poly-acrylsäure veranlasst ist, zurückzuführen³⁾. Solche Viskositätserscheinungen zeigen auch Eiweisslösungen, und auch dort werden sie auf Hydratation von Ionen zurückgeführt.

Bemerkenswert ist, dass eine Lösung von poly-acrylsauren Salzen nicht dialysiert und dass nicht etwa die frei beweglichen Alkalimetallionen durch Dialyse allmählich entfernt werden und so Poly-acrylsäure,

¹⁾ Über drei-dimensionale Makromolekeln vergl. *H. Staudinger, Z. angew. Ch.* **42**, 72 (1929). Ferner *B.* **62**, 2898 (1929).

²⁾ Solche Viskositätsuntersuchungen an Poly-acrylsäuren sind von *H. W. Kohlschütter* ausgeführt. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

³⁾ Über diese Untersuchungen wird später berichtet.

die nicht dialysieren kann, zurückbleibt. Die Salze bleiben vielmehr auch bei längerer Dialyse unverändert. Infolge der starken elektrischen Ladungen der vielwertigen Anionen können die Alkalimetallionen, obwohl sie frei beweglich sind, nicht wegwandern. Ähnliche Erfahrungen wurden auch bei der Dialyse von Kautschuk-phosphoniumsalzen gemacht.

Der Bau der Kolloidteilchen in einer Lösung von poly-acrylsauren Salzen unterscheidet sich also dadurch von dem Bau der Kolloidteilchen von Seifenlösungen, dass dort bei der Dialyse infolge der Hydrolyse des fettsauren Salzes ein Wegwandern der Alkalimetallionen eintritt¹⁾.

Der Charakter der poly-acrylsauren Salze wird durch die zahlreichen Ionenladungen in der langen Kette bestimmt. Die Kolloidteilchen haben also heteropolaren Charakter und die poly-acrylsauren Salze sind heteropolare Molekelkolloide. Diese Beobachtungen geben zu einer Reihe weiterer Untersuchungen Anlass, die speziell für die Kenntnis von Eiweisskörpern von Bedeutung sein können, denn in den poly-acrylsauren Salzen, deren Bau bekannt ist, liegen Modelle für heteropolare Molekelkolloide, wie die Eiweisskörper, vor, während die Konstitution letzterer noch eine strittige ist.

ANHANG.

Über die Überführung von Poly-styrol in Poly-acrylsäure.

Mitbearbeitet von *S. Wehrli*²⁾.

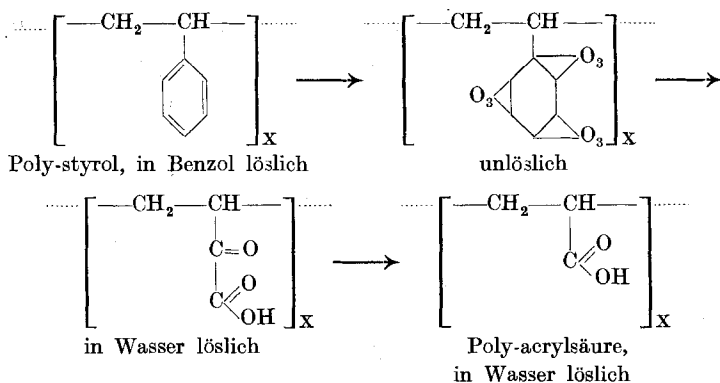
Einen wichtigen Beweis für die Behauptung, dass in hochmolekularen Körpern Einzelmolekeln durch normale Covalenzen zu einer langen Kette gebunden sind, sehen wir darin, dass der kolloide Charakter bei Umwandlungen erhalten bleibt. Es ist aber bisher in wenigen Fällen gelungen, ein polymeres Produkt in ein solches einer ganz andern Reihe überzuführen.

Wenn unsere Auffassungen über die Konstitution des Poly-styrols und der Poly-acrylsäure zutreffend sind, so enthalten beide gleichartige Kohlenstoffketten, die sich durch die Substituenten, event. auch durch die Länge der Ketten unterscheiden. Durch Einwirkung von Ozon sollte in dem Poly-styrol der Benzolkern abgebaut und schliesslich in eine COOH-Gruppe übergeführt werden, ohne dass die Kohlenstoffkette dabei wesentlich angegriffen wird³⁾. Es sollte also aus dem Poly-styrol, dem in Benzol löslichen Kolloid, die Poly-acrylsäure, das wasserlösliche Kolloid erhalten werden.

¹⁾ Es lassen sich auch die Fettsäuren mit Toluol aus einer Seifenlösung extrahieren.

²⁾ Vergl. Diss. *Wehrli*, Zürich 1926.

³⁾ Dies gilt nur für hemikolloide Poly-styrole. Das eukolloide Poly-styrol wird durch Ozon abgebaut, vergl. *H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch* und *S. Wehrli*, B. **62**, 2916 (1929).



Bei der Einwirkung von Ozon auf Poly-styrol in Tetrachlorkohlenstofflösung ist es schwer, sämtliche Phenylreste zu ozonisieren. Zersetzt man Ozonide, die noch unveränderte Phenylgruppen haben, mit Wasser, so ist die Substanz teilweise wasserlöslich. Nach sehr langer Einwirkung von Ozon erhält man schliesslich ein Ozonid, das nach Analysen aus einem Gemisch von Di- und Triozonid besteht. Ein solches Produkt geht beim Kochen mit Wasser vollständig in Lösung. Um das primäre Reaktionsprodukt, die Ketonsäure resp. den Ketonaldehyd zu oxydieren, wurde mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, da wir die Erfahrung machten, dass dadurch die Poly-acrylsäure nicht wesentlich verändert wird. Um die niedermolekularen Spaltstücke, z. B. Oxalsäure, zu entfernen, wurde mit wässriger Lösung dialysiert. Durch Eindampfen der kolloiden Lösung erhält man in ungefähr 20-proz. Ausbeute eine hochmolekulare Säure der Zusammensetzung der Poly-acrylsäure. Ob diese Säure völlig identisch ist mit der durch Polymerisation von Monomerem erhaltenen Säure, kann man noch nicht entscheiden, aber wichtig ist hier, dass aus dem Poly-styrol, bei dem der Bau feststeht, eine hochmolekulare Säure erhalten wird, mit ähnlichen Eigenschaften wie die Poly-acrylsäure, so dass hier zum ersten Mal zwei Hochpolymere ganz verschiedener Konstitution ineinander übergeführt sind.

Die Weiterführung dieser Versuche kann event. Aufschluss über die Molekulargrösse der Poly-acrylsäure geben, denn es sind ja hemikolloide Poly-styrole von verschiedenem Polymerisationsgrad hergestellt worden; aus diesen sollten sich Poly-acrylsäuren von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht gewinnen lassen.

Versuchsteil.

Darstellung der Poly-acrylsäure.

Die monomere Acrylsäure wurde anfangs aus Allylalkohol gewonnen, nach dem Verfahren von *Caspary* und *Tollens*¹⁾ und *Büilmann*²⁾.

¹⁾ *Caspary* und *Tollens*, A. **192**, 102 (1878); **167**, 247 (1873).

²⁾ *Büilmann*, J. pr. [2], **61**, 216 (1900).

Später, als die β -Chlor-propionsäure uns durch die Firma *Röhm & Haas* zur Verfügung stand, nahmen wir diese als Ausgangsmaterial und arbeiteten nach der von *Moureu*¹⁾ angegebenen Vorschrift. Dabei kann man die Ausbeute verbessern, wenn man der β -Chlor-propionsäure ungefähr 1% Hydrochinon zusetzt und dann erst die Abspaltung von Chlorwasserstoff vornimmt. Die Polymerisation der Säure wird so verhindert. Durch Destillation wird dann die geringe Menge Hydrochinon abgetrennt.

Die Polymerisation der Acrylsäure wurde in Bombenröhren vorgenommen und die Säure in der Kälte durch Belichten, weiter durch Erhitzen auf 100^o, 150^o und 200^o polymerisiert. Das in der Kälte durch Belichten und bei 100^o hergestellte Produkt ist glasartig, das bei 150^o hergestellte kautschukartig, das bei 200^o hergestellte ist eine sehr hochviskose Masse. Um Monomeres und niedermolekulare Polymeren zu entfernen, wurde die wässrige Lösung der Poly-acrylsäure dialysiert, dann wurde eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Produkt, eine feste, zähe nicht pulverisierbare, farblose Masse, hat die Zusammensetzung der Poly-acrylsäure. Das Produkt kann auch in Form eines Films erhalten werden.

0,1116 g Subst. gaben 0,2048 g CO₂ und 0,0556 g H₂O

0,1279 g Subst. gaben 0,2339 g CO₂ und 0,0625 g H₂O

C ₃ H ₄ O ₂	Ber. C 49,98	H 5,60%
	Gef. „ 50,05; 49,88	„ 5,58; 5,47%

Die Säure lässt sich in wässriger Lösung mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titrieren. Der Farbumschlag ist nicht scharf. Bei dieser poly-basischen Säure sind die letzten Carboxylgruppen sehr schwach²⁾.

0,5933 g verbrauchten 40,4 cm³ 0,2-n. NaOH;

Ber. 41,2 cm³, also 98% der Carboxylgruppen sind titriert.

Über die Löslichkeitsverhältnisse der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Poly-acrylsäuren orientiert folgende Tabelle auf Seite 1127.

Salze der Poly-acrylsäure.

Zur Herstellung der Alkalisalze der Poly-acrylsäure wurde zu der wässrigen Lösung der freien Säure etwas mehr als die berechnete Menge Alkalilauge zugesetzt. Die Viskosität der Lösung steigt dabei beträchtlich. Der Überschuss von Alkali wird nachher durch Dialyse im Schnelldialysator entfernt und so lange dialysiert, bis die alkalische Reaktion verschwindet. Die Dialyse wurde bis 3 Wochen fortgesetzt. Durch Eindampfen der kolloiden Lösung erhält man das Alkalisalz in Form einer zähen, hornartigen Masse. Das Produkt wurde so gut wie möglich verrieben und im Hochvakuum bei 80^o auf Gewichtskonstanz getrocknet.

¹⁾ *Moureu*, Ann. chim. [7] **2**, 148 (1894); C. r. **172**, 1267 (1921).

²⁾ Über die Elektrotitration der Poly-acrylsäure wird später berichtet.

Lösungsmittel	Säure polymerisiert bei:		
	100°	150°	200°
Wasser	quillt sehr stark, teilw. löslich	löslich nach vorherig. Quel.	Löslich ohne starkes Quellen
Formamid	quillt	löslich unter Quellen	löslich
Alkohol	quillt	quillt und löst etwas	löslich
Glycerin	unlöslich	quillt stark	löslich
Monomere Acrylsäure .	unlöslich	unlöslich	quillt etwas
Essigsäure	unlöslich	unlöslich	quillt etwas
Ameisensäure	unlöslich	unlöslich	quillt etwas
Valeriansäure	unlöslich	unlöslich	quillt etwas
Palmitinsäure	unlöslich	unlöslich	quillt etwas
Äther	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Benzol	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Nitrobenzol	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Pyridin	unlöslich	unlöslich	unlöslich

0,5224 g Subst. gaben 0,4078 g K_2SO_4

0,4901 g Subst. gaben 0,3901 g K_2SO_4

$C_3H_3O_2K$ Ber. K 35,51%

Gef. „ 35,03; 35,72%

Das Alkalisalz löst sich unter starkem Quellen in Wasser; in Alkohol und Aceton ist es unlöslich, so dass das Salz nach Zusatz dieser Lösungsmittel zu der wässrigen Lösung ausgefällt werden kann. Die Unlöslichkeit der Alkalisalze in Alkohol unterscheidet diese kolloiden Salze von den Seifen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind und darin molekular-disperse Lösungen geben.

Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Erdalkalisalzen und mit Schwermetallsalzen unlösliche, voluminöse Niederschläge.

Poly-acrylsäure-methylester.

Dieser und die andern Ester wurden nach dem Verfahren von *Moureu*¹⁾ durch direktes Verestern der Acrylsäure hergestellt. Der Acrylsäure-methylester kann sich wie das Isopren und das Styrol bei gewöhnlicher Temperatur polymerisieren, doch kann man ihn häufig lange Zeit aufbewahren, ohne eine Veränderung zu bemerken. Spuren von Katalysatoren spielen hier eine grosse Rolle.

Durch Erhitzen auf ca. 100° kann man ihn rasch, häufig innerhalb einiger Stunden, völlig in das Polymere überführen. Sauerstoff scheint diese Polymerisation zu begünstigen. Ein in einem Glasrohr unter Sauerstoffausschluss eingeschlossener Acrylsäure-ester konnte 3 Tage auf 100° erhitzt werden, ohne sich zu polymerisieren. Die Polymerisation erfolgt sehr rasch innerhalb einer Stunde nach Luftzutritt.

¹⁾ Ann. chim. [9] 15, 234 (1921).

Dass Autoxydationsprozesse Polymerisationsprozesse beschleunigen, ist schon häufig beobachtet worden¹⁾. Merkwürdig ist nur, dass für die Polymerisation der Acrylsäure bei tiefer Temperatur Sauerstoff einen Antikatalysator darstellt, worüber noch weiter berichtet werden soll²⁾. Eine antikatalytische Wirkung auf die Polymerisation des Acrylsäure-esters hat ferner entsprechend den Beobachtungen von *Moureu* das Hydrochinon.

Erhitzt man Acrylsäure-ester auf 150—200°, so erfolgt die Polymerisation häufig explosionsartig. Bombenröhren, die 20—30 g des Esters enthielten, wurden vielfach zertrümmert.

Die Eigenschaften des Polymerisationsproduktes, vor allem seine Löslichkeit, hängen wie bei der Poly-acrylsäure von der Polymerisationstemperatur ab. Bei tiefer Temperatur erhält man den Acrylsäuremethylester als glasartige Masse, bei 100° als sehr zähe kautschukähnliche Masse; das bei 200° hergestellte Produkt ist ein hochviskoser Syrup. Die bei tiefer Temperatur hergestellten Poly-acrylsäure-ester sind in allen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, quellen aber in Benzol, Chloroform, Eisessig und Anisol sehr stark. Beim Kochen mit Anisol, ebenso durch längeres Erhitzen mit Benzol auf 130° tritt Lösung ein. Die Poly-acrylsäuremethylester, die bei einer Temperatur über 130° polymerisiert sind, sind in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester löslich, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und vor allem Wasser. Der bei 200° hergestellte sirupöse Poly-acrylsäuremethylester ist noch leichter löslich. Er wird zum Teil schon von Äther gelöst; unlöslich ist er in Alkohol. Ein bei 190° polymerisierter Acrylsäuremethylester wurde durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther von niedermolekularen Anteilen befreit. Man erhielt so nach Entfernung der niederen Polymeren den Poly-acrylsäure-ester als eine kautschukähnliche Masse. Beim Trocknen im Vakuum bläht sich das Produkt stark auf. Um alles Lösungsmittel zu entfernen, erhitzt man im Hochvakuum auf 80°; dabei verwandelt sich das Produkt wieder in einen dickflüssigen Sirup, der sich zu feinen Fäden ausziehen lässt, die in der Kälte zu spröden Massen erstarren. Die Lösungen dieses bei hoher Temperatur hergestellten Esters sind relativ niederviskos zum Unterschied von den bei tiefer Temperatur hergestellten Produkten. Bei Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol nach der Gefrierpunktmethode erhält man keine messbaren Depressionen.

0,2313 g Subst. gaben 0,4706 g CO₂ und 0,1464 g H₂O

C ₄ H ₆ O ₂	Ber. C	55,78	H	7,03%
	Gef. „	55,49	„	7,08%

¹⁾ Vergl. die Untersuchungen von *L. Lautenschläger*, Karlsruhe 1913.

²⁾ Die antikatalytische Wirkung des Sauerstoffs bei Polymerisationsprozessen wurde zuerst von *A. Schwalbach* bei der Polymerisation des Vinylacetats beobachtet.

Poly-acrylsäure-methylester aus Poly-acrylsäure.

Die Poly-acrylsäure lässt sich nicht direkt mit Methylalkohol esterifizieren, da sie in diesen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Um den Ester herzustellen, wurde das über Phosphorpentoxyd getrocknete Silbersalz (5 g) mit 10 g Methyljodid und 20 g Benzol in einem zugeschmolzenen Gefäss drei Tage auf 100° erwärmt. Dann wurde nach Zusatz von weiterem Benzol filtriert und das ausgeschiedene Silberjodid durch Zentrifugieren völlig entfernt. Zur Isolierung des Poly-acrylsäure-esters wird das Lösungsmittel teilweise verdampft, der Ester mit Alkohol ausgefällt und die kautschukähnliche Masse schliesslich im Hochvakuum getrocknet.

Diese Versuche müssen noch weiter derart verfolgt werden, dass die Viskosität der Lösungen der freien Säure und des Esters verglichen wird.

Verseifung des Poly-acrylsäure-methylesters.

1. Verseifung mit Jodwasserstoffsäure.

Der Poly-acrylsäure-methylester wird durch Erhitzen mit konzentriertem Jodwasserstoff quantitativ verseift; man kann also den Methylgehalt des Esters nach der *Zeisel'schen* Methode bestimmen.

0,180 g Subst. gaben 0,488 gr AgJ
 $C_4H_6O_2$ Ber. CH_3O 36,04%; Gef. CH_3O 35,78%

Die bei der Verseifung entstehende Poly-acrylsäure wurde hier nicht untersucht.

2. Verseifung mit konzentrierter Salzsäure.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird der Poly-acrylsäure-methylester nur langsam verseift, hauptsächlich die bei tiefer Temperatur hergestellten höherpolymeren Produkte. Durch 8-stündiges Erhitzen mit der 3- bis 4-fachen Menge konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 130° erfolgt dagegen die Verseifung quantitativ. Das Bombenrohr wurde vor dem Öffnen mit Kältemischung gekühlt; so konnte durch Abdestillieren das Methylchlorid erhalten werden, das durch Anlagerung an Trimethylamin als Tetramethyl-ammoniumchlorid charakterisiert wurde. Der Inhalt der Bombenröhre hatte das Aussehen einer festen, hydratisierten Gelatine; es ist eine weisse, elastische Masse, die sich in Wasser auflöst. Durch Dialyse der wässrigen Lösung wurde die Salzsäure entfernt. Durch Eindampfen der kolloiden Lösung wurde die Säure als fester Film erhalten.

0,2088 g gaben 0,3796 g CO_2 und 0,1100 g H_2O
 $C_3H_4O_2$ Ber. C 49,98 H 5,60%
 Gef. „ 49,58 „ 5,90%

3. Verseifung mit konzentrierter Salpetersäure.

O. Röhm beschreibt in seiner Dissertation, dass sich der Poly-acrylsäure-methylester langsam in kochender Salpetersäure löst, und

dass so eine Säure entsteht. Nach dieser Methode lassen sich vor allem leicht die in der Kälte hergestellten völlig unlöslichen Poly-acrylsäure-ester verseifen. Nach 4- bis 5-stündigem Kochen mit der ungefähr 10-fachen Menge konz. Salpetersäure gehen sie in Lösung, nach Verdünnen mit Wasser wird dialysiert, dann eingedampft und so die Poly-acrylsäure in Form eines etwas schwachbraun gefärbten, spröden Films erhalten.

0,1926 g Subst. gaben 0,3607 g CO₂ und 0,1083 g H₂O
 C₃H₄O₂ Ber. C 49,98 H 5,60%
 Gef. „ 51,09 „ 6,29%

Titriert man diese Poly-acrylsäure mit Natronlauge, so wird weniger als die berechnete Menge Lauge gebraucht, eine Erfahrung, die bei einigen Präparaten gemacht wurde, und die noch weiter verfolgt werden muss.

0,4310 g Subst. verbrauchten 25,5 cm³ 0,2-n. NaOH; Ber. 30 cm³

4. Verseifung mit 30-proz. Kalilauge.

Verdünnte Alkalilauge verseift hauptsächlich die bei tiefer Temperatur hergestellten Poly-acrylsäure-ester sehr langsam. 30-proz. Kalilauge verseift beim Kochen dagegen sehr rasch. Nach 3 Stunden ist ein bei 160° hergestellter Poly-acrylester gelöst und verseift. Um die Säure zu gewinnen, wird angesäuert, wieder dialysiert, eingedampft und so die Säure als farbloser Film gewonnen, der dann im Vakuum bei 80° getrocknet wurde.

0,3312 g gaben 0,6058 g CO₂ und 0,1601 g H₂O
 0,2324 g gaben 0,4243 g CO₂ und 0,1184 g H₂O
 C₃H₄O₂ Ber. C 49,98 H 5,60%
 Gef. „ 49,89; 49,79 „ 5,41; 5,70%

Poly-acrylsäure-methylester, der bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiert war, löst sich in 20-proz. Kalilauge beim Kochen nur teilweise. Die einzelnen Stücke quellen sehr stark, aber trotzdem tritt Verseifung ein, denn nach dem Ansäuern und Dialysieren enthalten diese stark gequollenen Massen kein Methoxyl mehr.

Darstellung des tertiären Alkohols.

Die Umsetzung von Poly-acrylsäure-methylester mit Methylmagnesiumjodid kann nicht in Äther vorgenommen werden, da sich darin der Ester zu wenig löst. So wurde deshalb das Methylmagnesiumjodid in Anisol¹⁾ gelöst und mit einer Lösung von Poly-acrylsäure-methylester in Anisol bei 100° während 4 bis 7 Tagen zur Reaktion gebracht, und zwar wurde das *Grignard*'sche Reagens in der Regel in einem grossen Überschuss, 3—5 Molekeln auf 1 Molekel Ester, angewandt.

¹⁾ Vergl. *H. Simonis* und *P. Remmert*, B. **47**, 269 (1914); „Über das Verhalten von Methylmagnesiumjodid in Anisol.“

Zum Aufarbeiten wurde nach Zusatz von Wasser und Salzsäure das Anisol mit Wasserdampf abgeblasen; dabei wurde der tertiäre Alkohol in Form einer festen, weissen Masse erhalten. Das Produkt ist löslich in Eisessig, Äther und Alkohol, dagegen unlöslich in Benzol. Durch Ausfällen der ätherischen Lösung mit Benzol kann man es in Form eines weissen Pulvers erhalten. Das Produkt ist fast methoxylfrei.

0,0359 g Subst. gaben 0,0022 g AgJ; Gef. CH_3O 0,81%

Die Analysen der bei verschiedenen langer Reaktionsdauer hergestellten Produkte variieren ziemlich stark; wie es scheint, tritt bei der Reaktion, event. auch beim Aufarbeiten mehr oder weniger starke Abspaltung von Wasser ein.

1)	4,970 mg Subst. gaben 12,92 mg CO_2 und 4,72 mg H_2O
2)	0,2231 g Subst. gaben 0,5968 g CO_2 und 0,1971 g H_2O
3)	0,2305 g Subst. gaben 0,6214 g CO_2 und 0,2087 g H_2O
3)	0,2230 g Subst. gaben 0,5967 g CO_2 und 0,2033 g H_2O
	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (tertiärer Alkohol) Ber. C 69,70; H 11,71%
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Äther) Ber. „ 77,85; „ 11,77%
	Gef. für Substanz 1: „ 70,90; „ 10,63%
	„ „ „ 2: „ 72,96; „ 9,89%
	„ „ „ 3: „ 73,52; „ 10,13%
	„ „ „ 3: „ 72,98; „ 10,20%

Darstellung des Kohlenwasserstoffs.

Der tertiäre Alkohol, der aus 10 g Poly-acrylsäure-methylester erhalten war, Ausbeute ca. 5 g, wurde mit 100 g einer 30-proz. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig 5 Tage auf 120° erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff scheidet sich als feste, harzige Masse aus. Durch Waschen mit Natronlauge wird er vom Jod befreit; durch Lösen in Benzol oder Äther und Ausfällen mit Alkohol wird er gereinigt und so als festes, weisses Pulver erhalten. Das Produkt ist löslich in Benzol, Äther, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Alkohol und Wasser.

0,1221 g Subst. gaben 0,3902 g CO_2 und 0,1225 g H_2O

4,030 mg Subst. gaben 12,845 mg CO_2 und 3,81 mg H_2O

C_5H_{10} Ber. C 85,62 H 14,38%

C_5H_8 Ber. „ 88,15 „ 11,85%

Gef. „ 87,16; 86,92 „ 11,23; 10,58%

Molekulargewichtsbestimmungen.

0,1765 g Subst. in 17,6 g Benzol = $0,041^\circ$; Mol.-gew. Gef. 1250

0,3356 g Subst. in 17,6 g Benzol = $0,078^\circ$; Mol.-gew. Gef. 1250

Da das Molekulargewicht der Grundmolekel 72 beträgt, so errechnet sich ein Polymerisationsgrad von ca. 18.

Poly-acrylsäure-chlorid.

Beim Erhitzen von Acrylsäure-chlorid auf 150° polymerisiert sich dasselbe langsam zu einer bräunlichen unlöslichen Masse. Beim Belichten des Acrylsäure-chlorids bei gewöhnlicher Temperatur wandelt

es sich in ein fast farbloses, glasartiges Produkt um, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Einzig beim Kochen mit Wasser quillt es unter Zersetzung. Wir versuchten, das Poly-acrylsäure-chlorid durch Umsetzung der Poly-acrylsäure mit Thionylchlorid resp. mit Phosphor-pentachlorid zu erhalten; dabei tritt aber nur unvollständige Umsetzung ein, was durch die Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes bedingt ist.

Poly-acrylsäure-amid.

Schon *Moureu* beobachtete die Abspaltung von Ammoniak beim Erhitzen des monomeren Acrylsäure-amids und den Übergang in eine hornartige Masse. Bei 100° ist die Ammoniakabspaltung sehr gering. Das erhaltene polymere Amid ist völlig unlöslich und geht deshalb nur schwer Umsetzungen ein. Erhitzt man das Monomere auf 150°, so erfolgt stärkere Ammoniakabspaltung, die nach ca. 15 Stunden beendet ist. Auch das bei höherer Temperatur hergestellte Produkt ist fast unlöslich. Nach dem Stickstoffgehalt besteht das Produkt aus einem Gemisch von Amid und Imid:

0,2350 g Subst. gaben 32,6 cm ³ N ₂ (18°, 725 mm)
0,2822 g Subst. gaben 40,1 cm ³ N ₂ (18°, 725 mm)
C ₃ H ₅ ON (Acrylsäure-amid) Ber. N 19,7%
C ₆ H ₇ O ₂ N (Acrylsäure-imid) „ „ 11,2%
Gef. „ 15,2; 15,6%

Poly-acrylsäure-anilid.

Erwärmt man Acrylsäure-anilid 3 Tage auf 130°, so verwandelt es sich in ein schwachbraunes, hornartiges Polymerisationsprodukt, das in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch Erhitzen von Poly-acrylsäure-chlorid mit Anilin auf 150° während 5 Tagen erhält man ein unlösliches Produkt, das 6,6% (2. 6,49%) Stickstoff enthält statt 9,5%. Hier ist event. auch eine Imidbildung eingetreten. Dieses Produkt wurde wegen seiner Unlöslichkeit nicht weiter untersucht.

Überführung von Poly-styrol in Poly-acrylsäure.

15 g eukolloides Poly-styrol wurden in 500 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die sehr hochviskose Lösung Ozon eingeleitet. Dabei nimmt die Viskosität sehr rasch ab. Wie in einer andern Arbeit gezeigt wird¹⁾, tritt hier ein Abbau der langen Ketten durch Oxydation ein. Lässt man nun weiter Ozon einwirken, so scheidet sich ein Ozonid unlöslich ab. In einem Fall trat eine Explosion ein, als das Einleitungsrohr, das sich verstopft hatte, von diesem Ozonid befreit werden sollte. Das ausgeschiedene Ozonid hat nach mehrtägiger Ozoneinwirkung die Zusammensetzung eines Gemisches von Di- und Triozonid. Beim Kochen mit Wasser löst sich dieses Ozonid vollständig auf.

¹⁾ Vergl. B. 62, 2916 (1929).

Um die Ausscheidung von unlöslichem Ozonid zu vermeiden, wurden, nachdem die Lösung dünnflüssig geworden war, 50 g Essigsäure und nach einigen Stunden weitere 50 g Essigsäure zugesetzt. Nach 70 Stunden Ozoneinwirkung wurde aufgearbeitet, mit kochendem Wasser zersetzt und das Lösungsmittel weggetrieben. Das Produkt geht fast quantitativ in wässrige Lösung. Diese wässrige Lösung wird mit konzentrierter Salpetersäure solange gekocht, bis die Aldehyd- resp. Ketongruppen oxydiert sind, bis also keine Reaktion mit Phenylhydrazin eintritt. Dadurch sollten die primären Spaltstücke in Poly-acrylsäure übergeführt werden. Dann wurde, um die niedermolekularen Produkte zu entfernen, dialysiert und die kolloide Lösung eingedampft. Dabei erhält man die Poly-acrylsäure in Form eines bräunlichen Filmes, der spröde ist; das Produkt sieht ähnlich aus wie die Poly-acrylsäure, die durch Verseifen des Esters mit Salpetersäure hergestellt war.

0,2177 g Subst. gaben 0,4071 g CO₂ und 0,0960 g H₂O

0,2956 g Subst. gaben 0,5493 g CO₂ und 0,1347 g H₂O

C₃H₄O₂ Ber. C 49,98 H 5,60%

Gef. „ 51,00; 50,68 „ 4,93; 5,10%

Titration: 0,2087 g Säure verbrauchten 10,7 cm³ 0,2-n. NaOH

Ber. 14,5 cm³

Darnach sind nur 74% der COOH-Gruppen durch Titration nachzuweisen. Auch bei der Poly-acrylsäure, die aus dem Ester durch Oxydation mit Salpetersäure hergestellt war, wurde die gleiche Erfahrung gemacht. Auch dieses Präparat ist noch genauer zu untersuchen, hauptsächlich ist die Viskosität der Lösungen der Salze mit der von Poly-acrylsäuren, die aus Monomerem hergestellt sind, zu vergleichen.

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

2,6-Dimethyl-hexan-äthinoxid

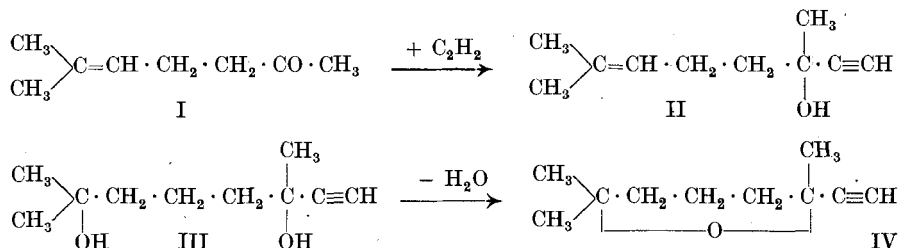
von H. Rupe und Georges Lang.

(28. X. 29.)

Wie Methyl-heptanon¹⁾ liefert auch das ungesättigte Methyl-heptenon I mit Natrium und Acetylen ein Acetylen-carbinol in guter Ausbeute, Dehydro-linalool II, und diese Verbindung geht beim Erwärmen mit Ameisensäure unter lebhafter spontaner Reaktion in zwei neue Verbindungen über. In sehr kleiner Menge entsteht eine Substanz, welche ein Semicarbazon gibt (ihre Untersuchung steht noch aus), das Hauptprodukt der Reaktion aber besteht aus einem cyclischen Oxyd, welches entweder durch Anlagerung von Wasser

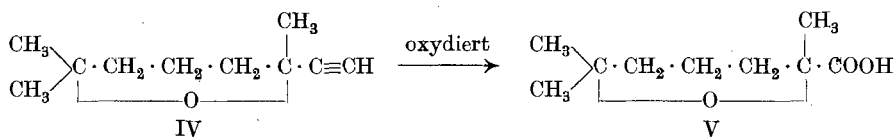
¹⁾ Helv. 11, 656 (1929).

an die Doppelbindung III und nachfolgende Wasserabspaltung entstanden ist, oder aber durch Wanderung des Wasserstoffatomes der schon vorhandenen Hydroxylgruppe; es ist das 2,6-Dimethyl-hexan-äthinoxid IV. Denn dieser neue Körper (den wir der Einfachheit

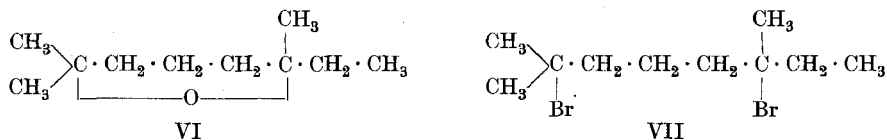


zuliebe im folgenden abgekürzt als „Äthinoxid“ bezeichnen wollen) bildet eine wohlcharakterisierte Silber-Verbindung, besitzt also noch den Acetylenrest, andererseits aber kann er mit Ferri- und besonders gut mit Ferrocyanwasserstoff schöne, krystallinische, weisse Verbindungen eingehen, kein Zweifel also, dass hier ein Oxyd vorliegen muss.

Die Konstitution des Oxydes liess sich durch oxydativen Abbau klar feststellen, denn mit Kaliumpermanganat entstand in guter Ausbeute Cineensäure V. Diese Säure wurde einst von dem einen von uns¹⁾ aus der Cineolsäure zuerst dargestellt, später von *Rupe* und *Ronus*²⁾ genauer untersucht und schliesslich von *Rupe* und *Schlohoff*³⁾ aus Methylheptonen synthetisch dargestellt.



Wird das Äthinoxid katalytisch mit Wasserstoff und Nickel hydriert, so werden rasch zwei Mol. Wasserstoff aufgenommen, die Acetylenbindung wird vollkommen reduziert und abgesättigt, ohne dass der Oxydring angegriffen wird, es entsteht: 2,6-Dimethyl-octan-oxyd-2,6 VI, das durch Bromwasserstoff leicht zum 2,6-Dimethyl-2,6-dibromoctan umgewandelt wird, VII, und in diesem Körper können die beiden Bromatome durch Behandeln mit Zinkstaub in Eisessiglösung durch Wasserstoff ersetzt werden; dies führt zur Bildung



¹⁾ B. 33, 1129 (1900).

²⁾ B. 33, 3541 (1900); 34, 2191 (1901).

³⁾ B. 38, 1502 (1905).

Silberverbindung: Vermischt man den Acetylen-alkohol in alkoholischer Lösung mit ammoniakalischem Silberoxyd, so bildet sich ein gelber, pulveriger Niederschlag, die Silberverbindung, aus der man durch Schütteln mit Äther und Ammoniumrhodamid den Acetylen-alkohol regenerieren kann.

Natriumverbindung: Beim Schütteln des Dehydro-linalools mit konzentrierter Natronlauge entsteht das weisse, gallertartige Natriumsalz, das durch Kochen mit Wasser oder durch Säuren in seine Komponenten zerlegt wird.

2,6-Dimethyl-hexan-äthinoxid (IV).

Wie schon in der Einleitung erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Ameisensäure aus dem Acetylen-alkohol als Hauptprodukt ein cyclisches Oxyd. Eine Reihe von Vorversuchen zeigte uns, dass die Ausbeuten dieselben sind, ob man Ameisensäure von 85% oder von 70% anwendet. 20 g des Carbinols wurden mit 20 g 85-proz. Ameisensäure versetzt und am Rückflusskühler erwärmt. Beim richtigen Verlauf der Reaktion tritt nach dem Anheizen der Mischung ein heftiges Aufsieden ein, welches nach Entfernung der Flamme etwa vier Minuten anhält, wobei die Lösung sich tief dunkelrot färbt. Man hält dann noch eine halbe bis eine Stunde im Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit viel Wasser durchgeschüttelt, das abgeschiedene Öl abgetrennt, die wässrige Schicht ausgeäthert und der Äther mit dem Öl vereinigt. Nun wird mehrmals mit kalter Sodalösung durchgeschüttelt, um die Ameisensäure zu entfernen, getrocknet und destilliert. Bei der Destillation unter 12 mm Druck geht die Hauptmenge bis 55° über = 11,4 g (57% vom angewandten Dehydro-linalool), über 100° destillieren noch unangenehm riechende, harzähnliche Produkte. Verwendet man 70-proz. Ameisensäure, so kocht man 2½—3 Stunden, die Aufarbeitung ist dann die gleiche. Die ganz reine Verbindung stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von angenehmem, cineolartigem Geruch. Siedepunkt unter 12 mm: 50—51°, unter 750 mm: 165°.

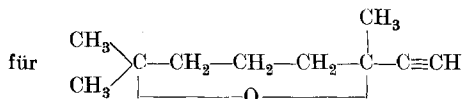
0,2920 g Subst. gaben 0,7295 g CO₂ und 0,2384 g H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O	Ber. C 78,90	H 10,60%
	Gef. „ 78,95	„ 10,59%

Refraktometrische Bestimmungen:

$$t = 20^{\circ}, d_4^{20} = 0,8916$$

C 46° 8'	n _α 1,44744
D 46° 39'	n _D 1,44938
F 48° 0'	n _F 1,45555



	M_a	M_D	M_β	$M_\beta - M_a$
Gef.	45,546	45,819	46,375	0,829
Ber.	45,626	45,840	46,341	0,715
E. M.	+0,080	+0,021	-0,034	0,114
E. E.	+0,053	+0,014	-0,022	13,75%

Wie es sich später zeigte, steckt in einer Fraktion von 90° (12 mm) eine kleine Menge eines Körpers, der ein Semicarbazon vom Smp. 199° liefert.

Ferrocyanwasserstoffderivat: 10 g des Oxydes werden mit einer gesättigten Lösung von Kaliumferrocyanid, 30 cm³ konz. Salzsäure und etwas Wasser geschüttelt, worauf sich rasch ein weisser Niederschlag bildet. Nachdem eine halbe Stunde geschüttelt worden war, wurde abgesogen und mit Wasser nachgewaschen. Man erhält ein schönes, weisses, krystallinisches Pulver, aus welchem durch Behandeln mit Soda und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf das Oxyd in sehr reiner Form erhalten werden kann. Es sei noch erwähnt, dass das Äthinoxid beim Erwärmen mit Natriummetall eine dicke, gallertartige Masse liefert, wahrscheinlich das Natriumsalz, weil daraus das Oxyd mit Wasser regeneriert werden konnte.

Silber-Verbindung des Äthinoxides. Wir vermischten 1,5 g des Äthinoxides mit einer Lösung von Silberoxyd, dargestellt aus 1,8 g Silbernitrat, gelöst in der nötigen Menge Alkohol und so viel wässrigem Ammoniak, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hatte, beim Stehen im Dunkeln erstarrte alles zu einem Krystallbrei. Es wurde abgesogen, dann in kochendem Alkohol gelöst und heiss mit so viel Wasser vorsichtig versetzt, solange die Lösung eben klar blieb. Nach dem Erkalten fielen weisse, feine, zu Büscheln oder Sternen vereinigte Nadelchen aus. Die Verbindung ist etwas, aber nicht sehr, lichtempfindlich.

0,2149 g Subst. gaben 0,0897 g Ag
 $C_{10}H_{15}OAg$ Ber. Ag 41,65% Gef. 41,74%¹⁾

Oxydation des Oxydes mit Kaliumpermanganat.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass die Behandlung des Oxydes mit Ozon kein günstiges Ergebnis zeitigte, benutzten wir mit gutem Erfolge die Oxydation mit Kaliumpermanganat. 20 g des Oxydes vermischte man mit 40 cm³ gesättigter Sodalösung und liess unter Eiskühlung und kräftigem Turbinieren 900 cm³ einer 4-proz. Kaliumpermanganatlösung zutropfen, bis eine Tüpfelprobe keine Entfärbung mehr anzeigte. Dann wurde mit etwas Alkohol in einer Schale erwärmt,

¹⁾ Analyse ausgeführt von Frl. Dr. M. Schaeerer.

bis der Braunstein abgesaugt werden konnte, der noch mehrfach mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Die Filtrate wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Die Cinensäure (V) fiel sofort in schöner, krystallinischer Form aus neben einer kleinen Menge eines öligen Anteiles. Die feste Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigt den Smp. 70,5 bis 71°. Sie scheint in diesem Zustande krystallwasserhaltig zu sein; nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt sie bei 83,5°.

Der aus drei Analysen berechnete Mittelwert betrug

$C_9H_{16}O_3$	Ber. C 62,74	H 9,43%
	Gef. „ 62,90	„ 9,43%

Silbersalz: Dargestellt aus einer genau mit Natronlauge neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat (weisses Krystallpulver):

0,1764 g Subst. gaben	0,0682 g Ag
$C_9H_{15}O_3Ag$	Ber. Ag 38,67%
	Gef. Ag 38,66%

Die Säure erwies sich als vollkommen identisch mit der Cinensäure. Da noch ein Präparat von der einst von *Rupe* und *Ronus* gewonnenen Säure vorhanden war, so konnte sie direkt mit jener verglichen werden.

Schmelzpunkt der Cinensäure von <i>Ronus</i>	= 83°
Schmelzpunkt der Säure aus Äthinoxyd	= 83,5°
Misch-Schmelzpunkt der beiden Säuren	= 83°

Charakteristisch ist auch, dass beide Säuren, aus Wasser umkrystallisiert, den Smp. 71° besitzen, nach dem Trocknen aber, oder nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Smp. 83°.

Der Methylester unserer Säure, erhalten durch 12-stündiges Kochen von 6 g Cinensäure mit 25 cm³ Methylalkohol und 1 cm³ konz. Schwefelsäure besass den früher schon angegebenen Siedepunkt von 86—89° unter 14 mm Druck.

Die Krystalle der Cinensäure von *Rupe* und *Ronus* sind früher von *Zyndel*¹⁾ im Mineralogischen Institut der Universität Basel gemessen worden. Unter freundlicher Leitung von Herrn Prof. *Reinhard*²⁾ wurden Krystalle der Cinensäure aus dem Äthinoxyd wiederum gemessen, wobei eine vollständige Übereinstimmung mit der früheren Messung festgestellt werden konnte.

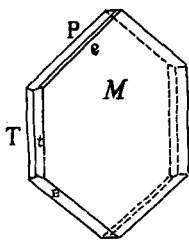


Fig. 1.

Brechungsexponent 1,50. Der Krystall ist gestreckt nach der Kante *P* (001) und *M* (010) oder tafelig nach *M* (010); ausserdem verzwillingt nach *M* (010).

¹⁾ B. 41, 3956 (1908).

²⁾ Dem wir hier unseren besten Dank aussprechen.

Gemessen	Neue Messung	nach Zyndel
$P(001) : M(010)$	105° 15'	105° 15'
$M(010) : T(010)$	58° 52'	58° 33'
$P(001) : M(010)$	75° 00'	74° 45'
$T(110) : t(110)$	116° 02'	115° 02'
$t(110) : M(010)$	57° 10'	56° 33'

Katalytische Hydrierung des Äthinoxydes zum 2,6-Dimethyl-octanoxyd-2,6 (VI).

25 g des Äthinoxydes, gelöst in 200 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser werden nach Zusatz von 50 g Nickelkatalysator in üblicher Weise hydriert. Wie die untenstehende kleine Kurventafel zeigt, verlief die Wasserstoffaufnahme gleichmässig und kam nach 2½ Stunden zum Stillstand, als nahezu 2 Mol H₂ aufgenommen worden waren (Ber. 7,3 Lit. H₂, aufgen. 7,2 Lit.). Nun wurde die Reaktionsflüssigkeit der

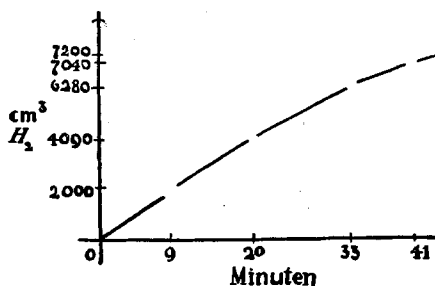


Fig. 2.

Destillation mit Wasserdampf unterworfen, das übergegangene Öl ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Der neue Körper, das 2,6-Dimethyl-octanoxyd-2,6 hat den gleichen Siedepunkt wie das Acetylenderivat unter 80 mm, 93—95°. Unter gewöhnlichem Druck 163—164°.

0,2418 g Subst. gaben 0,6801 g CO₂ und 0,2777 g H₂O

C ₁₀ H ₂₀ O	Ber. C 76,84	H 12,91%
	Gef. „ 76,71	„ 12,85%

Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem, terpenartigem Geruch. Die Eigenschaft, mit Komplexsäuren Verbindungen einzugehen, hat die Verbindung beibehalten, ein Beweis dafür, dass der Oxydring bei der Reduktion nicht geöffnet worden ist. Gegen Oxydationsmittel ist das Oxyd sehr beständig. Schütteln mit heisser Kaliumpermanganatlösung, selbst Kochen damit am Rückflusskühler verändert es kaum. Wir haben hier einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber dem Cineol, das beim Schütteln mit warmer Kaliumpermanganatlösung leicht und glatt zur Cineolsäure oxydiert wird.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Dimethyl-octanoxyd.

2,6-Dimethyl-2,6-dibromoctan (VII).

In eine Lösung von 20 g Dimethyl-octanoxyd in der gleichen Menge Eisessig leitete man unter Kühlung trockenes Bromwasserstoffgas ein. Nach einiger Zeit begann ein schweres Öl sich abzuscheiden. Als nach 4—6 Stunden die Lösung vollkommen gesättigt war, wurde sie über Nacht stehen gelassen und tags darauf auf Eis gegossen. Dann wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit Sodalösung durchgeschüttelt und wie üblich weiterbehandelt. Unter 10 mm Druck destillierte die Hauptfraktion von 115—120°. Ein leichtes Rauchen zeigte an, dass bei der Destillation eine, wenn auch unbedeutende Zersetzung stattfand, doch dürfte der Siedepunkt des reinen Körpers unter 12 mm Druck bei 119° liegen. Wie die Analyse dartut, hatte sich das Dibromid spurenweise zersetzt.

0,1538 g Substanz gaben 0,1903 g AgBr
 $C_{10}H_{20}Br_2$ Ber. Br 53,28% Gef. Br 52,56%

Wurde das Dibromid mit Anilin gekocht, so lieferte es ein um etwa 20° niedriger siedendes bromfreies Produkt, Sdp. 158—162° unter 730 mm. Es dürfte hier ein Gemisch der verschiedenen 2,6-Dimethyl-octadiene vorliegen. Wir haben aber die Substanz, eine helle Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch, nicht weiter untersucht.

2,6-Dimethyl-octan (VIII).

10 g des eben beschriebenen Dibromderivates lösten wir in 25 cm³ Eisessig und fügten zu dem unter Rückfluss siedenden Gemisch portionenweise im Verlauf von 10 Stunden 10 g Zinkstaub. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen und mit Soda durchgeschüttelt. Wir erhielten eine leicht bewegliche, helle Flüssigkeit vom Sdp. 90—93° unter 76 mm Druck, halogenfrei, von angenehmem, würzigem, kampherartigem Geruch. Ausbeute: 4,2 g. Unter Atmosphärendruck kocht der Körper von 159—160°. Das entspricht dem in der Literatur¹⁾ angegebenen Siedepunkt für 2,6-Dimethyl-octan, der für 760 mm 158—159° beträgt.

Partielle Hydrierung des Athinoxyds.

Darstellung des 2,6-Dimethyl-hexan-äthenoxydes.

Nach der Methode von *Straus*²⁾ löste man 20 g des Oxydes in 150 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser und trug in die kochende Lösung innerhalb drei Tagen 50 g Zink-Kupferpaar ein in Portionen von 10 g. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert und mit Äther aufgenommen, das rohe Reduktionsprodukt konnte über Natrium destilliert werden. Es bildete eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Geruch nach Eukalyptus, Siedepunkt unter 12 mm 50°, unter Atmosphärendruck 162°.

¹⁾ *Beilstein*, 4. Auflage I. 168.

²⁾ *A.* **342**, 238 (1905).

Da eine Analyse über die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen nichts aussagen würde, versuchte man das Vorhandensein der Doppelbindung durch Titration mit Brom festzustellen. Indessen wurde beim Behandeln mit einer Chloroform-Bromlösung von bekanntem Gehalt immer etwas zu viel Brom aufgenommen, denn es war schwierig, den richtigen Sättigungspunkt zu finden. Auf alle Fälle war das Vorhandensein einer ungesättigten Bindung dadurch nachgewiesen. Dass das Acetylen-derivat nicht mehr vorlag, beweist die Tatsache, dass der Körper über Natrium destilliert werden konnte. Er gibt eine krystalline Ferrocyan-Verbindung.

3,92 mg Subst.	gaben 11,230 mg CO ₂	und 4,070 mg H ₂ O
4,060 mg Subst.	gaben 11,600 mg CO ₂	und 4,270 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₈ O	Ber. C 77,72	H 11,75%
	Gef. „ 78,13; 77,92	„ 11,61; 11,76%

Kondensation des Dibromides mit Natrium-malonsäure-ester: 2 (gem)-Dimethyl-6-methyl-äthylcyclohexan-1-dicarbonensäure-ester (IX).

5,8 g Natrium, gelöst in 70 cm³ absolutem Alkohol, wurden nach dem Abkühlen mit 18 g Malonsäure-ester und dann mit 30 g Bromid versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluss erfolgte bald Trübung unter Ausscheidung von Natriumbromid. Nach mehrstündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Beim Destillieren unter vermindertem Druck wurden drei Fraktionen erhalten.

1. Von 55—80° (13 mm Druck): diese Fraktion bildete die Hauptmenge und bestand wahrscheinlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff gebildet hatten;
2. von 80—90° (13 mm Druck): grösstenteils unveränderter Malonsäure-ester;
3. von 160—170° (11 mm Druck): diese Substanz, die nur in geringer Menge sich gebildet hatte, wurde nach mehrfachem Fraktionieren als hellgelbes Öl vom Sdp. 167—170° unter 11 mm erhalten.

0,1924 g Subst.	gaben 0,4822 g CO ₂	und 0,1694 g H ₂ O
C ₁₇ H ₃₀ O ₄	Ber. C 68,41	H 10,14%
	Gef. „ 68,35	„ 9,85%

Aus diesem Dicarbonensäure-ester konnte durch Verseifen mit alkoholischem Kali eine Säure in Form eines dicken Öls gewonnen werden, welches bis jetzt nicht fest geworden ist. Es wurde ein Silbersalz dargestellt, das übrigens nicht leicht rein zu erhalten war. Zwei Analysen ergaben einen Silbergehalt von 43,38% und 43,48%. Das Salz der Dicarbonensäure würde 47,3%, das der Monocarbonsäure 35,3% enthalten. Es könnte hier also wohl ein Gemisch von Mono- und Dicarbonensäure vorliegen; Mangel an Substanz verhinderte eine genaue Untersuchung.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Pflanzenfarbstoffe XVI¹⁾. Über Carotin I

von P. Karrer und A. Helfenstein.

(30. X. 29.)

Carotin $C_{40}H_{56}$ enthält, wie *L. Zechmeister*²⁾ durch Hydrierung in seiner wichtigen Arbeit gezeigt hatte, 11 Doppelbindungen; somit müssen in seiner Molekel zwei Kohlenstoffringe vorhanden sein. Andere Beobachtungen, die einen genaueren Schluss auf seine Konstitution zulassen, liegen zur Zeit kaum vor. Da dem Carotin als Prototyp der Carotinoide und wegen seiner A-Vitaminwirkung³⁾ von allen Carotinoiden wohl das grösste Interesse zukommt, haben wir versucht, durch Abbau Einblick in seine Konstitution zu erhalten.

Die Methode, die wir benützen, ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Diese ist zwar schon vor 20 Jahren von *Escher* im *Willstätter*'schen Laboratorium auf den Farbstoff angewandt worden, jedoch mit negativem Resultat. *H. H. Escher* schreibt darüber⁴⁾:

„Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat auf fein verteiltes Carotin auch bei tagelangem Schütteln nicht. Obwohl Carotin eine ziemliche Menge Permanganat entfärbt, konnte ich bei Versuchen, eine Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton anzuwenden, da dieses Lösungsmittel allzu bald selbst angegriffen wurde, kein Oxydationsprodukt isolieren.

Bei Wasserbadtemperatur unter heftigem Rühren vermag der Kohlenwasserstoff jedoch ein beträchtliches Quantum wässriger Lösung zu entfärben. Die Reaktion blieb bei ca. 30 Mol. Sauerstoff stehen; mit siedendem Kaliumpermanganat trat unter starkem Schäumen ein Stillstand erst bei ca. 42 Mol. Sauerstoff ein. . . . Aus den von Braunstein abfiltrierten Lösungen konnte jedoch sowohl durch alkalische und saure Wasserdampfdestillation, als auch durch Ausäthern, ebenso Eindampfen der Lösung zur Trockene nur etwas Oxalsäure erhalten werden.“

Nach unseren Beobachtungen bildet sich beim Schütteln einer Carotinlösung in Benzol mit wässriger Permanganatflüssigkeit bei Zimmertemperatur, weniger reichlich in der Hitze, ein Stoff, der in konzentriertem Zustand intensiv nach Zedernholz, in verdünntem nach Veilchen riecht, und in seinem Geruch völlig mit Jonon übereinstimmt⁵⁾, so dass wir überzeugt sind, dass in ihm Jonon vorliegt. Seine Isolierung in reiner Form konnten wir mit der kleinen Carotinmenge, die uns für

¹⁾ XV. Mitteil. Helv. **12**, 985 (1929).

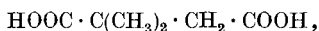
²⁾ *L. Zechmeister*, *L. v. Cholnoky* und *V. Vrabély*, B. **61**, 566, 1534 (1928).

³⁾ *B. v. Euler*, *H. v. Euler* und *Hellström*, Bioch. Z. **203**, 370 (1928); *B. von Euler*, *Hans v. Euler* und *P. Karrer*, Helv. **12**, 278 (1929); *H. v. Euler*, *P. Karrer* und *M. Rydbom*, B. **62**, 2445 (1929).

⁴⁾ *H. H. Escher*, Diss. Zürich 1909, S. 79.

⁵⁾ Die ganzen Arbeitsräume waren von dem intensiven Jonongeruch erfüllt.

die Oxydation zur Verfügung stand (2 g) noch nicht ausführen, doch stellten wir bereits fest, dass die Verbindung Ketonreaktion zeigt (sie wird von wässriger Phenylhydrazin-sulfosäurelösung gebunden), was ebenfalls für Jonon spricht. Schliesslich liefert Carotin bei der Weiteroxydation mit Permanganat in der Wärme dieselben Oxydationsprodukte wie Jonon¹⁾, nämlich α, α -Dimethyl-bernsteinsäure



die wir rein isolierten (0,1 g) und mit einem synthetischen Präparat identifizierten (durch Mischschmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der charakteristischen Anilidsäuren²⁾ (189°), sowie kleine Mengen 1,1-Dimethyl-glutarsäure.

Dass Carotin bei der Autoxydation nach „Veilchen“ oder „Krokus“ riecht, ist schon vielen früheren Untersuchern aufgefallen, doch hat die Erscheinung noch keine Deutung gefunden.

Neben α, α -Dimethyl-bernsteinsäure liefert Carotin bei der Oxydation mit Permanganat noch weitere Säuren, über deren Natur wir in Kürze zu berichten hoffen, ferner mindestens 4 Mol. Essigsäure³⁾, und Oxalsäure.

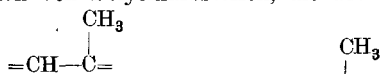
Eine Carotinformel muss folgenden Tatsachen Rechnung tragen:

- a) Carotin enthält 2 Kohlenstoffringe;
- b) In der Carotinemolekel sind 11 Doppelbindungen vorhanden, davon müssen ca. 10 konjugiert sein;
- c) Der Kohlenwasserstoff ist optisch inaktiv; er gibt bei der Ozonisierung kein Aceton;
- d) Die Oxydation liefert neben Oxalsäure mindestens 4 Mol. Essigsäure, α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, 1,1-Dimethyl-glutarsäure, und höchst wahrscheinlich Jonon.

¹⁾ Vergl. die Oxydation der Jonone, *F. Tiemann*, B. **31**, 857, 863 (1898).

²⁾ *K. Auwers*, A. **292**, 186 (1896).

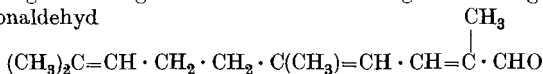
³⁾ Bei der alkalischen Oxydation von Polyenfarbstoffen, die aus Isoprenresten bestehen, liefert nur die Gruppierung



glatt Essigsäure; stärker gesättigte Atomgruppierungen wie $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=$ werden nicht oder nicht vollständig zu Essigsäure abgebaut. So erhält man (nach Versuchen von *H. Wehrli*) aus Citral



nur ca. 0,5 Mol. Essigsäure (in Übereinstimmung mit *E. v. Cochenhausen* und *J. Hepter*, J. pr. [2] **58**, 451 (1898), Z. analyt. Ch. **51**, 409 (1912), die fanden, dass Aceton durch alkalische Permanganatlösung nur zum Teil in Essigsäure übergeführt wird); aus Citryliden-propionaldehyd



bilden sich beim alkalischen Permanganatabbau nur 1,3 Mol. Essigsäure, aus Limonen gar keine. Zu beachten ist ferner, dass selbst Crocetin in den Oxydationsversuchen von *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *L. Karlovitz*, Helv. **12**, 64 (1929), weniger als 3 Mol. Essigsäure ergab.

Die Kolloidchemie der Stärke weist ausserdem manche andere Probleme auf, für die eine befriedigende Deutung zur Zeit noch fehlt, und auf die man teilweise gerade in neuester Zeit wieder aufmerksam wurde.

So beschrieben z. B. *Friese* und *Smith*¹⁾ kürzlich die Herstellung eines Stärke-triacetats, das in organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, während *P. Brigl* und *R. Schinle*²⁾ mit derselben und einer davon wenig verschiedenen Darstellungsmethode ein Stärke-acetat erhielten, das sich in Chloroform und Eisessig gut auflöste. Ähnlich widersprechende Beobachtungen liegen bezüglich der Löslichkeit des Glykogen-acetates³⁾ und des Cellulose-trimethyläthers⁴⁾ vor.

Der eine von uns (*P. Karrer*) hat im Verlauf seiner Untersuchungen über diverse Kohlenhydrate im Laufe der letzten Jahre wiederholt darauf hingewiesen, dass der physikalische Zustand, in dem diese polymeren Kohlenhydrate zur Bearbeitung gelangen, auf ihr physikalisch-chemisches und chemisches Verhalten von grösstem Einfluss ist. Dieser Tatsache wird immer noch zu wenig Rechnung getragen. *P. Karrer*, *B. Joos* und *M. Staub*⁵⁾ haben z. B. darauf aufmerksam gemacht, dass Lichenin, das man aus wasserfeuchtem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen lässt, viel schwieriger fermentiert wird, und sich mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid auch bei stundenlangem Erhitzen nicht acetylieren und nicht in Lösung bringen lässt, während Lichenin, das durch längeres Einlegen in Alkohol und hernach in Äther unter Erhaltung des porösen Zustandes vom Wasser befreit worden war, in drei Sekunden völlig durchacetyliert werden kann; die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt darin, dass die erstgenannten Licheninpräparate durch das Verkleben der kleinsten Partikelchen eine so geringe innere Oberfläche bekommen haben, dass ein Durchreagieren in nützlicher Zeit nicht möglich ist.

Die Erhaltung einer porösen und lockeren Struktur ist auch für das schnelle Durchreagieren anderer Polysaccharide von grosser Bedeutung und die für das Lichenin l. c. angegebene Vorbehandlung ist für andere Kohlenhydrate, wie wir bereits 1923 ausführten, mit demselben Erfolg anwendbar. Als weiteres Beispiel beschrieben wir⁶⁾ die analoge Vorbehandlung der Cellulose; die Beobachtung der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*⁷⁾, dass die Acetylierung feuchter Cellulose besonders leicht gelingt, liegt in der gleichen Richtung, indem hierdurch im Innern der

1) B. 61, 1975 (1928).

2) B. 62, 99 (1929).

3) *Pringsheim* und *Will*, B. 61, 2012 (1928), *Hess* und *Stahn*, A. 455, 119 (1927).

4) *K. Freudenberg* und *Braun*, A. 460, 288 (1928); *Urban*, C. 1926, II. 45; *K. Hess*, *Carl Trogus* und *Herrmann Friese*, A. 466, 80 (1929).

5) *Helv.* 6, 80 (1923); vergl. auch *Bioch. Z.* 136, 537 (1923).

6) *P. Karrer*, *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig 1925, S. 176.

7) *D. R. P.* 184 145 (1904).

Faser zwischen dem imbibierten Wasser und dem Essigsäure-anhydrid fast momentane Reaktion eintritt, die dem Acetylierungsmittel den Zutritt zu den innersten Micellen öffnet.

Dieselbe Vorbehandlungsmethode hat *E. Peiser*¹⁾ kürzlich auf die Stärke übertragen und dabei ebenfalls leichtere Acetylierbarkeit beobachtet.

Welch starken Einfluss die lockere Micellarstruktur auf die Reaktionsfähigkeit von Polysacchariden ausübt, geht ferner aus dem Verhalten von Cellulose und Chitin gegen die Schneckenfermente vor und nach der Umfällung der Kohlenhydrate hervor²⁾. — Auch die Kolloidlöslichkeit solcher Stoffe wird von der Form, in der sie vorliegen, ausserordentlich verändert, worauf wir auch schon vor Jahren aufmerksam gemacht haben³⁾. Wenn daher heute vielfach Diskussionen gepflogen werden, ob z. B. gewisse Derivate der Cellulose löslich sind⁴⁾ und bis zu welchem Grade, so sollte dabei auch in Betracht gezogen werden, in welchem physikalischen Zustand diese Substanzen vorliegen.

Unsere vorliegende Abhandlung beschäftigt sich erneut mit den Stärkefraktionen. Wir versuchten durch eine möglichst schonende Methode den kleisternden vom nicht kleisternden Stärkeanteil zu trennen und die beiden Fraktionen zu charakterisieren. Das Trennungsprinzip, das wir anwandten, ist folgendes:

Durch fünf Minuten langes Erhitzen von 10 g reiner Kartoffel- oder Tapioka-Stärke mit 1 Liter Wasser auf Siedetemperatur wurde ein 1-proz. Stärkekleister erzeugt, und dieser nach dem Erkalten zentrifugiert. Nach längerem Zentrifugieren (2—3 Stunden) hatte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt: eine obere, die vollkommen klar und dünnflüssig war, und eine untere, kleisterförmige, nicht durchsichtige. Die obere (*A*) wurde abgehebert, die untere (*C*) erneut mit destilliertem Wasser kurz aufgekocht und wieder zentrifugiert, wobei sie sich wieder in gleicher Art entmischte. Diesen Vorgang wiederholten wir vier bis sechs Mal, d. h. bis die nach dem Zentrifugieren erhaltene obere Schicht praktisch keine Stärke mehr enthielt. Wir hatten damit drei Anteile gewonnen: die erste obere Schicht (*A*), die durch „Auswaschen“ der Schicht *C* gewonnenen und vereinigten „Waschwasser“ (*B*) und die untere, nicht durchsichtige hochviskose Schicht *C*. Diese dienten zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen.

Der Entmischungsvorgang vollzog sich bei Kartoffel- und Tapiokastärke in prinzipiell gleicher Weise.

Zwecks Gewinnung der Stärke-Trockenpräparate aus den Schichten *A*, *B* und *C* konzentrierten wir diese im Vakuum und fällten das Kohlen-

¹⁾ Z. physiol. Ch. **161**, 210 (1926); **167**, 88 (1927).

²⁾ Helv. **3**, 245, 797 (1925); **9**, 893 (1926) **10**, 430 (1927); **11**, 229, 231 (1928); **12**, 616 (1929).

³⁾ Helv. **6**, 801 (1923).

⁴⁾ Vergl. A. **460**, 288 (1928); A. **466**, 80 (1928).

hydrat hierauf durch Zusatz von viel Alkohol aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde es abgenutscht, hierauf über Nacht in absoluten Alkohol eingelegt, wieder abfiltriert, mit Äther gewaschen und zur Extraktion der letzten Alkoholmengen längere Zeit in absolutem Äther aufbewahrt. Man erhält so nach dem Trocknen lockere, hochdisperse, reinweisse Präparate.

Ausbeute: A 2,25 g, B 3,36 g; C 1,25 g.

I. Viskositäten der Stärkefraktionen.

Die Viskosität von Lösungen, deren (echt oder kolloidal) gelöste Substanz nicht strukturiert ist, folgt dem *Poiseuille*'schen Gesetz, welches besagt, dass die relative Viskosität (Viskosität des zu untersuchenden Körpers geteilt durch Viskosität von reinem Wasser) vom Druck unabhängig ist. Sind aber die Kolloidteilchen in der Lösung strukturiert, so folgt die Viskosität der Flüssigkeit dieser Regel nicht, vielmehr sinkt sie mit steigendem Druck in einem jedenfalls nicht linearen Verhältnis, was davon herrührt, dass die durch die strukturierten Partikel hervorgerufenen besonderen Reibungswiderstände erst bei sehr grossen Drucken überwunden werden. Die Befolgung oder Nichtbefolgung des *Poiseuille*'schen Gesetzes bei der Viskositätsbestimmung einer Kolloidlösung zeigt daher an, ob die Kolloidteilchen strukturiert sind oder nicht. *E. Rothlin*¹⁾ hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass z. B. Eiweiss- und Stärkelösung dem genannten Gesetz nicht gehorchen und also demnach strukturierte, bezw. membranisierte Partikelchen enthalten.

Für unsere Versuche diente uns das Viskosimeter von *W. R. Hess*²⁾, welches erlaubt, Viskositäten bei verschiedenen Drucken zu messen.

In Übereinstimmung mit *Rothlin*¹⁾ stellten wir zunächst fest, dass frisch bereitete, 1-proz. Lösungen von Kartoffelstärke die relative Viskosität mit dem Druck stark ändern; diese zeigt somit einen „Gang“. Das *Poiseuille*'sche Gesetz wird nicht befolgt. Ebenso verhalten sich frisch bereitete 1-proz. Tapiokastärke-Lösungen.

Viskositäten von Kartoffel- und Tapiokastärke.

Kartoffelstärke 1-proz. frische Lösung			Tapiokastärke 1-proz. frische Lösung		
Druck in mm Hg	Divisor	Relat. Viskosität	Druck in mm Hg	Divisor	Relat. Viskosität
82	½	3,1	130	1	3,20
78		3,25	70		3,40
48		3,65	60		3,55
40		4,10	100		3,35
			78		3,45

¹⁾ Bioch. Z. **98**, 34 (1919).

²⁾ *W. K. Hess*, Arch. Anat. Physiol. **1912**, 198; *E. Rothlin*, Bioch. Z. **98**, 34 (1919).

Sehr interessant ist das Verhalten der drei Stärkefraktionen *A*, *B* und *C*, deren Gewinnung aus Kartoffel- und Tapiokastärke oben geschildert wurde.

Die Lösungen der Fraktion *A*, die durchsichtig sind, und auch eine relativ kleine Viskosität besitzen, zeigen bei der Viskositätsbestimmung unter wechselnden Drucken keinen „Gang“, ordnen sich also dem *Poiseuille*'schen Gesetz unter; ähnlich verhält sich die aus den vereinigten Waschflüssigkeiten stammende Fraktion *B*. Dagegen liefert *C* (die beim Zentrifugieren am Boden des Gefässes sich sammelnde Fraktion) Kolloidlösungen, deren relative Viskosität mit steigendem Druck stark fällt. Diese Fraktion *C* enthält demnach die „strukturierten“ Stärkeanteile, die in Fraktion *A* (und *B*) fehlen.

Relat. Viskositäten 1-proz. Lösungen der Fraktionen *A*, *B*, *C* (Kartoffelstärke).

<i>A</i>			<i>B</i>			<i>C</i>		
Druck in mm Hg	Divi- sor	Relat. Viskos.	Druck in mm Hg	Divi- sor	Relat. Viskos.	Druck in mm Hg	Divi- sor	Relat. Viskos.
134	2	2,48	138	2	2,50	140	2	3,75
102		2,49	100		2,40	98		3,89
72		2,45	76		2,58	76		3,87
47		2,47	43		2,54	52		4,05
35		2,42	28		2,42	30		4,15
20		2,44	18		2,63	14		4,30
136		2,45	134		2,48	142		3,63 ¹⁾
43		2,43	42		2,48	96		3,80
						72		3,84

Die Viskositäten der Lösung *C* sind ca. 1,5 mal so gross wie die von *A* und *B*.

Die Fraktionen *A*, *B* und *C* von Tapiokastärke zeigen bei der Viskositätsbestimmung ihrer Lösungen unter wechselndem Druck ganz ähnliche Erscheinungen wie die Kartoffelstärkefraktionen. *C* besitzt die typische Druckabhängigkeit der Viskosität, während Fraktion *A* dem *Poiseuille*'schen Gesetz folgt und Fraktion *B* (aus den „Waschwässern“) nur eine sehr schwache Abweichung hiervon besitzt. Die relative Viskosität ist bei gleicher Konzentration für *A* am kleinsten, bei *C* liegt sie ca. 1,8 mal so hoch.

¹⁾ Dieser und sehr viele andere ähnliche Versuche zeigten deutlich, dass die Viskosität des Kleisters, wenn er den typischen „Gang“ zeigt, allein durch das Hin- und Herschieben in der Kapillare etwas herabgesetzt wird.

In den letzten Jahren ist mehrfach, z. B. von *H. Staudinger* [A. 474, 269 (1929)] die Ansicht ausgesprochen worden, dass Molekelgrösse und Viskosität der Lösungen direkt parallel gehen. Wäre diese Auffassung richtig, so müsste die Stärke aus sehr verschiedenartigen Molekeln, relativ kleinen und sehr grossen bestehen, also ein völlig un-einheitlicher Stoff sein. In Wirklichkeit ist für die Viskosität weniger die Grösse der chemischen Molekel als vielmehr diejenige des Kolloidteilchens massgebend.

Relat. Viskositäten 1-proz. Lösungen der Frakt. *A*, *B*, *C* (Tapiokastärke).

<i>A</i>		<i>B</i>		<i>C</i>	
Druck in mm Hg	Relat. Viskosität	Druck in mm Hg	Relat. Viskosität	Druck in mm Hg	Relat. Viskosität
192	1,35	190	1,51	160	2,45
170	1,35	150	1,57	140	2,50
140	1,35	125	1,58	100	2,55
111	1,35	105	1,60	85	2,70
90	1,40	84	1,62	76	2,65
60	1,35	70	1,62	58	2,85
38	1,30	48	1,62	40	2,80
22	1,30	25	1,65	32	3,00
		175	1,55	20	3,10
				198	2,40

Die nachfolgende Tabelle relativer Viskositäten aus drei Kartoffelstärkefraktionen *A*, *B* und *C*, die aus einer anderen Darstellung stammen, soll zeigen, dass nicht die Differenzen in der absoluten Grösse der Viskositäten solcher Lösungen daran schuld sind, wenn die eine dem *Poiseuille*'schen Gesetz folgt, die andere nicht; wenigstens spielen Differenzen von der Grössenordnung, wie sie in unseren Versuchen auftreten, in dieser Beziehung keine entscheidende Rolle, wenn auch natürlich vorauszusehen ist, dass extrem hoch viskose kolloide Lösungen infolge der verstärkten Reibungswiderstände in jedem Fall eine Druckabhängigkeit der Viskosität haben werden. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, dass die relativen Viskositäten der Lösung *A* druckunabhängig, die von Fraktion *C* stark druckabhängig sind, trotzdem ihre Viskositäten etwa gleich hoch liegen:

Viskositäten von Kartoffelstärkefraktionen.

<i>A</i>			<i>B</i>			<i>C</i>		
Druck in mm Hg	Divisor	Relat. Viskosität	Druck in mm Hg	Divisor	Relat. Viskosität	Druck in mm Hg	Divisor	Relat. Viskosität
120	1	3,00	192	1	2,70	140	1	2,90
104		3,00	110		2,80	110		3,00
70		2,85	92		2,60	88		3,15
56		2,80	73		2,75	74		3,55
43		2,80	60		2,60	52		3,45
28		2,85	47		2,60	38		3,8
16		2,75	31		2,50	20		4,2
130		2,65	18		2,50	127		2,55
36		2,75	100		2,55	42		3,5
			25		2,65	18		4,3

II. Phosphorgehalt der Stärkefraktionen.

Der Phosphorgehalt der Stärkefraktionen (*A*, *B*, *C*) wurde jeweilen mit der Mikro-phosphorbestimmungsmethode nach *Pregl* ermittelt. An Präparaten verschiedener Herstellung wurde gefunden:

a) Phosphorgehalt von Kartoffelstärkefraktionen ¹⁾		
<i>A</i> 0,077%	<i>B</i> 0,081%	<i>C</i> 0,085%
<i>A</i> 0,027%	<i>B</i> 0,075%	<i>C</i> 0,081%
b) Phosphorgehalt von Tapiokastärkefraktionen		
<i>A</i> 0,0095%	<i>B</i> 0,0043%	<i>C</i> 0,0087%

Aus diesen Analysen ergibt sich die unerwartete Erscheinung, dass die *A*-Fraktionen, trotzdem sie nicht kleistern, beträchtliche Mengen Phosphor enthalten, bei Kartoffelstärke etwas weniger, bei Tapiokastärke eher etwas mehr als die *B*- und *C*-Fraktionen, von denen letztere sehr starkes Kleisterungsvermögen besitzen. Eine Parallelität des Kleisterungsvermögens und der Viskosität einerseits, des Phosphorgehalts andererseits besteht nicht.

Wir dachten nun an die Möglichkeit, dass vielleicht andere Stoffe, die in der Stärke enthalten sind, diese Viskositätsunterschiede der einzelnen Fraktionen bedingen könnten, z. B. Kieselsäure oder Eiweissverbindungen, die das Stärkemehl begleiten und sich bei der Trennung durch Zentrifugieren in der einen oder anderen Fraktion anreichern könnten.

Der qualitative Kieselsäurenachweis nach *Oberhauser* und *Schormüller*²⁾, der schon ganz minimale Kieselsäuremengen anzeigt, gab jedoch bei allen Stärkefraktionen negative Resultate.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von *Koch* und *Mc. Meeken*³⁾ führte für natives Kartoffelmehl zu ca. 0,02% N, für die *A*-Fraktion aus Kartoffelmehl zu ca. 0,03, für die *C*-Fraktion zu 0,02% N.

Es scheint somit, dass ebensowenig, wie der Phosphorgehalt, der Kieselsäure- oder Eiweissgehalt für das verschiedenartige physikalische Verhalten der Stärkefraktionen verantwortlich gemacht werden können. Vielmehr dürften für diese Unterschiede rein morphologische Gründe die Ursache sein.

In einer Arbeit von *Hess* und *Smith*⁴⁾ wird anlässlich der Stärkeacetylierung auf die Möglichkeit verwiesen, dass das Stärkekorn aus Lamellen aufgebaut ist, die durch dünnste Fremdhautschichten von einander getrennt sein könnten.

Möglicherweise werden durch das Zentrifugieren des Stärkekleisters dünnste Stärkehäutchen hauptsächlich in der untersten Fraktion *C*

¹⁾ Als Phosphorgehalt des (wasserfreien) Kartoffelmehles, das zur Darstellung der Fraktionen diente, fanden wir: 0,085%.

²⁾ Z. anorg. Ch. **178**, 381 (1929).

³⁾ Am. Soc. **1924**, 2066.

⁴⁾ B. **62**, 1619 (1929).

angereichert, wodurch diese Schicht die höhere Viskosität und charakteristische Abhängigkeit der Viskosität vom Druck bekommt. Wir werden weiterhin sehen, dass bei der Acetylierung der Stärkefraktionen nur die *C*-Fraktionen gallertbildende Acetate geben, die *A*- und *B*-Fraktionen nicht.

III. Jodreaktion der Stärkefraktionen.

Die *A*- und *B*-Fraktionen nehmen, in Wasser gelöst, bei Zusatz von sehr wenig und nach Zusatz von etwas mehr Jod rein blaue Farbe an.

Kolloide (trübe) Lösungen der *C*-Fraktion färben sich nach Zusatz von sehr wenig Jod ebenfalls blau, mit etwas mehr Jod violett.

IV. Acetylierung der Stärkefraktionen.

Um zu sehen, wie weit die Verschiedenheiten der durch Auszentrifugieren von Stärkelösung erhaltenen Fraktionen auch bei einem chemischen Eingriff erhalten bleiben, wurde eine Acetylierung der Produkte vorgenommen. Wir haben mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei Wasserbadtemperatur acetyliert, weil diese Methode als die mildeste erschien und andererseits ziemlich glatt vor sich ging. Die einzelnen Stärkefraktionen wurden vor der Acetylierung über Calciumchlorid im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Mengen von trockenem Pyridin und Essigsäure-anhydrid waren bei der Acetylierung so bemessen, dass die Lösung nach beendeter Reaktion noch alkalisch reagierte. Ein Vorversuch hatte ergeben, dass bei Zimmertemperatur selbst 20-stündiges Schütteln der Reaktionsmasse auf der Maschine zu keiner durchgreifenden Acetylierung führte.

Wir erwärmten also je 1 g der Stärkefraktionen *A*, *B* und *C* mit 16 cm³ Pyridin und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad. Schon nach einigen Stunden zeigte sich folgendes Bild: das Acetylierungsgemisch mit Fraktion *A* bildete eine dünnflüssige Lösung, das von *B* war viskoser und die Flüssigkeit mit Fraktion *C* so gallertartig wie Früchtegelee. Trotz tagelangem Erwärmen und Umschütteln und weiterem Zusatz von Pyridin konnte die Stärke nicht restlos in Lösung gebracht werden; ein kleiner Teil blieb in Form weisser Flocken zurück und wurde beim Eingiessen der Lösungen in Eiswasser so gut wie möglich zurückgehalten (Filtration der Lösungen erwies sich nicht ausführbar, indem sich alle Filter in kurzer Zeit verstopften).

Nach dem Ausfällen der gebildeten Acetate durch Eingiessen der Lösungen in Wasser wurden die Niederschläge gut mit Wasser ausgewaschen und hernach erst in Alkohol, nachher in Äther eingelegt, wobei man diese Flüssigkeiten zweckmässig mehrmals wechselte. Wir erhielten sie so in lockerer Form und bewahrten sie im Exsikkator über Calciumchlorid auf.

Alle drei Acetate lösen sich in organischen Lösungsmitteln nicht vollständig; immerhin bestehen grosse Löslichkeitsunterschiede. Am leichtesten wird das Acetat aus Stärkefraktion *A* vom Lösungsmittel aufgenommen, etwas weniger gut Acetat *B*, und vom Stärke-acetat *C* lassen sich nur Spuren in Lösung bringen.

Wir sehen also daraus, dass die starken Löslichkeitsunterschiede, die zwischen den Stärkefraktionen *A*, *B* und *C* bestehen, auch bei den aus ihnen erzeugten Acetaten wieder gefunden werden. Es scheint uns, wie wir schon bemerkten, sehr wahrscheinlich, dass die verschiedenartige morphologische Beschaffenheit und Micellarstruktur der Fraktionen die wesentlichste Ursache dieser Differenzen darstellt.

Die Tapiokastärkefraktionen *A* und *C* verhalten sich bei der Acetylierung prinzipiell gleich wie die entsprechenden Fraktionen aus Stärke. Auch hier ist das Acetat *C* bedeutend schwerer löslich als *A* und beim Acetylierungsvorgang gelatiniert nur die Flüssigkeit, welche Fraktion *C* enthält.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Elektrolyse von Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure und der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure

von Fr. Fichter und Hans Spiegelberg¹⁾.

(31. X. 29.)

1. Einleitung.

Die Kolbe'sche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese und die ihr verwandte Estersynthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker* sowie die Alkoholbildung von *H. Hofer* und *M. Moest* sind bisher in wässriger Lösung nur mit den Salzen aliphatischer Säuren durchführbar; aromatische Säuren eignen sich nicht, einerseits weil sie unmittelbar nach Stromschluss sich an der Anode als unlöslicher und nicht leitender Überzug abscheiden, andererseits weil die ihnen zu Grunde liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffreste zu leicht der Oxydation (durch Hydroxylierung oder durch Kernverknüpfung) unterliegen. Bei einzelnen Säuren mit hydrierten Ringsystemen dagegen sind Elektrosynthesen gelungen: *M. J. Demjanow* und *M. Dojarenko*²⁾ erhielten aus cyclobutan-carbonsaurem Kalium Cyclobutanol, *Demjanow* aus cyclohexan-carbonsaurem Kalium Cyclohexanol³⁾, und *J. Walker* und *J. Henderson*⁴⁾ haben Elektro-

¹⁾ Kurzer Auszug aus der handschriftl. Diss. *Hans Spiegelberg*, Basel 1929; vgl. auch vorläufige Mitteilung, Z. El. Ch. **35**, 710 (1929).

²⁾ B. **40**, 2596 (1907).

³⁾ Vgl. *A. Moser*, Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie, S. 48.

⁴⁾ Soc. **63**, 495 (1893); **67**, 337 (1895); **69**, 748 (1896).

synthesen mit Salzen von Estersäuren der Camphersäurereihe durchgeführt.

Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Cyclopropan-carbonsäure, also eines möglichst einfachen Vertreters der hydrocyclischen Säuren, erhielten *Fr. Fichter* und *Hans Reeb*¹⁾ vor einigen Jahren an Stelle des erwarteten Cyclopropanols I den isomeren Allylalkohol II in Form des Allylesters der Cyclopropan-carbonsäure;



offenbar ist der Ring des unbeständigen Cyclopropanols aufgespalten worden. Diese Reaktion verläuft indes nicht glatt, es entstehen hoch siedende uneinheitliche Esterfraktionen von ähnlicher Zusammensetzung neben dem richtig siedenden Ester.

Unter allen Säuren des Cyclopropan gilt die *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure als eine der beständigsten²⁾. Wir stellten darum neue elektrochemische Versuche mit dieser Säure an, in der Hoffnung, nun Cyclopropanderivate an der Anode fassen zu können.

2. Darstellung der *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure.

Zur Darstellung grösserer Mengen von *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure eignet sich am besten das klassische Verfahren von *M. Conrad* und *M. Guthzeit*³⁾, durch Einwirkung von α, β -Dibrom-propionsäure-ester auf Dinatrium-malonester. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des α, β -Dibrom-propionsäure-esters dient Allylalkohol III, der nach *L. J. Goldworthy* und *W. H. Perkin jr.*⁴⁾ in Dibrom-propylalkohol IV übergeführt wird. Die Oxydation des gebromten Alkohols zur α, β -Dibrom-propionsäure V erfordert Vorsicht, um die Bildung von Nebenprodukten wie Oxalsäure und Tribromhydrin möglichst einzuschränken. Aus der α, β -Dibrom-propionsäure wird durch Kochen mit absolutem Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure der Äthylester VI dargestellt, der dann in Portionen von 75 bis 100 g mit Dinatrium-malonester zu Cyclopropan-1,1,2-tricarbonensäure-ester VII umgesetzt wurde, mit etwas besserer Ausbeute als bei den kleinen Ansätzen von *Guthzeit* und *Conrad*. Zur Verseifung wurden jedesmal 20 g Tricarbonsäure-ester mit 50-proz. wässriger Kalilauge in einem geräumigen Kolben am Rückfluss erhitzt, wobei die Reaktion rasch, gelegentlich sogar stürmisch verläuft. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Tricarbonsäure VIII wurde dann im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen

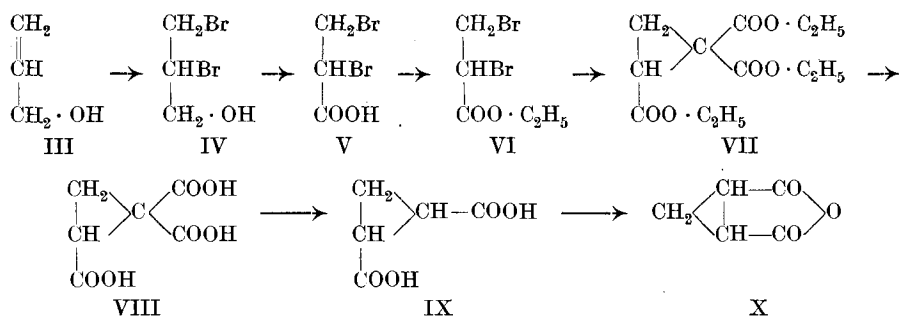
¹⁾ *Helv.* **6**, 450 (1923).

²⁾ *A. Koetz*, *J. pr. Ch.* [2] **75**, 433 ff. (1907); *E. Buchner*, *A.* **289**, 212 (1895). Das Transisomere ist noch beständiger, fiel aber für uns ausser Betracht, weil wir für die Untersuchung der Zersetzung des Peroxyds auf eine Säure angewiesen waren, die die Fähigkeit der Anhydridbildung besitzt.

³⁾ *B.* **17**, 1185 (1887).

⁴⁾ *Soz.* **105**, 2665 (1914).

im Exsikkator der trockenen Destillation im Vakuum unterworfen. Das dabei entstehende Gemisch von Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure IX und ihrem Anhydrid samt den die Krystallisation verhindernden Nebenprodukten wurde zunächst mit Acetylchlorid behandelt und das erhaltene cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-anhydrid X im Vakuum sauber ausfraktioniert (Sdp. $12\text{ mm } 120^\circ$) und von höher siedenden Beimengungen getrennt. Aus dem reinen Anhydrid (Smp. 57°) gewinnt man schliesslich durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 140° im Schüttelofen die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure; die etwas bräunliche Lösung wird mit wenig Tierkohle entfärbt und im Exsikkator verdunstet, wobei die Säure in dicken Krystallen vom Smp. 137° herauskommt.



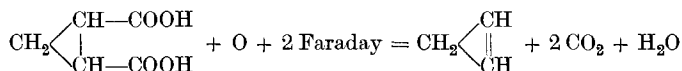
Wenngleich die meisten Stufen dieser Reaktionsfolge glatt verlaufen und gute Ausbeuten liefern, so erfordert doch die Darstellung des Ausgangsmaterials ein grosses Opfer an Zeit und Geduld.

Da das Kaliumsalz der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure sehr zerfliesslich ist, haben wir für unsere Versuche das Natriumsalz vorgezogen, das zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde¹⁾.

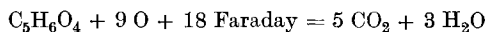
0,3796 g Subst. verloren bei 125° 0,0781 g H_2O und gaben 0,2448 g Na_2SO_4
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 20,56 Na 21,00%
 Gef. „ 20,57 „ 21,15%

3. Elektrolyse des Natriumsalzes der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure.

Eine Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese, analog dem Verhalten der Succinate, müsste nach dem Schema



Cyclopropan liefern und auf 1 Faraday 44 g Kohlendioxyd entwickeln, während die zerstörende Oxydation nach



auf 1 Faraday 12.222 g Kohlendioxyd ergeben sollte.

¹⁾ Ein saures Natriumsalz krystallisiert noch schöner.

Arbeitet man mit Platinanode und mit niederer Stromdichte, so bleibt die Ausbeute an Kohlendioxyd weit unter dem für die Zerstörung berechneten Werte, offenbar weil das Anion nur zu einem kleinen Teil angepackt wird. Steigende Stromdichte und verlängerte Elektrolysendauer lassen die Kohlendioxydausbeute dem für die zerstörende Oxydation berechneten Werte zustreben, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

2 g $C_3H_4O_4Na_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ und 1,2 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure (entsprechend 1 Mol Säure auf 1 Mol Salz) wurden in Wasser zu 8 cm³ gelöst und ohne Diaphragma mit Platinanode und Kupferkathode elektrolysiert.

Stromdichte Amp./cm ²	Coulomb- meter g Cu	Amp.-Min.	CO ₂ g	g CO ₂ auf 1 Faraday
1	0,7393	37,41	0,1355	5,826
„	0,6180	31,27	0,1215	6,249
„	0,6459	32,68	0,1414	6,956
„	0,8370	42,35	0,2170	8,240
„	0,8860	44,83	0,2439	8,750
7	0,8191	41,45	0,1790	6,946
„	1,1162	56,47	0,3025	8,614
„	0,9034	45,71	0,2939	11,34

Eine Entscheidung über den Verlauf der Reaktion lässt sich indes so nicht treffen, man kann höchstens sagen, dass eine *Kolbe'sche* Synthese nur in geringem Umfang statthat.

Die bei den Elektrolysen aufgefangenen Gase wurden sorgfältig auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen geprüft, indem sie nach völliger Entfernung des Kohlendioxyds in der Explosionspipette verbrannt wurden; das Gasgemisch ist reich an Wasserstoff und Sauerstoff und explodiert ohne weitere Zusätze. In der Tat liess sich dabei stets das Auftreten kleiner Mengen von Kohlendioxyd nachweisen; dasselbe konnte nur von einem Kohlenwasserstoff stammen, denn Kohlenoxyd war nicht vorhanden.

Im Bestreben, den Kohlenwasserstoff (der, auch wenn er ringförmig gebaut war, ungesättigt sein musste) zu fassen, wurde der Anodenraum in eine Tonzelle eingeschlossen und das von dort entweichende, an dem Kohlenwasserstoff etwas reichere Gas durch ein Natronkalkrohr und durch drei Kaliapparate mit Lösungen von Brom in Kaliumbromid geleitet, wobei der im Anodenraum sich einstellende hohe Gasdruck durch einen Druckregler auch im Kathodenraum aufrecht erhalten wurde, um das Herausdrücken des Anolyten zu vermeiden. Portionen von 5 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure und 6,7 g ihres Natriumsalzes, zu 35 cm³ gelöst, wurden so lange elektrolysiert, bis kein Strom mehr durchfloss. Es war dann immer noch etwas Säure im Anodenraum

nachzuweisen, die Lösung gab nun aber deutlich die Reaktion einer Persäure, starke augenblickliche Abscheidung von Jod aus Kaliumjodid. Percarbonat war nicht vorhanden.

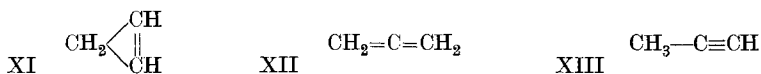
In der Lösung von Brom in Kaliumbromid sammelten sich kleine Öltröpfchen, die mit Äther aufgenommen wurden und, nach dem Waschen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers, sich unter 12 mm Druck aus einem Bad von 110—140° destillieren liessen.

0,1979 g Subst.¹⁾ gaben 0,4149 g AgBr

0,0714 g Subst. gaben 0,1489 g AgBr

$C_3H_4Br_4$ Ber. Br 88,87%
Gef. „ 89,23; 88,75%

Der aus cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure entstehende Kohlenwasserstoff sollte, dem obigen Schema gemäss, Cyclopropen XI sein; doch ist auch eine Aufspaltung des Rings in Betracht zu ziehen, wodurch Propadien (Allen) XII oder Propin (Allylen) XIII entstehen könnten:



Alle drei Kohlenwasserstoffe geben mit Brom Tetrabromide; beim Cyclopropen und beim Propin verläuft die Reaktion deutlich in zwei Stufen, unter vorheriger Bildung eines Dibromids. Das Dibromid aus Cyclopropen nimmt nur langsam weiteres Brom auf. Gegen das Vorliegen eines Dibromids auch nur als Bestandteil eines Gemisches spricht der Bromgehalt, der selbst bei der nicht destillierten Probe den Wert für das Tetrabromid erreichte²⁾.

Folgende Eigenschaften sind etwa charakteristisch für die isomeren Tetrabromide (vgl. die Zusammenstellung, die *N. J. Demjanow* und *Marie Dojarenko*³⁾ gelegentlich ihrer Untersuchung des Cyclopropens geben):

Tabelle 2.

Tetrabromid aus	Formel	Sdp. unter 19 mm	Smp.
Propin	$\text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CHBr}_2$	122—123°	flüss.
Propadien	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	123—125° ⁴⁾	10—11° ⁵⁾
Cyclopropen	$\text{CHBr}_2-\text{CH}_2-\text{CHBr}_2$	154—156°	—

Es war bei der geringen Ausbeute an Tetrabromid nicht möglich, den Siedepunkt genau zu bestimmen; immerhin gibt die angewandte

¹⁾ Subst. nur im Vakuumexsikkator getrocknet, nicht destilliert.

²⁾ Das Dibromid $C_3H_4Br_2$ würde 79,97% Brom verlangen.

³⁾ B. 56, 2207 (1923).

⁴⁾ Sdp. unter 17 mm

⁵⁾ *Lespiau*, Ann. chim. [7] 11, 252 (1897).

Badtemperatur von höchstens 140° eine obere Grenze und spricht deutlich gegen das Vorliegen von Cyclopropan, bezw. 1,1,3,3-Tetrabrompropan.

Zur Unterscheidung von Propin und Propadien ist das Verhalten der Tetrabromide beim Abkühlen wichtig. Unser Tetrabromid erstarrte in Eis-Kochsalz-Mischung zu schönen Krystallnadeln, die bei ca. — 5° wieder schmolzen. *F. Morschoek* und *C. Dorno*¹⁾ geben als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Isomeren C₃H₄ an, dass das Tetrabromid aus Propin flüssig ist, dass aber das Tetrabromid aus Propadien bei — 18° erstarrt und bei 0° wieder schmilzt. Von ihrem 1,1,3,3-Tetrabrompropan aus Cyclopropan sagen *Demjanow* und *Dojarenko*²⁾: „Das bei 154—156° (19 mm) siedende Bromid verwandelt sich in festem Kohlendioxyd in eine glasige feste Masse³⁾, zum Unterschied vom leicht krystallisierenden Tetrabromid des Allens.“

Es ist leider kaum möglich, Propin oder Propadien selbst im Anodengas einwandfrei zu erkennen. Allerdings treten weder mit ammoniakalischer Silberdiamminsalzlösung noch mit ammoniakalischem Kupfer(I)-diamminchlorid die für Propin charakteristischen Niederschläge auf, aber man darf das Ausbleiben der Fällungen nicht zu hoch bewerten, denn die Silbersalzlösung wird durch den ebenfalls vorhandenen Formaldehyd geschwärzt, die Kupfer(I)salzlösung durch den Sauerstoff oxydiert. Der Formaldehyd vereitelt auch den Nachweis von Propin durch Fällung einer alkalischen Kaliummercurijodidlösung⁴⁾. Mit Sublimatlösung erhält man einen weissen Niederschlag, der, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, Aceton liefert, aber das ist eine allen drei isomeren Kohlenwasserstoffen gemeinsame Reaktion.

Mit der Feststellung von Propadien⁵⁾ (Allen) als Produkt der Elektrolyse von cis-cyclopropan-1,2-dicarbon-säuren Salzen wird es nun auch ohne weiteres verständlich, warum die Ausbeute an diesem ungesättigten Kohlenwasserstoff so niedrig bleibt; denn der grösste Teil des Propadiens wird sicherlich an der Anode sofort weiter oxydiert. Das ist beispielsweise für Acetylen längst von *A. Coehn*⁶⁾ festgestellt worden; es wird in alkalischer Lösung quantitativ zu Ameisensäure, in saurer Lösung quantitativ zu Essigsäure oxydiert.

Es erhebt sich nun noch die Frage, ob das Propadien bei unserer Elektrolyse durch Umlagerung aus dem primär gebildeten Cyclopropan entstanden ist. Die von *N. J. Demjanow* und *M. Dojarenko*⁷⁾ ange-

¹⁾ A. **342**, 190 (1905).

²⁾ Loc. cit. S. 2205.

³⁾ Auch *Freundler* stellt vom Tetrabromid aus Cyclopropan ausdrücklich fest „erstarrt nicht“, C. r. **124**, 1157 (1897); Bl. [3] **17**, 611 (1897).

⁴⁾ Bezügl. Formaldehyd und *Nessler's* Reagens vgl. *Hugo Ditz*, J. pr. [2] **78**, 343 (1908).

⁵⁾ In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass *F. Henrich* und *Adolf Herzog*, B. **52**, 2162 (1919), aus Glutaconsäure auch nicht Cyclopropan, sondern Acetylen erhielten.

⁶⁾ Z. El. Ch. **7**, 681 (1901).

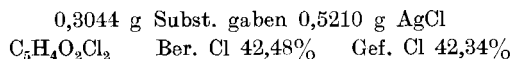
⁷⁾ B. **56**, 2200 ff. (1923).

stellten Beobachtungen über das Verhalten von Cyclopropen bieten leider gar keine Anhaltspunkte. Wohl betonen die Autoren, S. 2202, dass „der Vorrat an Energie im Cyclopropen grösser ist als im isomeren Allylen. Diese Eigentümlichkeit lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Vorhandensein der Doppelbindung im Cyclopropenring eine beträchtliche Spannung hervorruft“. Aber andererseits haben sie, S. 2206, aus Cyclopropen beim Durchleiten durch ein mit Aluminiumoxyd beschicktes, auf 270—290° erwärmtes Glasrohr keine Umlagerung, sondern Polymerisation beobachtet; ob Propadien entstand, haben sie nicht untersucht, sie prüften nur — ohne Erfolg — auf Propin, weil dieses bei ihrer Darstellung von Cyclopropen aus Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}\cdot\text{OH}$ neben Cyclopropen auftrat. Nach unseren weiter unten mitgeteilten Beobachtungen über die Umlagerung von Propadien in Propin würde vermutlich zuerst Propadien entstehen und sich erst sekundär in Propin umlagern.

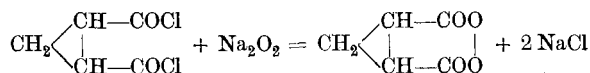
Zugunsten der Annahme einer Umlagerung von Cyclopropen in Propadien ist die bekannte Umlagerung von Cyclopropan in Propylen anzuführen¹⁾, die nach *S. Tanatar*²⁾ bei Gegenwart von Platinschwarz bereits bei Zimmertemperatur beginnt.

4. *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbon säure-peroxyd.

Um zu prüfen, ob, wie im Falle der Bernsteinsäure³⁾, die thermische Zersetzung des Peroxyds dieselben Ergebnisse liefert wie die Elektrolyse der Salze, stellten wir das Peroxyd der *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbon säure her, und bereiteten zu diesem Zwecke zunächst das von *E. Buchner* und *W. Wedemann*⁴⁾ nur vorübergehend erwähnte Dichlorid der *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbon säure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure. Das Chlorid siedet bei 102° unter 12 mm Druck.



Die Einwirkung einer Lösung von Natriumperoxyd⁵⁾ auf das *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbon säure-chlorid führt zur Bildung des Peroxyds nach



und zwar verläuft der Versuch am glattesten, wenn man 1 g Säurechlorid in 4 g Benzol löst und mit einer eiskalten, möglichst konzentrierten Lösung von 1,5 g Natriumperoxyd-oktahydrat tüchtig schüttelt.

¹⁾ Vgl. *Beilstein*, Hdbch. IV. Aufl., Bd. 4, S. 16.

²⁾ *Z. physikal. Ch.* **41**, 735 (1902).

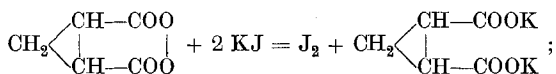
³⁾ *Fr. Fichter* und *Alb. Fritsch*, *Helv.* **6**, 329 (1923).

⁴⁾ *B.* **38**, 1600 (1905).

⁵⁾ Dargestellt nach *de Forcrand*, *C. r.* **129**, 1246 (1899).

Das cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyd fällt augenblicklich als lockere weisse, völlig amorphe Masse aus; es schwimmt auf der Benzol-schicht, wodurch es der verseifenden Wirkung des starken Alkalis entzogen wird. Es gleicht dem Succinyl-peroxyd von *L. Vanino* und *E. Thiele*¹⁾ in seiner amorphen Beschaffenheit und ist vermutlich wie jenes polymerisiert; es ist unlöslich in Äther, Alkohol und Wasser, ebenso in Chloroform und Benzol, dagegen löslich in Aceton und Pyridin. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit veranlasst Adsorption von Wasser und erschwert die Darstellung reiner Präparate. Das Produkt wird auf dem Tonteller getrocknet und bildet dann ein weisses Pulver, das sich beim langsamen Erhitzen im Schmelzröhrchen bei ca. 93° unter Gasentwicklung zersetzt, während es bei raschem Erhitzen bei 85° explodiert, wobei gewöhnlich das Becherglas mit der Heizflüssigkeit zertrümmert wird. Das Peroxyd verpufft auch durch Schlag.

Zur Analyse wird das Peroxyd in wenig Aceton gelöst und mit wässriger Kaliumjodidlösung zusammengebracht. Nach dem Weg-titrieren des frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfat wäre eine neutrale Lösung zu erwarten, nach



sie reagiert aber stets sauer, infolge eines Gehalts an freier cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure, die durch die unaufhaltsame Zersetzung des Peroxyds entsteht und darin adsorbiert bleibt. Wird diese Säure mit Natronlauge titriert und die Mengen von Peroxyd und Säure zusammengezählt, so bleibt immer noch ein Fehlbetrag von meist über 20%, der auf Rechnung von adsorbiertem Wasser zu setzen ist; entfernen kann man das Wasser nicht, denn ein Trocknen des empfindlichen Stoffes bei höherer Temperatur ist unzulässig. Wenn man den Gehalt an Peroxyd auf wasserfreie Substanz umrechnet, so erreicht er gegen 90%. Ein Aschengehalt ist nicht vorhanden.

Tabelle 3.

Subst.	0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ₃	Peroxyd %	0,1-n. NaOH cm ³	Säure %	Wasser %	Peroxyd auf wasser- freie Subst. bezogen, %
0,1662	18,18	70,02	2,00	7,83	22,15	89,94
0,1139	11,36	63,84	2,28	13,02	23,14	83,01
0,1059	12,04	72,78	1,62	9,95	17,27	87,98
0,1567	15,88	64,87	3,02	12,53	22,60	83,80

¹⁾ B. 29, 1724 (1896).

5. Explosionsversuche mit *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyd.

Nach der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Elektrosynthese muss die thermische Zersetzung des *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyds dieselben Produkte liefern wie die Elektrolyse der Salze der Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure. Wir richteten darum unser Augenmerk in erster Linie auf den Nachweis von Cyclopropen oder von Propadien.

Das Peroxyd wurde in Mengen von 1—2 g in einem offenen Glasröhrchen in eine kleine Bronzebombe gebracht, die mit einem bis zum Boden reichenden Rohr (ähnlich wie eine Waschflasche) und zwei Präzisionshähnen versehen war. Die Bombe wurde rasch in ein auf 110° erhitztes Paraffinbad getaucht; das Peroxyd explodierte mit vernehmbarem Knall. Hierauf wurde die Bombe abgekühlt, und die Explosionsgase durch vorsichtiges Öffnen des Feinregulierhahns abgelassen und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. In der Bombe blieb ein verkohlter Rückstand.

In dem Gasmisch fand sich nun überhaupt kein Kohlenwasserstoff mit drei Kohlenstoffatomen, weder ein cyclischer noch ein aliphatischer, sondern ausser Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff, nur Methan, Äthylen und etwas Acetylen, d. h. die beständigsten Gase, die erfahrungsgemäss bei hoher Temperatur aus anderen Kohlenwasserstoffen entstehen. Dies sowie der kohlige Rückstand erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Temperatur bei der brisanten Zersetzung des *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyds zu sehr in die Höhe schiesst, und dass infolgedessen die primären Produkte den weniger charakteristischen Endprodukten des pyrochemischen Zerfalls Platz machen.

Wir geben als Beispiel die Zusammensetzung von 90,6 cm³ eines derartigen analysierten Gasmisches an:

45,2 cm ³ CO ₂
2,4 cm ³ C ₂ H ₂ ¹⁾
3,8 cm ³ C ₂ H ₄ ²⁾
19,6 cm ³ CO
3,5 cm ³ H ₂ ³⁾
6,6 cm ³ CH ₄
9,5 cm ³ N ₂ ⁴⁾

Es erhob sich nun die Frage, ob Propadien, wenn es primär entstanden wäre, bei höherer Temperatur ein derartiges Kohlenwasserstoffgemisch zu liefern imstande ist, und ob man aus der Temperatur der pyrochemischen Zersetzung des Propadiens zurückschliessen kann auf die Temperatur, die im Augenblick der Explosion in der Bombe herrscht.

¹⁾ Rote Kupferverbindung, deutlich verschieden vom gelben Propin-Kupfer.

²⁾ Nachgewiesen mit alkal. K₂[HgJ₄]-lösg., *G. Orlov*, B. **42**, 894 (1909); C₂H₂ und C₂H₄ getrennt nach *P. Lebeau* und *A. Damiens*, C. r. **156**, 557 (1913).

³⁾ Palladiumsolpipette.

⁴⁾ Aus der in der Bombe eingeschlossenen Luft.

S. Lebedew und *R. Mereschnowski*¹⁾ haben im Verlauf einer gross-angelegten Untersuchung über die Polymerisation von Di-äthylen-Kohlenwasserstoffen das Propadien einer Temperatur von 140—150⁰ ausgesetzt und nach mehrtägigem Erhitzen Polymerisation erzielt. Zum Studium des Verhaltens von Propadien bei höheren Temperaturen stellten wir reines Propadien nach den Angaben der eben genannten Autoren (von Allylalkohol ausgehend) dar und leiteten das getrocknete Gas in langsamem Strom durch ein Verbrennungsrohr, das mit Tontellerstückchen beschickt war und in einem elektrischen Röhrenofen erhitzt wurde. Zur Vermeidung von Explosionen wurde die Apparatur zuerst mit Kohlendioxyd gefüllt. Hinter der Röhre passierten die Gase eine leere Waschflasche zur Aufnahme flüssiger Kondensationsprodukte und gelangten dann in ein Gasometer.

Bei 400⁰ lagerte sich das Propadien in Propin um; ausserdem entstanden Polymerisationsprodukte. Das erhaltene Propin wurde von ammoniakalischer Kupfer(I)chloridlösung vollständig absorbiert und gab damit einen zeisiggelben Niederschlag; ebenso fällte es eine ammoniakalische Silber-diammin-salzlösung.

Gustavson und *Demjanow*²⁾ haben gefunden, dass Propadien, in ätherischer Lösung mit Natriummetall auf 100⁰ erhitzt, in Propin-Natrium übergeht. Die von uns beobachtete Umlagerung in Gasform war bisher nicht bekannt.

Bei 500⁰ trat wieder die Umlagerung in Propin ein.

Bei 600⁰ aber zeigte sich auf den Tontellerstückchen ein Belag von Kohle und das aus dem Ofen austretende Gas enthielt weder Propadien noch Propin, sondern Methan, Äthylen und Wasserstoff, nebst einem Rest von Kohlendioxyd (das zur Füllung der Apparatur gedient hatte) und daraus entstandenem Kohlenoxyd. Eine Analyse von 74,4 cm³ des Gasgemisches sei als Beispiel angeführt:

6,3 cm³ CO₂
 12,7 cm³ C₂H₄
 4,8 cm³ CO
 17,5 cm³ H₂
 33,0 cm³ CH₄

Es waren also mit Ausnahme von Acetylen dieselben Gase entstanden wie bei der Explosion von cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäureperoxyd; die Temperatur muss im Momente der Explosion auf mindestens 600⁰ gestiegen sein. Es ist begreiflich, dass das bei 600⁰ schon recht unbeständige Acetylen bei den Explosionsversuchen, wo die Temperatur nur im Augenblicke der Zersetzung ansteigt und unmittelbar nachher wieder sinkt, eher erhalten bleibt, als beim Erhitzen in der Röhre, wo Gleichgewichte erreicht werden³⁾.

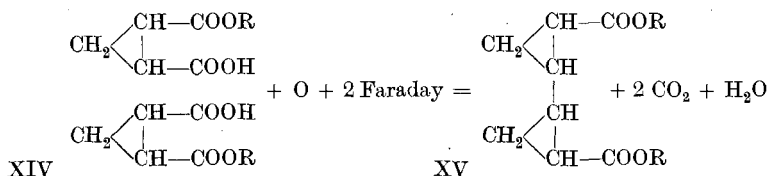
¹⁾ *Ж.* **45**, 1249—1388 (1913), *C.* **1914**, I. 1410.

²⁾ *J. pr.* [2] **38**, 206 (1888).

³⁾ Beim Explosionsversuch spielen möglicherweise katalytische Einflüsse der Wandung der Bombe eine Rolle.

6. *Elektrolyse mit den Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure.*

Nachdem die bisherigen Versuche ergeben hatten, dass die Elektrolyse der Salze der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure nicht zu cyclischen Abkömmlingen führt, sondern dass der Cyclopropanring an der Anode sowohl als bei der thermischen Zersetzung des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure-peroxyds aufgesprengt und in aliphatische ungesättigte Verbindungen verwandelt wird, prüften wir noch die Möglichkeit einer Elektrosynthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker*¹⁾ mit den Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure XIV, die möglicherweise zu einem zweikernigen Cyclopropanabkömmling XV führen konnte:



Bei einer ersten Versuchsreihe arbeiteten wir mit dem Natriumsalz des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure-monoäthylesters in wässriger Lösung, bei einer zweiten mit dem Natriumsalz des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure-monomethylesters in methylalkoholischer Lösung.

cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure-diäthylester. 7,5 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure wurden in 15 g Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Der auf diese übliche Weise gewonnene Di-äthylester ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von charakteristischem Geruch, und siedet unter 14 mm Druck bei 124°.

0,1921 g Subst.	gaben 0,4059 g CO ₂	und 0,1303 g H ₂ O
0,1480 g Subst.	gaben 0,3146 g CO ₂	und 0,1072 g H ₂ O
C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. C 58,03	H 7,58%
	Gef. „ 57,62; 57,96	„ 7,59; 8,11%

cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-äthylestersaures Natrium. Die Darstellung durch partielle Verseifung des eben beschriebenen Diäthylesters gelang schlecht; darum wurde das Salz aus dem Anhydrid und Natriumäthylat gewonnen. 8 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure-anhydrid wurden in 30 g Alkohol gelöst (es löst sich nicht vollständig) und zu der eisgekühlten Mischung langsam eine Lösung von 1,64 g Natrium (= 1 Val) in 30 g Alkohol zugetropft. Die Mischung kam nun zwei Stunden in ein Eis-Kochsalz-Gemisch, so dass sich die Hauptmenge des Natriumsalzes der Estersäure als voluminöse Krystallmasse ausschied; es wurde nach dem Waschen mit Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet.

0,3538 g Subst.	gaben 0,1465 g Na ₂ SO ₄
C ₇ H ₉ O ₄ Na	Ber. Na 12,77% Gef. Na 13,41%

¹⁾ A. 261, 117 (1891); 274, 55 (1893).

Die Elektrolyse der wässrigen Lösung dieses Estersalzes erfolgt unter starkem Schäumen, bei einer anodischen Stromdichte von 0,6 bis 1,0 Amp./cm², unter wirksamer Kühlung des Gefäßes von aussen und der Lösung von innen durch eine kupferne, U-förmig gebogene, wasserdurchflossene Röhre, welche als Kathode diente. An der Anode bildeten sich kleine, dunkelgefärbte Öltröpfchen, die mit Äther extrahiert wurden; bei der Destillation unter 14 mm Druck ging eine erste Fraktion bei 124° über und erwies sich als der oben beschriebene Diäthylester der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure. Die zweite Fraktion destillierte teilweise unter Zersetzung bei 250°; sie war nur sehr klein (aus drei Elektrolysen mit zusammen 25 g Estersalz 0,3 g destilliertes Produkt), enthielt aber den synthetischen Ester. Der Ester sowohl als die daraus gewonnene Säure entfärben in alkalischer Lösung Permanganat augenblicklich und sind somit nicht cyclisch.

cis - Cyclopropan - 1,2 - dicarbon - methylestersaures Natrium. *L. Bouveault* hat gefunden¹⁾, dass die Adipinsäure-ester-Synthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker* am besten verläuft, wenn man das Salz des Bernsteinsäure-monomethylesters in methylalkoholischer (statt in wässriger) Lösung elektrolysiert. Diese Verbesserung ist seither oft angewandt worden, z. B. in jüngster Zeit von *L. Ruzicka* und seinen Mitarbeitern²⁾. Auch im vorliegenden Fall leistete sie gute Dienste.

Aus cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure-anhydrid, gelöst in Methylalkohol, und Natriummethylat wurde wie oben das Natriumsalz der Methylestersäure dargestellt; da es in Methylalkohol leicht löslich ist, kann man es nur durch Abdampfen im Vakuum gewinnen, es ist aber dann nicht frei vom Salz der Dicarbonensäure.

0,2337 g Subst. gaben 0,1071 g Na₂SO₄
 C₆H₇O₄Na Ber. Na 13,85% Gef. Na 14,84%

Die Elektrolysen von im ganzen 14,5 g Halbestersalz, mit 0,5 Amp./cm² anodischer Stromdichte, lieferten bei der Destillation unter 3 mm Druck als erste Fraktion bei 110° den cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure-dimethylester:

17,652 mg Subst. gaben 34,529 mg CO₂ und 10,252 mg H₂O
 C₇H₁₀O₄ Ber. C 53,14 H 6,37%
 Gef. „ 53,34 „ 6,50%

Als zweite Fraktion ging bei 160° unter 3 mm Druck der erwartete synthetische Ester über:

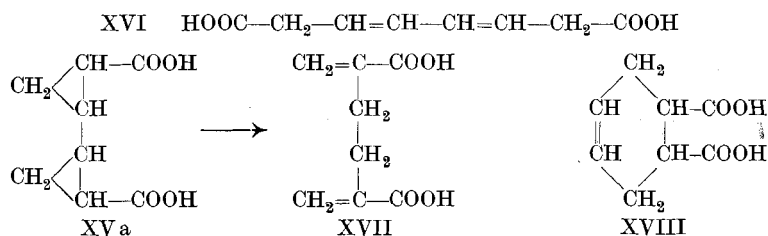
14,062 mg Subst. gaben 31,104 mg CO₂ und 8,989 mg H₂O
 15,10 mg Subst. gaben 33,333 mg CO₂ und 9,986 mg H₂O
 C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,57 H 7,12%
 Gef. „ 60,32; 60,20 „ 7,15; 7,40%

Aber dieser Ester ist nicht der Bi-cyclopropan-dicarbonensäure-dimethylester (XV), denn sowohl der Ester als die durch Verseifung mit Kalilauge erhaltene Säure vom Smp. 180° entfärben sodaalkalische

¹⁾ Bl. [3] 29, 1038 (1903).

²⁾ Helv. 11, 1179 (1928).

Permanganatlösung augenblicklich. Wir haben es demnach vermutlich mit einer aliphatischen ungesättigten Säure zu tun. Die Subercolsäure $C_8H_{10}O_4$ von *Hell* und *Rempel*¹⁾ scheidet aus, weil sie bei 225—230° unter partieller Zersetzung sublimiert ohne zu schmelzen; ebensowenig kommen die Oktadien-disäure von *Piccinini*²⁾ mit unbekannter Lage der Doppelbindungen vom Smp. 228°, oder die Okta-3,5-dien-disäure von *R. Willstaetter* und *M. Bommer*³⁾, Formel XVI, Smp. 260°, in Betracht. Wohl aber könnte vorliegen die $\Delta^{\alpha,\epsilon}$ -Hexadien- β,ϵ -dicarbonsäure XVII (*a,a'*-Dimethylen-adipinsäure) von *J. L. Simonson*⁴⁾, Smp. 180—181°; die Umlagerung der erwarteten Bi-cyclopropan-dicarbonsäure XVa in die $\Delta^{\alpha,\epsilon}$ -Hexadien- β,ϵ -dicarbonsäure XVII würde völlig der Umlagerung des Cyclopropens XI in das Propadien XII entsprechen.



Endlich ist nicht ganz ausgeschlossen die *cis*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure XVIII von *Baeyer*⁵⁾ vom Smp. 194°, deren Bildung durch Ringerweiterung zu deuten wäre. Leider gestatteten die geringen Ausbeuten am elektrosynthetischen Produkt nicht, die Identität unserer Säure einwandfrei festzustellen.

7. Schluss.

Ein Schluss lässt sich aber mit Sicherheit aus den vorliegenden Versuchen ziehen: es ist bei der *cis*-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure so wenig als bei der Cyclopropan-carbonsäure bis jetzt gelungen, eine Elektrosynthese so durchzuführen, dass Cyclopropan- oder Cyclopropenverbindungen entstanden, stets tritt Sprengung des Dreirings ein. Diese Beobachtungen lassen es wünschenswert erscheinen, die am Anfang aufgezählten älteren Angaben über vollzogene Elektrosynthesen mit ringförmig gebauten Säuren gelegentlich einer Nachprüfung zu unterziehen und zu ermitteln, von welcher Gliederzahl an die Ringe genügend beständig sind, um als Anodenprodukte zu erscheinen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1929.

1) B. **18**, 820 (1885).

2) G. **29**, II, 110 (1899).

3) A. **422**, 28 (1921).

4) Soc. **107**, 783 (1915).

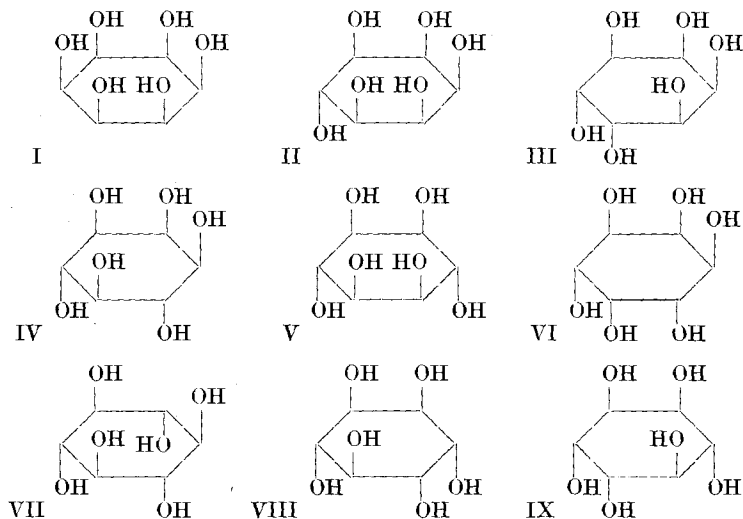
5) A. **269**, 203 (1892).

Sur la configuration de l'inosite inactive¹⁾

par Swigel Posternak et Théodore Posternak.

(4. XI. 29.)

Nos connaissances relatives à l'inosite inactive²⁾ ou *méso*-inosite, si répandue dans le monde vivant, présentent une lacune importante: on ignore complètement sa configuration. D'après les belles recherches de *Maquenne*³⁾, l'inosite possède la constitution d'un alcool cyclique hexatomique. Or, un tel composé est susceptible, suivant l'orientation des oxhydriles par rapport au plan du cycle, des neuf stéréoisomères⁴⁾ que nous représenterons par les formules schématiques suivantes⁵⁾:



Parmi ces formules, les deux dernières n'ont ni plan, ni centre de symétrie et correspondent nécessairement aux inosites actives droite et gauche, obtenues par déméthylation resp. de la pinite⁶⁾ et de la québra-

¹⁾ Un résumé de ce travail fut communiqué, le 13 mai, à l'Académie des Sciences [C. r. **188**, 1926 (1929)] et, le 15 mai, aux Journées de Chimie biologique à Paris [Bl. soc. chim. biol. **11**, 937 (1929)].

²⁾ Découverte par *Scherer* [A. **73**, 322 (1850)] dans les muscles, elle fut retrouvée partout où on l'a recherchée, dans les règnes animal et végétal.

³⁾ Ann. Chim. [6] **12**, 80 (1887).

⁴⁾ *Bouveault*, Bl. [3] **11**, 144 (1894).

⁵⁾ Pour plus de clarté, nous avons omis dans les formules les atomes H. Dans le cours de ce mémoire, nous désignerons également les stéréoisomères par des fractions, selon la notation de *Lespieau*, modifiée par *Maquenne* (*L. Maquenne*, Les sucres, Paris, Gauthiers-Villars, p. 261, 1900).

⁶⁾ *A. Girard*, C. r. **77**, 995 (1873).

chite¹⁾; les sept autres sont symétriques et conviennent donc à la *méso*-inosite, ainsi d'ailleurs qu'à un autre cyclohexanehexol inactif, beaucoup moins répandu dans la nature, la scyllite²⁾. D'après *H. Müller*³⁾, la cocosite des feuilles de *Cocos nucifera* et *Cocos plumosa* serait identique à la scyllite, ainsi que la quercine, isolée des eaux-mères de la quercite.

À laquelle de ces sept formules répond la *méso*-inosite? Malgré son intérêt indéniable, ce problème ne semble avoir tenté qu'un nombre restreint de chercheurs.

La synthèse de *Wieland* et *Wishart*⁴⁾ qui reproduisirent l'inosite inactive par hydrogénation catalytique de l'hexaoxybenzène, tendrait à faire admettre la configuration *cis* I $\frac{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6}{0}$, mais, de l'avis même des auteurs, une telle conclusion serait prématurée, car on ne sait pas grande chose du mode d'addition de l'hydrogène aux doubles liaisons aromatiques. Depuis, *Karrer*⁵⁾ montra que l'inosite ne se condense pas avec l'acétone, ce qui conduirait à la formule *trans* VII $\frac{1\ 3\ 5}{2\ 4\ 6}$; mais il fait observer que, dans le cas de certains polyalcools cycliques, ce fait n'apporte aucune indication utile quant à la configuration: la quercite par ex. possède certainement deux oxhydriles en *cis*, puisqu'elle donne de l'acide mucique par oxydation, cependant, elle ne réagit pas non plus avec l'acétone. *Böeseken* et *Julius*⁶⁾ constatèrent de même que la conductibilité de l'acide borique ne se modifie pas en présence d'inosite ou de quercite. Pour les mêmes raisons que *Karrer*, ils n'en tirent aucune conclusion précise d'ordre stéréochimique.

Nous avons été amenés à étudier la configuration de l'inosite par la découverte, au cours d'un travail sur le phosphore des germes de blé, d'un éther inosito-tétraphosphorique lévogyre⁷⁾. C'est le premier dérivé optiquement actif de la *méso*-inosite connu à ce jour; l'activité optique de cet éther permet, comme nous le fîmes remarquer en son temps, d'éliminer la formule I $\frac{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6}{0}$ qui n'admet que des dérivés tétrasubstitués symétriques. D'autre part, ce composé se forme très probablement dans la plante aux dépens de l'hexaphosphate d'inosite inactif, sous l'action d'une phosphatase contenue dans les germes. Du moins, par ce moyen, nous avons pu le reproduire *in vitro* à partir du sel de sodium cristallisé de l'hexaphosphate d'inosite, en arrêtant la réaction au moment où l'acide phosphorique libéré représentait un tiers du phosphore total. La rotation spécifique était de $-3,45^{\circ}$ et $-3,92^{\circ}$ pour l'acide libre et de $-7,39^{\circ}$ et $-7,94^{\circ}$ pour l'acide neutralisé par la soude; celle du tétraphosphate artificiel était resp. de $-4,09^{\circ}$ et $-7,56^{\circ}$. Les préparations des deux origines ont la propriété de former avec l'hexaphosphate des sels acides de baryum mixtes cristallisés, simulant des pentaphosphates d'inosite. Mais ces

¹⁾ *G. Tanret*, *ibid.* **109**, 908 (1889).

²⁾ *Joh. Müller*, *B.* **40**, 1821 (1907). La scyllite fut isolée des organes des Plagiostomes par *Städeler* et *Frerichs*, *J. pr.* [I] **73**, 50 (1856). ³⁾ *Soc.* **91**, 1768 (1907).

⁴⁾ *B.* **47**, 2082 (1914).

⁵⁾ *R.* **45**, 489 (1926).

⁶⁾ *Helv.* **9**, 116 (1926).

⁷⁾ *C. r.* **186**, 216 (1928).

derniers se laissent décomposer en leurs parties constituantes, car l'hexaphosphate cristallise facilement du mélange sous forme de son sel double caractéristique de sodium et de calcium¹).

L'action hydrolysante asymétrique d'une phosphatase végétale fut déjà signalée par *Neuberg, Wagner et Jacobsohn*²), mais dans les expériences instituées à ce sujet, les auteurs faisaient agir la takadiastase sur le phosphate de bornéol racémique dont un des composants se trouvait être hydrolysé plus rapidement que l'autre. Dans notre cas, le produit initial est un corps non dédoublable, inactif par compensation intramoléculaire. C'est là une différence, sur laquelle nous croyons devoir insister.

En prolongeant l'action de la phosphatase sur l'hexaphosphate d'inosite jusqu'à minéralisation d'un peu plus de deux tiers de son phosphore, nous avons obtenu un mélange d'éthers inférieurs dont il fut possible de séparer, sous forme de sels acides de baryum, le triphosphate d'inosite lévogyre ($[\alpha]_D^{15} = -8,25^0$ et après neutralisation $[\alpha]_D^{15} = -21,64^0$), le diphosphate lévogyre ($[\alpha]_D^{21} = -5,95^0$ et après neutralisation $[\alpha]_D^{21} = -10,54^0$) et, enfin, grâce à la solubilité de son sel de baryum neutre dans l'eau, le monophosphate cristallisé, décrit déjà par *Anderson*³), parmi les produits d'extraction du son de froment, sans destruction préalable de sa phosphatase. En examinant une solution à 10% dans un tube de 1 dm., *Anderson* constata l'inactivité du monophosphate. Nous avons opéré sur une solution environ deux fois plus concentrée, dans un tube de 5 dm., avec le même résultat négatif.

Cette inactivité optique du monophosphate d'inosite, d'autant plus significative que l'action de la phosphatase se montre, en général, asymétrique, permet d'éliminer avec certitude une deuxième formule III $\frac{1\ 2\ 3\ 4}{5\ 6}$ dont tous les dérivés monosubstitués, devraient être optiquement actifs.

Faisons remarquer encore que, parmi les éthers inosito-phosphoriques amorphes obtenus par nous, c'est le diphosphate qui présente le plus de garantie d'homogénéité, car sa composition ne saurait résulter d'un mélange d'éthers supérieurs avec le monophosphate, celui-ci se laissant éliminer facilement, au cours de la préparation. Son activité exclut donc plus sûrement encore que celle du tétraphosphate, la formule I dont tous les dérivés disubstitués sont symétriques.

Pour trancher entre les cinq formules restantes, nous entreprîmes d'ouvrir le cycle d'inosite par oxydation, dans l'espoir d'obtenir un

¹) C. r. **168**, 1216 (1919); *Helv.* **4**, 150 (1921).

²) *Bioch. Z.* **188**, 227 (1927). Pour la spécificité optique d'autres enzymes (lipases hépatique et pancréatique) voir *H. D. Dakin*, auquel on doit la première observation de ce genre [*Proceed. chem. Soc. London*, **19**, 161 (1903); *J. Physiol.* **30**, 253 (1903) et **32**, 199 (1905)], *R. Willstätter* et collaborateurs [*Z. physiol. Ch.* **138**, 216 (1924); **140**, 203 (1924); **146**, 151 (1925); **173**, 155 (1928), etc.]

³) *J. of biol. chem.* **18**, 441 (1914).

acide tétraoxyadipique. Avec l'inosite libre, le succès d'une telle tentative paraissait douteux: d'après les données de la littérature, les oxydants agissent sur l'inosite, soit en la transformant en oxyquinones, soit en la brûlant plus ou moins complètement jusqu'à formation d'acides oxalique, formique et carbonique. Aussi, dans les premières expériences, avons nous soumis à une oxydation énergique des éthers phosphoriques inférieurs d'inosite, pensant que les phosphoryles protégeraient une partie du cycle. En effet, l'hexaphosphate, contrairement à l'inosite libre, est très résistant à l'action du permanganate, même à la température d'ébullition. Ces essais ont donné, avec le permanganate et l'acide chromique, des résultats négatifs, dus à la séparation, même en milieu fortement acide, de composés manganiques et chromiques insolubles de l'éther mis en œuvre, qui se trouve soustrait ainsi à l'action ultérieure de l'oxydant.

L'acide nitrique fumant hydrolyse facilement les éthers phosphoriques. Cependant, en oxydant par ce moyen le sel acide de calcium d'un mélange d'éthers mono- et diphosphorique d'inosite, nous avons obtenu un corps ayant la composition d'un monophosphate d'acide tartrique et qui, après hydrolyse, nous a fourni les acides tartrique racémique et mésotartrique. La formation de ce dernier prouverait dans l'inosite la présence d'au moins deux oxhydriles en *cis* et ferait rejeter la formule VII $\frac{1\ 3\ 5}{2\ 4\ 6}$; l'obtention de l'acide tartrique racémique confirmerait l'impossibilité de la formule I $\frac{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6}{6}$, à supposer toutefois que, lors de leur hydrolyse, les phosphates tartriques ne soient pas le siège d'une inversion de *Walden*, d'ailleurs peu vraisemblable¹). Ajoutons que l'acide tartrique racémique se forme aussi par une méthode qui ne prête pas le flanc à une telle critique: l'oxydation permanganique de l'inosite libre.

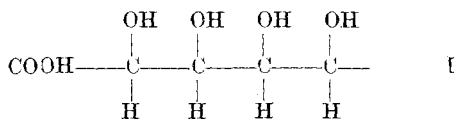
Etant donné le peu de succès de nos essais précédents, nous avons tenté l'ouverture du cycle par oxydation de l'inosite libre au moyen du permanganate alcalin. Nous nous sommes aperçus que, contrairement à l'opinion généralement admise, l'action ménagée de ce réactif ne détruit pas complètement l'inosite, mais en convertit une bonne partie en acides bibasiques. Pour une transformation quantitative en acide tétraoxyadipique, il faudrait théoriquement 3 atomes d'oxygène; nous avons reconnu qu'il est préférable de se borner à une quantité de permanganate correspondant à 2,15 atomes d'oxygène. Si l'on opère en milieu alcalin et au-dessous de 20°, près d'un quart d'inosite mise en œuvre reste inaltérée et peut être régénérée; environ 6% de

¹) Cf. *R. Robinson*, *Nature*, **120**, 44 et 656 (1927); *P. A. Levene* et *A. C. Raymond*, *ibidem*, **120**, 621 (1927). Nous avons examiné nous mêmes avec soin l'acide *l*-glycérique, sous forme de son sel bien cristallisé de calcium, obtenu par hydrolyse du diphosphate d'acide *l*-glycérique des érythrocytes de cheval, et l'avons trouvé optiquement pur.

l'inosite oxydée sont transformés en acide oxalique; près de 30% se retrouvent sous forme d'un mélange complexe d'acides trioxyglutariques et tétraoxyadipiques. On n'y trouve que des traces d'acide tartrique. Par contre, lorsque, pour l'oxydation, on prend 3 atomes d'oxygène, on peut isoler une certaine quantité d'acide tartrique racémique sous forme de son sel acide de potassium.

Du mélange d'acides, dans le premier cas, il est facile de séparer, grâce à sa faible solubilité dans l'eau froide et dans l'alcool, de 2 à 3% d'un acide tétraoxyadipique, fondant assez nettement, en se décomposant, vers 176° et cristallisant en tablettes rectangulaires. Cet acide est soluble dans un peu plus de 8 volumes d'eau bouillante et cristallise rapidement après refroidissement, même si la solution est diluée d'un volume d'eau. Il se rapproche le plus, par ses propriétés, de l'acide allomucique que *E. Fischer*¹⁾ prépara par isomérisation de l'acide mucique. Mais, d'après la description de cet auteur, l'acide allomucique cristalliserait en courtes aiguilles groupées en pelotes, fondrait avec indécision, en se décomposant, entre 166 et 171°, et serait soluble dans 10 volumes d'eau bouillante; cette solution ne cristalliserait pas spontanément, si on ne la concentrait pas au bain-marie. Nous avons préparé l'acide allomucique d'après les indications de *Fischer* et avons fini par reconnaître qu'il est impossible d'obtenir un corps exempt d'acide mucique par simple recristallisation dans l'eau. On peut arriver, par contre, au but, en mettant à profit la solubilité différente des sels ammoniacaux dans l'alcool. Après addition de 2 volumes de ce dissolvant à une solution ammoniacale de l'acide impur, le mucate d'ammonium finit par cristalliser. L'acide allomucique retiré du filtrat possède toutes les propriétés du composé original. On peut dire que celui de l'inosite; en particulier, les formes cristallines de celui du mélange sont identiques.

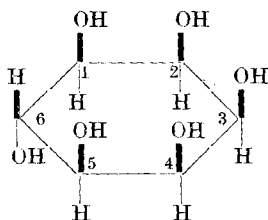
L'obtention d'acide allomucique dont la configuration répond à la formule:



permet de résoudre complètement le problème posé. Elle indique que dans l'inosite au moins les hydroxyles voisins sont situés en *cis*. Parmi celles qui n'auraient pas été considérées précédemment, seule la formule II $\frac{1\ 2\ 3\ 4\ 5}{6}$ remplit cette condition. L'inosite inactive a donc la configuration

ous nous sommes occupés de l'inosite dans nos précédentes communications. L'inosite inactive a donc la configuration

¹⁾ B. 24, 2136(1891).



Dans le filtrat de l'acide allomucique se trouvent encore d'autres acides bibasiques que nous avons essayé de déterminer. Le mélange d'acides libres donne, après élimination de l'acide oxalique, un sirop ne cristallisant pas, même après de longs mois. Mais, par l'intermédiaire d'un phénylhydrazide fondant à 209—210°, on a pu en isoler un corps dont le sel acide de potassium, peu soluble dans l'eau froide, rappelle, par sa composition et ses caractères, celui de l'acide saccharique racémique, décrit par *Fischer*¹⁾.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que dans le monophosphate d'*Anderson* le phosphoryle est attaché au carbone 3 ou 6 et que dans le diphosphate lévogyre le deuxième phosphoryle se trouve en position *ortho* ou *méta* par rapport au premier. Pour donner naissance à l'acide allomucique, l'ouverture du cycle a dû se faire entre les carbones 5 et 6 ou 6 et 1; mais il est probable que l'oxydation rompt le cycle indifféremment entre les autres carbones, en produisant les acides talomucique et saccharique racémiques et, par dégradation plus poussée, des acides trioxyglutariques.

Ces faits nous paraissent présenter encore un intérêt biologique. Bien que la *méso*-inosite soit un des principes immédiats les plus répandus, on n'est aucunement renseigné sur sa signification physiologique.

Depuis la synthèse de *Wieland* et *Wishart* (par réduction de l'hexaphénol, obtenu lui-même par condensation de l'oxyde de carbone), on ne peut plus mettre en doute la formation de l'inosite, dans les feuilles, à partir du premier produit de réduction de l'acide carbonique. Ce produit ne serait pas l'aldéhyde formique, comme l'avait admis *Baeyer*, mais très probablement son isomère, l'alcool carbonique CH·OH=, substance non saturée et incapable d'exister à l'état libre. Livrée à elle-même, elle se condense en inosite²⁾. Cet alcool cyclique doit apparaître dans les feuilles aux heures, où l'assimilation chlorophyllienne est très intense et la quantité d'alcool carbonique formée trop considérable pour être intégralement utilisée par les chloroplastes.

C'est dans le mésophylle³⁾ que l'inosite se combine aux phosphates minéraux, apportés par le courant ascendant de la plante, pour donner naissance à l'hexaphosphate d'inosite. Ce dernier ne s'accumule pas

¹⁾ B. 23, 2611 (1890).

²⁾ Cette conception fut esquissée par l'un de nous, dès 1903 [*S. Posternak*, C. r. 137, 439 (1903)].

³⁾ *Schimper*, Bot. Z. 65 (1888).

dans les feuilles¹⁾, mais est transporté, au fur et à mesure de sa production, vers les lieux de dépôt des matières de réserve (graines, tubercules, rhizomes). La fixation de l'acide phosphorique sur l'inosite n'a apparemment d'autre but que sa *stabilisation*, car, sous la forme d'hexaphosphate, elle se prête fort mal aux réactions. Pendant la germination de la graine, l'hexaphosphate commence par perdre une grande partie de son acide phosphorique, et ce sont les éthers inosito-phosphoriques inférieurs qui, en se décyclisant, se transforment en d'autres composés, parmi lesquels les nucléotides occupent une place prépondérante. La position des phosphoryles restants semble déterminer l'endroit, où se ferait l'ouverture du cycle, ce qui n'est pas indifférent quant à la nature des produits qui en résulteraient.

En effet, si l'inosite avait tous ses oxhydriles en position *cis*, l'ouverture du cycle donnerait toujours la même série de produits: l'allose et, par dégradation, le ribose; par oxydation, les acides allomucique et ribotrioxylglutarique; par réduction, l'adonite, etc. La présence d'un oxhydrile de l'autre côté du plan du cycle suffit pour changer du tout au tout les possibilités de métamorphose de l'inosite. Si, par exemple, au lieu de se faire entre les carbonés 6 et 1, la rupture se produisait entre les carbonés 1 et 2, on aurait la série du talose: le talose, l'arabinose, les acides talomucique et trioxylglutarique, la talite, etc.; entre les carbonés 2 et 3 — la série du glucose: le glucose, le xylose, les acides saccharique et xylotrioxylglutarique, la sorbite, la xylite, etc.

L'inosite nous apparaît dès lors comme une matière de réserve hydrocarbonée qui, grâce à sa configuration est susceptible de donner naissance à des substances variées, suivant le mode et le lieu d'ouverture du cycle, ce lieu étant déterminé lui-même par la position des phosphoryles. En particulier, le phosphate de ribose des nucléotides avec sa configuration si spéciale pourrait bien dériver d'un phosphate d'inosite, non seulement chez la plante verte, où cette filiation nous paraît plus que probable, mais aussi chez l'animal.

Partie expérimentale.

Préparation de l'éther inosito-tétraphosphorique lévogyre à partir des germes de blé.

2 kg. de germes de blé grossièrement moulus sont bouillis avec de l'alcool pendant 2 heures, afin de détruire les ferments solubles; on filtre, exprime à la presse et sèche. La poudre est délayée dans 20 litres d'eau, contenant en solution 80 gr. d'acide picrique. L'extrait picrique bien clair est précipité par un excès d'acétate de baryum; le précipité barytique, lavé à fond à l'eau, puis essoré, est traité par de l'acide chlorhydrique à 10%. On filtre l'insoluble, ajoute à la solution,

¹⁾ Cf. R. Fritsch, Z. physiol. Ch. 107, 165 (1919).

en agitant, de la baryte finement pulvérisée jusqu'à ce que le précipité formé ne se redissolve plus et l'on abandonne à la cristallisation. Le lendemain, les cristaux prismatiques sont essorés et redissous dans 3 parties d'eau, acidulée par l'acide chlorhydrique. L'addition de quelques cm³ d'alcool favorise la recristallisation. Pour l'analyse, la substance est séchée dans le vide sur l'anhydride phosphorique, à 110°.

0,1113 gr. subst. anhydre ont donné 0,0720 gr. BaSO₄
 7,42 mgr. subst. anhydre ont donné 0,1585 gr. SPMoBa¹⁾
 0,2111 gr. subst. anhydre ont donné 0,0564 gr. CO₂ et 0,0330 gr. H₂O

Cette combustion, comme toutes les autres, au cours de ce travail, furent exécutées en mélangeant la substance dans la nacelle avec du bichromate de potassium.

(C ₆ H ₁₂ O ₂₁ P ₅ · 2 H ₂ O) ₂ Ba ₅	Calculé Ba	35,98	P	16,24	C	7,54	H	1,67%
	Trouvé „	38,07	„	15,79	„	7,29	„	1,74%

Ce sel rappelle, par sa composition et ses propriétés, le sel de baryte, obtenu par *Anderson*²⁾ à partir des graines d'érable, conservées à l'état pulvérisé, pendant 3 ans, dans un flacon bouché, et qu'il considère comme un sel d'un pentaphosphate d'inosite. Or, tel n'est pas le cas. Ayant transformé notre produit en sel double de sodium et de calcium, d'après le procédé indiqué par l'un de nous³⁾, nous avons observé l'apparition des cristaux caractéristiques du sel double correspondant de l'hexaphosphate d'inosite; on les laisse se déposer pendant 2 jours; les eaux-mères sont additionnées d'acétate de calcium et sur le précipité obtenu, on répète la même suite d'opérations, ce qui permet d'éliminer complètement l'hexaphosphate. Dans le filtrat de ce dernier se trouve le tétraphosphate d'inosite qu'on sépare sous forme de sel acide de baryum, après avoir enlevé quantitativement la chaux, puis précipité au moyen de l'acétate de baryum, dissous le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué et précipité, enfin, le sel acide par l'alcool.

Analyse du sel séché dans le vide sur l'anhydride phosphorique, à 110°.

	0,1059 gr. subst. anhydre ont donné	0,0621 gr. BaSO ₄						
	70,6 mgr. subst. anhydre ont donné	0,1498 gr. SPMoBa						
	0,1960 gr. subst. anhydre ont donné	0,0671 gr. CO ₂ et 0,0306 gr. H ₂ O						
C ₆ H ₁₂ O ₁₈ P ₄ Ba ₂ · H ₂ O	Calculé Ba	34,83	P	15,72	C	9,13	H	1,77%
	Trouvé „	34,51	„	15,68	„	9,33	„	1,73%

Il s'agit donc d'un tétraphosphate d'inosite qui, mélangé avec l'hexaphosphate, a simulé un pentaphosphate.

Examen optique. — 1° 5,0766 gr. de produit non séché sont dissous dans 30 cm³ d'eau, contenant 2 cm³ de HNO₃ D 1,2. On enlève le Ba⁺⁺ par la quantité calculée d'acide sulfurique, filtre sur la norite, lave à l'eau et complète à 50 cm³.

¹⁾ Tous nos dosages de phosphore sont faits d'après la méthode sulfomolybdique [*S. Posternak*, Bl. [4] **27**, 507 et 564 (1920)]: on pèse le P sous forme de sulfo-phosphomolybdate de baryum (en abrégé SPMoBa) dont la teneur en P est de 0,739%. Pour doser le P minéral en présence de P en combinaison organique, nous avons eu recours à la méthode double nitro- et sulfomolybdique.

²⁾ *J. of biol. chem.* **43**, 469 (1920).

³⁾ *S. Posternak*, C. r. **168**, 1216 (1919); *Helv.* **4**, 150 (1921).

$$t^0 = 15^0 \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 5,04\% \quad a = 0,87^0$$

$$[\alpha]_D^{15^0} = - 3,45^0$$

La solution est neutralisée à la phtaléine de phénol par la soude et décolorée par la norite: elle mesure maintenant 107 cm³.

$$t^0 = 15^0 \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 2,35\% \text{ (calculé en acide)} \quad a = - 0,87^0$$

$$[\alpha]_D^{15^0} = - 7,39^0$$

2^o Une autre préparation du même sel fut débarrassée quantitativement de baryum et le tétraphosphate d'inosite libre purifié par précipitation au moyen d'acétate de plomb. Dans 100 cm³ on a dosé 0,9994 gr. P.

$$t^0 = 14,5^0 \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 4,03\% \quad a = - 0^0 79$$

$$[\alpha]_D^{14,5^0} = - 3,92^0$$

25 cm³ de cette solution sont neutralisés par la soude et complétés à 50 cm³.

$$t^0 = 14,5^0 \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 2,015\% \text{ (en acide)} \quad a = - 0,80^0$$

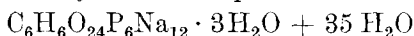
$$[\alpha]_D^{14,5^0} = - 7,94^0$$

La présence de l'acide nitrique semble abaisser la rotation spécifique.

Hydrolyse du tétraphosphate. — 10 gr. de sel acide de baryum sont chauffés à l'autoclave, à 125—130° pendant 9 heures, avec 100 cm³ d'eau et 25 cm³ H₂SO₄ 2-n. Après refroidissement, on précipite par la baryte, on enlève l'excès de cette dernière, dans le filtrat, par un courant d'anhydride carbonique, concentre dans le vide et ajoute 3 volumes d'alcool. L'inosite cristallise rapidement. Le lendemain, on en essore 1,64 gr. anhydre, environ 96% de la théorie. Elle fond à 120° et se montre optiquement inactive.

Préparation du tétraphosphate lévogyre à partir du sel de sodium cristallisé¹⁾ de l'hexaphosphate d'inosite.

100 gr. de ce sel, ayant la composition



et contenant 11,57% P, sont dissous dans 5 litres d'eau. On y ajoute 300 cm³ d'acide nitrique normal (ce qui ramène la solution alcaline à un p_H voisin de 6,0), 50 gr. de farine de germes de blé et 50 cm³ de toluène, et l'on place le tout à l'étuve, à 35°. Après 16 heures, un dosage montre que 33,8% du P total ont été minéralisés, sous l'action de la phosphatase des germes. Le contenu du ballon est alors filtré sur une couche de norite et le filtrat précipité par un excès d'acétate de baryum; le précipité, filtré et lavé à l'eau, est dissous dans l'acide chlorhydrique à 10% et reprécipité par deux tiers de volume d'alcool. Le phosphate de baryum reste en solution, dans ces conditions, et le sel acide du tétraphosphate précipite. Une simple redissolution dans l'eau acidulée et une reprécipitation consécutive par l'alcool suffisent pour l'obtenir à l'état pur. Rendement: 49 gr. Pour l'analyse on sèche dans le vide sur l'anhydride phosphorique, à 110°.

0,1090 gr. subst. anhydre ont donné 0,0642 gr. BaSO₄

10,59 mgr. subst. anhydre ont donné 0,2260 gr. SPMoBa

0,1925 gr. subst. anhydre ont donné 0,0638 gr. CO₂ et 0,0298 gr. H₂O

C₆H₁₂O₁₈P₄Ba₂ · H₂O Calculé Ba 34,83 P 15,72 C 9,14 H 1,77%

Trouvé „ 34,67 „ 15,77 „ 9,04 „ 1,72%

¹⁾ Ce sel se trouve dans le commerce sous le nom de *phytinate de sodium cristallisé*.

Comme le produit naturel, ce tétraphosphate donne des cristaux mixtes avec l'hexaphosphate d'inosite.

1 gr. de sel dont l'analyse vient d'être rapportée, est mélangé avec 0,5 gr. de sel de baryum de l'hexaphosphate et dissous dans un excès d'acide chlorhydrique à 5%; on ajoute de la baryte finement pulvérisée pour neutraliser l'excès d'acide et on laisse cristalliser. Le lendemain, on récolte 0,6 gr. de cristaux ayant la composition d'un pentaphosphate d'inosite.

0,0950 gr. subst. anhydre ont donné	0,0609 gr. BaSO ₄
9,5 mgr. subst. anhydre ont donné	0,2077 gr. SPMoBa
0,3186 gr. subst. anhydre ont donné	0,0838 gr. CO ₂ et 0,0511 gr. H ₂ O
(C ₆ H ₁₂ O ₂₁ P ₅ · 2 H ₂ O) ₂ Ba ₅	Calculé Ba 35,98 P 16,24 C 7,54 H 1,67%
	Trouvé „ 37,72 „ 16,15 „ 7,17 „ 1,78%

Examen optique du tétraphosphate. — 5,9479 gr. de substance non séchée, correspondant à 5,3376 gr. anhydre, sont agités avec 13,6 cm³ d'acide sulfurique 2-n. On essore sur la norite, lave à l'eau et complète à 55 cm³. Ni Ba⁺, ni SO₄H₂ dans la solution.

$$t^0 = 10^0 \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 5,66\% \quad \alpha = -1,16^0$$

$$[\alpha]_D^{10^0} = -4,09^0$$

On prélève 25 cm³ de la solution qu'on neutralise par la soude et complète à 50 cm³.

$$t^0 = 10^0 \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 2,83\% \text{ (en acide)} \quad \alpha = -1,07^0$$

$$[\alpha]_D^{10^0} = -7,56^0$$

Préparation biochimique des éthers mono-, di- et triphosphorique d'inosite.

Comme source de phosphatase, nous avons utilisé dans ces essais le son de froment, aussi riche en enzymes que les germes de blé et présentant en outre l'avantage de ne contenir préformé aucun éther phosphorique inférieur d'inosite. Le son que nous avons employé renfermait 0,96% P, dont plus de deux tiers extractibles par l'eau acidulée, sous forme d'hexaphosphate d'inosite, après destruction, par ébullition avec l'alcool, des ferments solubles.

300 gr. de phytinate de sodium cristallisé sont dissous dans 15 litres d'eau et distribués dans 3 ballons dont chacun reçoit 300 cm³ d'acide nitrique normal, 100 gr. de son et 50 cm³ de toluène. On place le tout à l'étuve, à 35⁰, et l'on prélève de temps en temps 5 cm³ de chaque ballon. Ces prises, mélangées et complétées à 100 cm³, servent pour le dosage du P total et du P minéral.

Durée de digestion en h.	P minéral en % du P total
11	33,50
17	45,53
41	63,55
56	69,41

A ce moment, la digestion est arrêtée; le contenu des ballons est filtré sur une couche de norite; le filtrat, fortement alcalinisé par l'ammoniaque, est mélangé avec 2 litres d'acétate de baryum à 20%. Le précipité volumineux qui se forme contient la presque totalité du phosphate de baryum et les sels de baryte du di- et du triphosphate d'inosite; filtré et lavé à l'eau, il servira à la préparation de ces derniers. Du filtrat, où ont passé environ 0,2 gr. P minéral et 1,8 gr. P en combinaison organique, on sépare facilement le monophosphate d'inosite.

Monophosphate d'inosite. — Pour l'isoler, on ajoute au filtrat de l'acétate de plomb, on suspend le précipité plombique formé dans 500 cm³ d'acide trichloracétique à 5% et décompose par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb une fois séparé par filtrage, on chasse l'excès de gaz sulfhydrique par un courant d'air, on alcalinise fortement par l'ammoniaque et reprécipite par l'acétate de plomb. Le sel ainsi obtenu est lavé à fond et décomposé par l'hydrogène sulfuré: il en résulte une solution limpide qui, par neutralisation avec la baryte, est débarrassée de la petite quantité de phosphate inorganique qu'elle contient. Cette solution, précipitée par l'alcool, donne 24 gr. d'un produit blanc, ayant la composition d'un sel de baryum du monophosphate d'inosite avec 4 mol. H₂O.

0,2500 gr. subst. perdent, à 120°, dans le vide sur P₂O₅ 0,0396 gr. H₂O

Calculé pour 4 mol. H ₂ O	15,40%
Trouvé	15,84%

0,1614 gr. subst. anhydre ont donné 0,0947 gr. BaSO₄

16,14 mgr. subst. anhydre ont donné 0,1652 gr. SPMoBa

Calculé Ba	34,75	P	7,84%
Trouvé „	34,53	„	7,56%

Examen optique. — 16,8 gr. de ce sel sont débarrassés quantitativement de Ba⁺⁺ par l'acide sulfurique. Le filtrat et les eaux de lavage mesurent 55 cm³. Concentration: 19,4 %. Dans un tube de 5 dm, cette solution s'est montrée inactive, de même qu'après neutralisation par l'ammoniaque.

La solution de monophosphate d'inosite, concentrée à consistance sirupeuse dans le vide sulfurique, se prend en une masse cristalline, formée de longues aiguilles; les solutions plus diluées cristallisent également, si on les mélange avec une quantité suffisante d'alcool et d'éther.

Triphosphate d'inosite. — Le précipité barytique insoluble, mentionné plus haut, est dissous dans l'acide chlorhydrique à 10%, en évitant un trop grand excès, et est reprécipité par un demi volume d'alcool; le nouveau précipité, essoré et lavé à l'alcool faible, est épuisé par l'eau, et l'extrait aqueux est mis de côté pour la préparation du diphosphate. L'insoluble est dissous dans l'eau, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, et précipité par un volume d'alcool. Après lavage et séchage à l'air, on obtient environ 20 gr. de produit, ayant

la composition d'un triphosphate d'inosite. Pour l'analyse, on sèche dans le vide sur l'anhydride phosphorique, à 130°.

0,1369 gr. subst. anhydre ont donné 0,0744 gr. BaSO₄
 13,69 mgr. subst. anhydre ont donné 0,2660 gr. SPMoBa
 0,2888 gr. subst. anhydre ont donné 0,1194 gr. CO₂ et 0,0556 gr. H₂O
 (C₆H₁₂O₁₅P₃ · H₂O)₂Ba₃ Calculé Ba 32,15 P 14,51 C 11,23 H 2,19%
 Trouvé „ 31,98 „ 14,36 „ 11,27 „ 2,14%

Examen optique. 9,1593 gr. de ce sel, correspondant à 7,8743 gr. de substance anhydre, sont débarrassés quantitativement de Ba⁺ par l'acide sulfurique, filtrés sur la norite, lavés et complétés à 75 cm³.

$$t^{\circ} = 15^{\circ} \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 6,78\% \quad a = -2,80^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^{\circ}} = -8,26^{\circ}$$

Après neutralisation par la soude

$$t^{\circ} = 15^{\circ} \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 4,76\% \text{ (en acide libre)} \quad a = -5,15^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^{\circ}} = -21,64^{\circ}$$

Diphosphate d'inosite. — La préparation de cet éther est plus délicate et les rendements en sont assez faibles. La solution aqueuse, obtenue précédemment par épuisement à l'eau du précipité alcoolique, est mélangée avec 2 volumes d'alcool. Le précipité qui en résulte, est de nouveau traité à plusieurs reprises par l'eau qui lui enlève un produit beaucoup plus riche en diphosphate. Les extraits aqueux sont précipités, à leur tour, par l'acétate de baryum, le précipité est dissous dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique à 10% et fractionné au moyen d'alcool. La première fraction, obtenue par un demi volume d'alcool, est rejetée, la deuxième, séparée par addition d'un autre demi volume d'alcool, contient le produit cherché. Pour lui enlever le peu de P minéral qu'il contient encore, on le redissout dans l'eau acidulée et le reprécipite par un volume d'alcool. On récolte ainsi près de 4 gr. d'un produit, ayant la composition d'un diphosphate d'inosite.

0,1530 gr. subst. séchée à 120° ont donné 0,0760 gr. BaSO₄
 12,34 mgr. subst. séchée à 120°, ont donné 0,2146 gr. SPMoBa
 0,2146 gr. subst. séchée à 120°, ont donné 0,1109 gr. CO₂ et 0,0549 gr. H₂O
 C₆H₁₂O₁₂P₂ · H₂O Ba Calculé Ba 27,85 P 12,56 C 14,59 H 2,83%
 Trouvé „ 29,23 „ 12,85 „ 14,09 „ 2,84%

Examen optique. 3,3 gr. de ce produit correspondant à 2,94 gr. de substance sèche, sont débarrassés quantitativement de Ba⁺ par l'acide sulfurique, et le filtrat est complété à 50 cm³.

$$t^{\circ} = 21^{\circ} \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 4,10\% \quad a = 1,22^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21^{\circ}} = -5,95^{\circ}$$

25 cm³ de cette solution sont neutralisés par la soude et complétés à 50 cm³.

$$t^{\circ} = 21^{\circ} \quad l = 5 \text{ dm} \quad c = 2,05\% \text{ (en acide libre)} \quad a = -1,08^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21^{\circ}} = -10,54^{\circ}$$

Le tableau ci-dessous résume les propriétés optiques des différents éthers phosphoriques d'inosite.

Ether	t°	α_D de l'acide libre (I)	α_D après neutralisation (II) ¹⁾	II/I
Monophosphate	—	0	0	—
Diphosphate	21	- 5,95	- 10,54	1,77
Triphosphate	15	- 8,26	- 21,64	2,62
Tétraphosphate	10	- 4,09	- 7,56	1,85
Tétraphosphate naturel	15	- 3,92	- 7,94	2,03

Oxydation d'un mélange de mono- et de diphosphate d'inosite par l'acide nitrique fumant.

Ce mélange fut préparé de la manière suivante. 300 gr. de phytine commerciale, en solution dans 3 litres d'eau contenant 72,5 gr. de gaz chlorhydrique, sont soumis à l'ébullition au réfrigérant à reflux, pendant 28 heures. Après refroidissement, on neutralise avec du lait de chaux, on filtre, essore sur un *Buchner*, dissout dans l'acide chlorhydrique en léger excès et précipite au moyen d'alcool. Le produit essoré, lavé à l'alcool et séché à l'air contient 11,76% P et 14,70% Ca.

A 100 gr. de ce produit on ajoute 100 cm³ d'acide nitrique fumant et l'on chauffe, en remuant, dans une capsule plate, au bain-marie bouillant. Des torrents de gaz rutilants se dégagent. Lorsque la plus grande partie de l'acide est évaporée, on reprend le résidu par l'eau et filtre l'oxalate de calcium séparé. Dans le filtrat, le calcium est dosé et enlevé quantitativement par l'acide oxalique, après alcalinisation par l'ammoniaque. La solution ainsi préparée contient 4,6 gr. P en combinaison organique et 5,9 gr. P à l'état minéral. On précipite maintenant tous les composés phosphorés par l'acétate de plomb et l'on malaxe, à froid, les sels plombiques avec un petit excès d'une solution de carbonate de sodium, qui entre rapidement en double décomposition avec les phosphates d'acides organiques, en les mettant en solution, et laisse presque intacte le phosphate inorganique de plomb, ainsi que les sels de plomb des phosphates d'inosite. On essore donc l'insoluble; la solution qui contient 2,1 gr. P organique et seulement 0,15 gr. P minéral, est acidifiée fortement par l'acide acétique et précipitée par l'acétate de baryum. Le précipité barytique est dissous

¹⁾ L'augmentation de la rotation spécifique après neutralisation semble être une propriété générale des éthers polyphosphoriques. Nous l'avons encore observé pour le diphosphate de l'acide *l*-glycérique des globules rouges, fraîchement préparé ($[\alpha]_D^{14^{\circ}} = -3,59^{\circ}$, après neutralisation $-5,69^{\circ}$) et pour les lactotyrimines [*S. Posternak*, C. r. 184, 306 (1927)]. Par contre, les éthers monophosphoriques ne changent pas sensiblement leur rotation, après neutralisation, ou plutôt la diminuent. Le monophosphate de l'acide *l*-glycérique, par exemple, donne dans les deux cas $[\alpha]_D^{17^{\circ}} = -9^{\circ}$ environ. De même l'acide hexose-phosphorique de *Neuberg* [*Bioch. Z.* **187**, 481 (1927)].

concentré dans le vide, à une température aussi basse que possible, et le sirop abandonné sur l'acide sulfurique. Le lendemain, on le trouve rempli de gros cristaux transparents (acide oxalique) et de petits granules opaques. L'alcool dissout tout, sauf ces derniers qu'on essore sur une plaquette. Poids des cristaux bruts 0,4548 gr. dont 21,5 mgr. insolubles dans l'eau bouillante. L'examen de ces cristaux a montré qu'il s'agissait d'acide allomucique pur.

Si l'on défalque de 21 gr. pris pour l'expérience, les 5,4 gr. d'inosite que nous avons pu régénérer, on arrive à un rendement en acide allomucique de 2,78% sur les 15,6 gr. effectivement oxydés; mais il est certain qu'une partie de cet acide est restée encore dans le sirop sous forme de lactone, très soluble dans l'alcool. Une simple dissolution de l'acide allomucique dans l'eau tiède provoque la formation des quantités sensibles de lactone et en diminue le rendement lors de la recristallisation.

Les 0,4548 gr. de cristaux ont pu être dissous dans 4 cm³ d'eau bouillante. Après refroidissement, l'acide a commencé rapidement à cristalliser en petites tablettes rectangulaires, fondant nettement, en se décomposant, à 176°. Si l'on chauffe très rapidement, de façon à faire monter la température de 1° toutes les 2—3 secondes, on arrive à un point de fusion de 184°. Il est donc indiqué de prendre simultanément les points de fusion des échantillons à comparer.

3,806 mgr. subst.	ont donné 4,8 mgr. CO ₂	et 1,649 mgr. H ₂ O
2,954 mgr. subst.	ont donné 3,742 mgr. CO ₂	et 1,293 mgr. H ₂ O
C ₆ H ₁₀ O ₈	Calculé C 34,30	H 4,76%
	Trouvé „ 34,41; 34,5	„ 4,85; 4,90%

Nous avons comparé notre acide avec l'acide allomucique, préparé d'après *E. Fischer*, mais purifié de la manière suivante. 5 gr. de cet acide sont dissous dans 30 cm³ d'ammoniaque diluée et mélangés avec 60 cm³ d'alcool. 48 heures après, on sépare par filtrage 0,14 gr. de mucate d'ammonium cristallisé. Du filtrat, après distillation de l'alcool, on régénère, par l'intermédiaire du sel de plomb, l'acide allomucique, ayant le même aspect, la même solubilité, le même point de fusion que l'acide, obtenu par oxydation de l'inosite. Le mélange des deux acides fond à 176°, en même temps que notre produit.

Les phénylhydrazides, préparés avec les deux acides, fondaient à 218° (chauffe rapide), au lieu de 213°, indiqués par *Fischer*.

Etude des eaux-mères de l'acide allomucique. — La solution alcoolique, filtrée de l'acide allomucique, est distillée dans le vide; le résidu est repris par de l'eau et chauffé à reflux avec un excès de lait de chaux, pendant 30 minutes. Après avoir acidifié fortement par l'acide acétique, on essore à chaud l'insoluble et le lave à l'eau bouillante. Le filtrat, précipité par de l'alcool, fournit 5,9 gr. de sel de calcium organique, ne donnant pas de réaction d'acide tartrique. L'insoluble contient surtout de l'oxalate de calcium qu'on titre, dans une portion

aliquote, dissoute dans l'acide sulfurique, par le permanganate de potassium. On y a trouvé en tout 0,95 gr. d'acide oxalique, ce qui représente environ 6% de l'inosite oxydée.

Analyse du sel de calcium organique (5,9 gr.). —

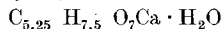
0,1558 gr. subst., séchée dans le vide sur P_2O_5 , à 125°, perdent 0,0272 gr. H_2O

0,1038 gr. subst. anhydre ont donné 0,0589 gr. $CaSO_4$

0,1286 gr. subst. anhydre ont donné 0,1240 gr. CO_2 et 0,0412 gr. H_2O

Trouvé H_2O 17,46; Ca 16,70; C 26,29; H 3,56

ce qui correspond, pour le sel anhydre, à la formule



Il s'agit donc d'un mélange d'environ 75% d'acides trioxyglutariques et 25% d'acides tétraoxyadipiques.

De ce mélange complexe, nous avons réussi à isoler de l'acide saccharique racémique, sous forme de son sel acide de potassium, peu soluble dans l'eau. Voici comment nous avons procédé. Le sel de calcium fut dissous dans l'acide acétique dilué bouillant, le calcium enlevé au moyen de carbonate d'ammonium et le sel d'ammonium en solution transformé, par l'intermédiaire du sel de plomb, en acide libre qui fut évaporé jusqu'à consistance sirupeuse. N'ayant pu faire cristalliser le sirop, nous l'avons redissous dans 10 parties d'eau et chauffé 6 heures au bain-marie avec une partie et demie de phénylhydrazine; petit à petit un phénylhydrazide s'est séparé; lavé à l'eau bouillante et à l'alcool, et séché à l'air, il pèse 0,9 gr. et fond à 209—210°. Pour régénérer l'acide, on chauffe le phénylhydrazide avec de la potasse aqueuse, on extrait la phénylhydrazine à l'éther; on acidifie la solution alcaline par l'acide acétique et l'évapore à sec; le résidu, lavé à l'alcool, est recristallisé dans un peu d'acide acétique concentré. On a obtenu ainsi environ 0,2 gr. d'un tétraoxyadipate acide de potassium, peu soluble dans l'eau et présentant au microscope l'aspect de fins prismes groupés. Il ne peut s'agir que du saccharate acide de potassium racémique.

24,80 mgr. subst. ont donné 8,68 mgr. K_2SO_4

3,900 mgr. subst. ont donné 4,144 mgr. CO_2 et 1,464 mgr. H_2O

$C_6H_8O_8K$ Calculé C 29,03 H 3,63 K 15,73%

Trouvé „ 28,99 „ 4,20 „ 15,71%

1 cm^3 de solution de ce sel, saturée à 14°, a laissé, après évaporation et dessiccation, à 105°, 54,2 mgr. de résidu. La solubilité du sel acide de potassium, à 14°, est donc de 5,42%.

Préparation de l'acide tartrique racémique par oxydation de l'inosite.

— 7 gr. d'inosite anhydre sont traités, comme dans l'expérience précédente, mais avec cette différence qu'au lieu de 133 cm^3 de permanganate de potassium à 4%, on a pris 186 cm^3 , correspondant à 3 atomes d'oxygène. Cette fois-ci, il fut impossible d'isoler de l'acide allomucique, le sirop n'ayant donné que des cristaux d'acide oxalique. Après avoir séparé ce dernier par la chaux, en milieu acétique, et transformé les autres sels de calcium en acides libres, comme il fut indiqué plus

haut, nous avons neutralisé par la potasse, évaporé la solution à sec et repris le résidu par l'acide acétique glacial bouillant qui le dissout entièrement. Cristallisation après refroidissement. En filtrant les cristaux quelques semaines plus tard, nous avons remarqué qu'ils sont de nature différente: petits cristaux rhombiques et gros globoïdes opaques qu'il fut possible de séparer des premiers à la loupe. Recristallisés dans l'eau, les petits cristaux ont été identifiés avec le tartrate acide de potassium racémique, les globoïdes ont donné des prismes fins du saccharate acide de potassium racémique, décrit ci-dessus.

35,235 mgr. subst. ont donné 16,104 mgr. K_2SO_4

$C_4H_5O_6K$ Calculé K 20,74%

Trouvé „ 20,51%

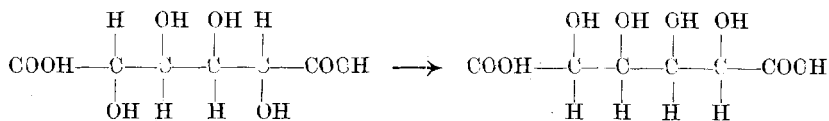
Laboratoire privé du Dr S. Posternak, Chêne-Bougeries, Genève.

Sur la préparation de l'acide allomucique

par Swigel Posternak et Théodore Posternak.

(4. XI. 29.)

On sait, depuis les travaux classiques de *E. Fischer*, que les acides dérivés des sucres possèdent la propriété de s'isomériser, lorsqu'on les chauffe avec des bases tertiaires, telles que la quinoléine ou la pyridine, vers 140°. Les nouveaux isomères se distinguent des acides dont ils dérivent par la configuration du groupe asymétrique voisin de la fonction acide. Cette réaction est réversible et par conséquent limitée; elle s'applique aussi bien aux acides mono- que bibasiques. C'est en chauffant, par exemple, l'acide mucique, en présence de pyridine aqueuse, que *Fischer*¹⁾ a préparé l'acide allomucique avec un rendement de 14%.



Cet auteur a eu recours aux bases tertiaires pour éviter la formation d'amides²⁾. Ayant eu à préparer une certaine quantité d'acide allomucique, nous nous sommes demandés, si l'on n'obtiendrait pas le même résultat plus simplement, en remplaçant la pyridine par l'ammoniacque, d'autant plus que, comme le fait remarquer *Fischer*, l'emploi de la base n'a d'autre but que d'empêcher la lactonisation de l'acide. L'expérience a pleinement confirmé cette supposition. Par l'emploi de

¹⁾ B. 23, 799 (1890).

²⁾ Ibid. 24, 2136 (1891).

l'ammoniaque, la préparation de l'acide allomucique devient simple et le produit facilement accessible. Dans nos premiers essais, nous avons employé l'ammoniaque en excès, mais on obtient des résultats aussi satisfaisants, en neutralisant exactement l'acide mucique ou en se servant du mucate d'ammonium neutre cristallisé.

Voici comment il convient d'opérer. 100 gr. d'acide mucique sont chauffés à l'autoclave, à 135—140°, pendant 3 heures, avec 500 cm³ d'eau contenant en solution 16,2 gr. NH₃. Après refroidissement, point de pression à l'intérieur de l'autoclave; on y trouve une solution brunâtre, remplie de cristaux qu'on essore; le filtrat, mélangé avec deux volumes d'alcool, est abandonné jusqu'au lendemain: nouvelle cristallisation qui est filtrée, lavée à l'alcool et jointe aux cristaux précédents. On récupère ainsi 66,4 à 70,5 gr. d'acide mucique sous forme de son sel ammoniacal C₆H₈O₈(NH₄)₂ + ½H₂O (80—85 gr. de sel) qui peut être utilisé directement pour une nouvelle opération. Pour séparer l'acide allomucique qui se trouve dans le filtrat avec des produits d'altération non déterminés, on distille l'alcool dans le vide, on reprend le résidu par un litre d'eau et précipite par un excès d'acétate de plomb; le sel de plomb est filtré, lavé à l'eau, délayé dans 300 cm³ d'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On filtre le sulfure de plomb à chaud; le filtrat, concentré dans le vide à environ 100 cm³, laisse cristalliser 12 à 15 gr. d'acide allomucique pur; les eaux-mères en fournissent encore près de 2 gr., en ne comptant pas la lactone restée en solution.

L'acide allomucique ainsi préparé a les caractères, décrits dans le mémoire précédent: il se présente sous forme de tablettes rectangulaires, fondant avec dégagement des gaz, à 176°.

3,010 mgr. subst. ont donné 3,795 mgr. CO₂ et 1,312 mgr. H₂O

3,317 mgr. subst. ont donné 4,186 mgr. CO₂ et 1,443 mgr. H₂O

C ₆ H ₈ O ₈	Calculé C 34,30	H 4,76%
	Trouvé „ 34,39; 34,43	„ 4,88; 4,88%

Allomucate neutre de calcium. — Nous l'avons préparé par double décomposition au moyen du sel d'ammonium neutre et du chlorure de calcium. On filtre les globoïdes qui se déposent, les lave à l'eau et sèche à l'air. Ils contiennent 4 molécules d'eau de cristallisation dont 3 partent déjà à 110—115°; la quatrième n'est enlevée qu'à moitié, même à 130°.

0,2070 gr. subst. ont perdu, à 110—115°, 0,0361 gr. H₂O et donné 0,0886 gr. CaSO₄

0,2202 gr. subst. ont perdu, à 130°, 0,0442 gr. H₂O

C ₆ H ₈ O ₈ Ca + 4 H ₂ O	Calculé 3 H ₂ O 16,88	3½ H ₂ O 19,65	Ca 11,90%
	Trouvé „ 17,52	„ 20,08	„ 11,89%

Phénylhydrazide C₆H₈O₆(N₂H₂C₆H₅)₂. — 0,5 gr. d'acide allomucique sont dissous dans 6 cm³ d'eau chaude, mélangés avec 1 gr. de phénylhydrazine et chauffés au bain-marie bouillant, pendant 2 heures. On filtre le phénylhydrazide séparé, le lave à plusieurs reprises à l'eau

bouillante, puis à l'alcool; le produit séché pèse 0,45 gr. et fond, en se décomposant, à 218° (chauffe rapide).

4,4 mgr. subst. ont donné 0,574 cm³ N₂ (17,5°, 729 mm.)

C ₁₈ H ₂₂ O ₆ N ₄	Calculé N 14,36%
	Trouvé „ 14,70%

Il est probable qu'on obtiendra également l'isomérisation d'autres acides mono- et bibasiques par le même procédé à l'ammoniaque, ce qui, dans maints cas, simplifierait leur préparation.

Laboratoire privé du Dr S. Posternak, Chêne-Bougeries,
Genève.

Der Bau der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre ^{1) 2)}

von H. Staudinger.

(5. XI. 29.)

Heute, nachdem vor kurzem der 100jährige Geburtstag *August Kekulé's* in feierlicher Weise von der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Bonn begangen worden ist, ist es eine interessante und dankbare Aufgabe, zu zeigen, dass die neue Erkenntnis über den Bau der organischen Verbindungen, die von diesem Gründer und Meister der organischen Chemie ausging, auch dazu beitragen kann, Licht in das wichtigste Gebiet der organischen Chemie zu werfen, nämlich in den Bau der hochmolekularen Naturprodukte.

Es handelt sich dabei um zwei Gruppen von Stoffen; einmal um unlösliche Verbindungen, wie die Cellulose, Hornsubstanzen, also um „Gerüststoffe“ in der organischen Natur, und zweitens um solche Stoffe, die kolloidlösliche Bestandteile des Zellinhalts bilden, also um die Eiweissstoffe des Protoplasmas, Enzyme und weiter um Stärke und Kautschuk. Mit diesen Stoffen vermochte die organische Chemie bisher wenig anzufangen, da sie sich bis jetzt nur mit der Konstitutionsaufklärung reiner und einheitlicher Verbindungen beschäftigte. Bei diesen waren die den Organiker interessierenden Fragen im wesentlichen erledigt, wenn die Bindungsart der Atome in der Molekel festgestellt war, also wenn eine Formel für den Stoff aufgestellt werden konnte.

¹⁾ 32. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 26.—30. Mitt. siehe B. 62, 2893 (1929). 31. Mitt. Helv. 12, 1107 (1929).

²⁾ Vortrag, gehalten auf Einladung der I. G. Farbenindustrie Höchst am 17. Oktober 1929 dortselbst. Derselbe stellt einen kurzen Auszug eines Vortrages über das gleiche Thema auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung 1926 dar, der durch neuere Resultate ergänzt ist. Vergl. H. Staudinger, B. 59, 3019 (1926).

Bei den genannten Naturprodukten war dies nicht möglich, da deren Molekulargewicht nicht zu bestimmen war, und wenn diese früher als hochmolekular bezeichnet wurden, so wurde damit nur gesagt, dass sie andere Eigenschaften haben als die niedermolekularen Produkte von bekannter Konstitution, ohne dass ein definitiver experimenteller Beweis für ihre Molekelgröße geführt werden konnte.

I. Frühere Anschauungen von M. Bergmann, K. Hess, P. Karrer, H. Mark.

Neue Erkenntnis über den Bau dieser Produkte gewann man vor ungefähr einem Jahrzehnt durch die Feststellung, dass viele dieser Stoffe kristallisiert sind, eine Ansicht, die schon früher von *Nägeli*¹⁾, ferner von *Ambrohn*²⁾ ausgesprochen war, und zwar wurde der exakte Nachweis von *Scherrer*³⁾, *Herzog* und *Janke*⁴⁾, sowie von *J. R. Katz*⁵⁾ vermittelt Untersuchungen mit Röntgenstrahlen geliefert. Dabei wurde weiter die Erkenntnis gewonnen, dass der Elementarkörper, also der Baustein dieser Krystalle, sehr klein ist.

Man zog nun fälschlicherweise aus den Erfahrungen bei niedermolekularen kristallisierten Verbindungen den Schluss, dass die Molekelgröße nicht grösser sein könne als die Kantenlänge der Elementarzelle, und so schien es ausgeschlossen, dass diese Stoffe aus grossen Molekeln aufgebaut seien.

Deshalb entstand bei einer grossen Zahl von Forschern, die sich auf diesem Gebiet betätigten, die Meinung, dass die *Kekulé*'sche Strukturlehre zur Erkenntnis dieser Stoffe nicht ausreichend sei, und dass diesen Stoffen ein anderes Bauprinzip zukomme als den niedermolekularen unzersetzt flüchtigen und löslichen organischen Körpern. Und zwar sollten kleine Bausteine, wie sie durch die röntgenographische Untersuchung festgestellt waren, vermöge starker Nebenvalenzkräfte den so „nur scheinbar hochmolekularen“ Stoff aufbauen⁶⁾. Man dachte sich eine Entwicklung der organischen Chemie in ähnlicher Richtung wie die der Chemie der anorganischen Komplexverbindungen durch die neuen Anschauungen *A. Werner*'s⁷⁾; wie der Aufbau dieser Stoffe, z. B. der Metallammoniate, nur verstanden werden kann, wenn man von den alten *Kekulé*'schen Vorstellungen abgeht und sich neue Valenzvorstellungen bildet, so sollte es auch auf diesem Gebiet der organischen Chemie der Fall sein.

¹⁾ *A. Frey*, Die Micellartheorie von *Nägeli*, *Ostwald's Klassiker der exakten Naturwissenschaften* Nr. 227.

²⁾ *Koll. Z.* **20**, 173 (1917).

³⁾ *Zsigmondy*, *Kolloidchemie*, 3. Aufl., S. 408 (1920).

⁴⁾ *Z. physikal. Ch.* **139**, 235 (1928).

⁵⁾ *Chem. Z.* **49**, 353 (1925); **51**, 53 (1927); *Z. angew. Ch.* **38**, 439 (1925); **39**, 1201 (1926); *Koll. Z.* **36**, 300 (1925).

⁶⁾ *M. Bergmann*, *B.* **59**, 2973 (1926); *K. Hess*, *Chemie der Cellulose*, Leipzig 1928; *P. Karrer*, *Polymere Kohlehydrate*, Leipzig 1925.

⁷⁾ *A. Werner*, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Braunschweig 1913.

Am prägnantesten hat vielleicht diesen Gedanken *H. Mark*¹⁾ in seinem Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung formuliert, wo er in Anlehnung an die Vorstellungen *Bergmann's* sagte: „Ob man die ‚Mikro-bausteine‘ einer Substanz nach der Zerstörung des Krystallgitters — also bei einem Wechsel des Aggregatzustandes — als abgeschlossene Gruppen wiedererkennen kann, hängt davon ab, ob man Einwirkungen findet, die bloss die Gitterkräfte auflösen, ohne die ‚Mikro-bausteine‘ selbst anzugreifen. Dies wird um so wahrscheinlicher gelingen, je verschiedener die Kräfte, die den ‚Mikro-baustein‘ in sich zusammenhalten, gegenüber den Krystallisationskräften sind. Beim Hexamethylen-tetramin geht es sehr leicht: durch Auflösen in Wasser zerlegt man den Krystall glatt in seine ‚Mikro-bausteine‘. Dass dies bei den hochmolekularen Substanzen bisher noch nicht gelang, deutet darauf hin, dass die Gitterkräfte in ihnen nach Grösse und Art den innermolekularen Kräften vergleichbar sind: der ganze Krystallit erscheint als grosse Molekel.“

Für den Aufbau kolloidlöslicher Verbindungen wurden ganz ähnliche Anschauungen geäussert, worauf im VIII. Teil dieser Ausführungen eingegangen wird.

II. Konstitution der Hochmolekularen im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre.

Demgegenüber suchte ich die alten Auffassungen der Konstitution der hochmolekularen Produkte zu verteidigen²⁾ und es ergab sich eine Lösung der Frage nach dem Aufbau dieser Stoffe durch folgendes Vorgehen:

Wenn man die Konstitution von Stoffen mit so andersartigen Eigenschaften als die der gewöhnlichen niedermolekularen organischen Verbindungen aufklären will, dann ist es nicht zweckmässig, diese Untersuchung mit den Naturprodukten zu beginnen; denn diese haben einen komplizierten Bau, und weiter sind diese Produkte schwer zu reinigen, da hier die üblichen Reinigungsmethoden für organische Verbindungen, wie Destillation und Krystallisation, versagen. Man weiss daher nicht, wie weit die auffallenden Eigenschaften gerade bei den kolloidlöslichen Produkten von den Stoffen selbst oder von Beimengungen herrühren. So ist ja beim Kautschuk bekanntlich die Herstellung eines reinen Kohlenwasserstoffes nach *R. Pummerer*³⁾ ausserordentlich schwierig, und es ist fraglich, ob bei der Reinigung der Kautschuk nicht wesentlich verändert wird. Deshalb beschritt ich in Arbeiten, deren Beginn fast ein Jahrzehnt zurückliegt⁴⁾, einen anderen Weg. Ich versuchte mit einer Reihe von Mitarbeitern die

1) *B.* 59, 2998 (1928).

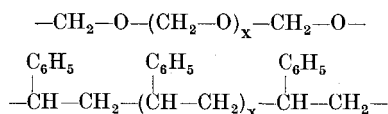
2) *H. Staudinger*, *B.* 59, 3019 (1926).

3) *R. Pummerer*, *B.* 60, 2148 (1927).

4) Vergl. *H. Staudinger*, *B.* 53, 1073 (1920).

Konstitution einfach gebauter hochpolymerer Produkte aufzuklären, die die charakteristischen Eigenschaften der Naturprodukte aufweisen, und zwar wurde als Beispiel eines völlig unlöslichen Körpers das Poly-oxymethylen¹⁾ gewählt, das ein Modell für den Bau der Cellulose abgibt²⁾. Als Beispiel für die kolloidlöslichen Stoffe wurde das Polystyrol³⁾ untersucht, das ein Modell für den Kautschuk⁴⁾ abgibt, und weiter Poly-vinyl-alkohol und Poly-vinyl-acetat⁵⁾ als Beispiele für kolloidlösliche organische Stoffe, die wie die Poly-saccharide und Poly-saccharidderivate gebaut sind, und endlich das poly-acrylsäure Natrium⁶⁾ als Modell für die Kolloide mit heteropolarem Charakter, wie die Eiweisstoffe.

Dieses Vorgehen hat den grossen Vorteil, dass man zum Unterschied von den Naturstoffen sehr einfach gebaute Verbindungen hat, bei denen die Bildung des polymeren Körpers aus dem Monomeren durch eine Formel leicht wiedergegeben werden kann. So schlug ich schon im Jahre 1920 vor⁷⁾, das Poly-oxymethylen wie das Polystyrol so zu formulieren, dass hier zahlreiche Einzelmolekeln zu langen Ketten vereinigt sind.



Weiter sind diese Produkte rein, da man diese Polymerisate von reinen Ausgangsmaterialien ausgehend herstellen kann. Verunreinigungen unbekannter Art, die die auffallenden Eigenschaften dieser Stoffgruppe hervorrufen könnten, kommen hier nicht in Betracht.

Nachdem jetzt die Untersuchungen über die Poly-oxymethylene und Poly-styrole in den Grundzügen abgeschlossen sind, zeigt sich, dass dieses Verfahren erfolgreich war und dass man auf diese Weise das Bauprinzip der unlöslichen wie der kolloidlöslichen Stoffe aufklären konnte, und zwar lassen sich die Eigenschaften dieser Stoffe verstehen, wenn man zu ihrer Konstitutionsaufklärung in konsequenter Weise die *Kekulé'sche* Strukturlehre anwendet.

III. Hochpolymere sind Gemische von Polymer-homologen.

Allerdings — und das ergeben diese Untersuchungen — müssen einige Begriffe, die bei den niedermolekularen Verbindungen angewandt werden, abgeändert und neu formuliert werden.

¹⁾ Vergl. Diss. *M. Lüthy*, Zürich 1923, ferner 3., 4. und 5. Mitt. über hochpolymere Verbindungen, *Helv.* **8**, 41, 65 u. 67 (1925); ferner 18. Mitteilung, *A.* **474**, 145 (1929) und Diss. *K. Frey*, Zürich 1926 und *R. Signer*, Zürich 1927.

²⁾ Vergl. *Z. physikal. Ch.* **126**, 425 (1927).

³⁾ Vergl. Diss. *M. Brunner* und *S. Wehrli*, Zürich 1926.

⁴⁾ Vergl. *B.* **62**, 241 (1929).

⁵⁾ *H. Staudinger*, *K. Frey* und *W. Starck*, *B.* **60**, 1782 (1927).

⁶⁾ Vergl. Diss. *E. Urech*, Zürich 1927. Ferner 31. Mitt., *Helv.* **12**, 1107 (1929).

⁷⁾ *B.* **53**, 1073 (1920).

Bei den niedermolekularen flüchtigen und löslichen organischen Verbindungen versteht man unter Molekel die kleinste Einheit, die im Gaszustand oder in Lösung vorhanden ist. In dieser Molekel sind alle Atome durch normale Covalenzen gebunden. In einem organischen Stoff, der nur im festen Zustand bekannt ist, kann man natürlich die kinetische Definition der Molekel nicht verwenden, wohl aber als Molekel die Summe aller Atome bezeichnen, die durch normale Covalenzen gebunden sind.

Weiter liegen bei höherpolymeren Produkten nicht einheitliche Stoffe vor, derart, dass alle Molekeln gleiche Grösse haben, sondern bei der Aneinanderkettung einzelner Grundmolekeln entstehen Molekeln, die sich durch die Länge unterscheiden, sonst aber den gleichen Bau besitzen. Diese polymeren Stoffe bestehen also aus Gemischen von Polymerhomologen; aber wesentlich für ihre Untersuchung ist, dass sie polymer-einheitlich sind, also aus einem Gemisch von Stoffen gleichen Bauprinzips bestehen¹).

IV. Konstitutionsaufklärung der Poly-oxymethylene.

Es erhebt sich die Frage, ob man überhaupt in den Bau und die Grösse einer Molekel eindringen kann bei einem Stoff, der vollständig unlöslich ist, wie das Poly-oxymethylen. Dies ist der Fall, und zwar auf folgenden Wegen.

Durch Abbau des unlöslichen Poly-oxymethylens²) z. B. mit Essigsäure-anhydrid oder mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhält man, falls diese Stoffe in unzureichender Menge (1 Mol.) mit dem Poly-oxymethylen (z. B. 5 Mol.) zur Reaktion gebracht werden, ein Gemisch von löslichen Poly-oxymethylen-diacetaten bzw. Poly-oxymethylen-dimethyläthern. So konnten Produkte hergestellt werden, die 1—20 Formaldehydgruppen in der Kette haben. Der Zerfall der ursprünglichen langen Molekel kann mit dem Zerbrecen eines langen dünnen Glasfadens in Stücke verschiedener Grösse verglichen werden. Das Gemisch der Abbauprodukte liess sich in normaler Weise durch fraktionierte Destillation und Krystallisation trennen, und die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge hier verfolgen.

Durch einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften dieser Abbauprodukte, deren Molekulargewicht und Kettenlänge bestimmt werden kann, mit denen der unlöslichen Poly-oxymethylene, deren Molekulargewicht fraglich ist, ergibt sich, dass diese weit längere Ketten enthalten müssen als jene, also weit grössere Molekeln, und dass mindestens 100 Formaldehydgruppen zu grossen Molekeln, Makromolekeln verknüpft sind. Denn auch hier bei diesen polymer-homologen Verbindungen ändern sich, wie bei den homologen, die physikalischen

¹) Vergl. *H. Staudinger*, *Z. angew. Ch.* **42**, 37 (1929). Vergl. auch *B.* **59**, 3019 (1926).

²) *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* **8**, 41 und 65 (1925); *H. Staudinger*, *R. Signer*, *H. Johner*, *M. Lüthy*, *W. Kern*, *D. Russidis*, *O. Schweitzer*, *A.* **474**, 145 (1929).

Eigenschaften mit der Zunahme der Molekelgrösse und dem dadurch bedingten Anwachsen der zwischenmolekularen Kräfte. Die Unlöslichkeit des Poly-oxymethylens ist also dadurch hervorgerufen, dass diese Substanz aus grossen Molekeln aufgebaut ist.

Es ergab sich dabei eine weitere Schwierigkeit, nämlich dass nicht 1 Poly-oxymethylen existiert, sondern nach den bekannten Untersuchungen von *Auerbach* und *Barschall*¹⁾ 4 Poly-oxymethylene, das α -, β -, γ - und δ -Poly-oxymethylen, die diese durch Unterschiede in der Löslichkeit und der Dampftension charakterisieren, ohne etwas über die Ursache dieser Verschiedenheit aussagen zu können, und diese Unterschiede sind beträchtlich und auffallend. Die α - und β -Poly-oxymethylene sind in Natriumsulfit und Natronlauge löslich, während das γ -Poly-oxymethylen auch bei stundenlangem Kochen nicht verändert wird.

Es zeigte sich nun hier, dass dieses verschiedene Verhalten auf einem Unterschied in der Konstitution beruht, und zwar darauf, dass das α -Poly-oxymethylen ein hochmolekulares Poly-oxymethylen-hydrat, das γ -Poly-oxymethylen ein hochmolekularer Poly-oxymethylen-dimethyläther ist. Die Spaltung dieser Ketten durch Alkalien erfolgt an ihrem Ende, und wird durch die Äthergruppe verhindert. Es ist dabei auffallend, dass eine Gruppe, wie beim γ -Poly-oxymethylen die Methoxylgruppe, die sich infolge ihrer geringen Menge (sie macht nur ungefähr 1% der Molekel aus) dem analytischen Nachweis leicht entziehen könnte, die Reaktion dieser Stoffe so weitgehend beeinflusst. Man kann darum das verschiedene Verhalten des α - und γ -Poly-oxymethylens in bezug auf ihren Abbau als Modellversuch für die Wirkung der Hormone betrachten, die sich ja auch dadurch charakterisiert, dass ausserordentlich kleine Mengen weitgehende Veränderungen in den Umsetzungen der hochmolekularen Produkte, der Eiweissstoffe und Enzyme herbeiführen.

Da sich beim γ -Poly-oxymethylen die charakteristischen Endgruppen der Molekel, die Methoxylgruppen, quantitativ bestimmen lassen, so hat man hier eine neue Möglichkeit, die durchschnittliche Molekelgröße zu bestimmen, und zwar viel genauer als nach der oben genannten Methode durch einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften. Da der Methoxylgehalt ca. 1% beträgt, so müssen auf eine Methoxylgruppe ca. 100 Formaldehydmolekeln kommen. Da an jedem Ende der Kette eine Methoxylgruppe steht, so müssen 200 Formaldehydgruppen zu einer grossen Molekel vereinigt sein. Das Durchschnittsmolekulargewicht des γ -Poly-oxymethylens beträgt danach ca. 6000.

Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit besteht also darin, dass man auch bei unlöslichen hochmolekularen Stoffen ihren Bau im Sinne der *Kekulé'schen* Strukturlehre völlig aufklären kann.

¹⁾ Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes **22**, 607 (1905); **27**, 183 (1907).

V. Krystallbau der Poly-oxymethylene.

Es kommt nun die weitere Frage, wie ein solcher Stoff, der sich aus sehr langen, aber ungleich grossen Molekeln zusammensetzt, krystallisiert. Es ist darauf hinzuweisen, dass man bei diesen Stoffen, wie bei Krystallen von niedermolekularen Verbindungen, zwischen Molekelgitterkräften und Hauptvalenzgitterkräften zu unterscheiden hat¹⁾. Der Krystall ist also hier anders als der Diamant oder der rote Phosphor gebaut, wo alle Atome in allen Richtungen durch Hauptvalenzgitterkräfte gebunden sind. Wie bei den niedermolekularen organischen krystallisierten Stoffen, sind auch bei den hochmolekularen nur die Atome durch Hauptvalenzgitterkräfte gebunden, die zur Molekel gehören.

Die einzelnen Molekeln, ob sie gross oder klein sind, stehen im Krystall durch Molekelgitterkräfte, die die Grössenordnung von *van der Waals'schen* Kräften haben, in Verbindung. Die röntgenographischen Untersuchungen der Poly-oxymethylene durch *Mie* und *Hengstenberg*²⁾ ergaben dann weiter, dass in den Krystallen derselben die langen Poly-oxymethylenketten parallel gelagert sind. Die für das chemische Verhalten wichtigen Endgruppen zeigen dabei Unregelmässigkeiten im Krystall, die bei röntgenometrischen Untersuchungen nicht beobachtet werden können. Ein solcher krystallisierter Stoff aus sehr langen, ungleich grossen Molekeln, Makromolekeln, wird als Krystallit bezeichnet³⁾. Um dessen Gitter von dem Molekelgitter, das sich aus einheitlich grossen Molekeln zusammensetzt, zu unterscheiden, wurde ersteres Makromolekelgitter genannt.

Der Krystallbau dieser hochmolekularen Stoffe kann dabei sehr leicht an Modellen veranschaulicht werden, die aus dünnen Stäben verschiedener Länge bestehen. Fasst man solche Stäbe in ein Bündel zusammen, so hat man das Modell eines Krystallites. Kürzere Stäbe einheitlicher Länge, in ein Bündel zusammengefasst, geben dann ein Modell des Krystalls von einheitlichen niedermolekularen Poly-oxymethylenderivaten, die aus Molekeln gleicher Kettenlänge bestehen⁴⁾.

VI. Bildung der Poly-oxymethylenkrystalle.

Molekeln relativ niedermolekularer Poly-oxymethylenderivate sind in Lösung existenzfähig. Krystalle bilden sich hier in derselben Weise, wie solche aus Lösungen anderer niedermolekularer Substanzen entstehen, nämlich dadurch, dass sich die fertigen Molekeln gittermässig anordnen, und zwar lagern sich die Fadenmolekeln wie die Paraffinketten im Krystall parallel.

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *R. Signer*, Über den Krystallbau hochmolekularer Verbindungen, *Z. Kristallogr.* **70**, 193 (1929); ferner auch *A.* **474**, 145 (1929).

²⁾ *H. Staudinger*, *H. Johner*, *R. Signer*, *G. Mie* und *J. Hengstenberg*, *Z. physikal. Ch.* **126**, 425 (1927).

³⁾ *H. Staudinger*, *R. Signer*, *Z. Kristallogr.* **70**, 193 (1929).

⁴⁾ Vergl. die 11. Mitt. über hochpolymere Verbindungen, *Helv.* **11**, 1047 (1928).

Ganz anders entstehen aber die hochmolekularen Poly-oxymethylen-derivate. Die ausserordentlich langen Molekeln, die deren Krystalle aufbauen, sind als isolierte Molekeln in Lösung nicht existenzfähig. Sie zerfallen beim Versuch, sie zu lösen, infolge der *Brown'schen* Molekularbewegung in kleinere Bruchstücke. Diese Makromolekeln verdanken ihre Existenz also nur dem Umstand, dass sie in ein Krystallgitter eingelagert sind und so ihre Beweglichkeit verloren haben. So ist ja auch ein einzelner Glasfaden ausserordentlich zerbrechlich, während ein Bündel derselben widerstandsfähig ist.

Diese hochmolekularen Poly-oxymethylene können also nicht derart entstehen, dass sich zuerst in der Lösung die langen Molekeln ausbilden und diese sich dann gittermässig anordnen, sondern diese nur im krystallisierten Zustand existenzfähigen Molekeln bilden sich im Krystall selber aus und wachsen gleichzeitig mit demselben; und zwar werden Formaldehydmolekeln aus der Lösung oder aus dem Gaszustand an Krystallkeime, die sich aus kurzen Poly-oxymethylenketten bilden, derart angelagert, dass bei der Einlagerung in den Krystall gleichzeitig eine normale Covalenzbindung der angelagerten Grundmolekel erfolgt. Die Polymerisation findet also hier im festen Zustande statt. So ist die Bildung wie die Existenz dieser Gruppe von hochpolymeren Körpern, diesen einaggregatigen Stoffen, eigenartig und charakteristisch verschieden von den niedermolekularen Produkten, die in Lösung oder im Gaszustand existenzfähig sind und deren Molekeln in diesem Aggregatzustand sich bilden.

VII. Cellulose.

Nachdem bei den Poly-oxymethylenen gezeigt worden ist, wie lange Molekeln einen Krystall aufbauen können, sind die eingangs erwähnten Argumente gegen die hochmolekulare Natur der Cellulose hinfällig. Bei derselben treffen wir in bezug auf die Existenzfähigkeit und die Bildung der Makromolekeln ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den einaggregatigen Poly-oxymethylen-derivaten. Auch hier liegen lange Fadenmolekeln, Makromolekeln vor, die nur im Krystall existenzfähig sind. Die Cellulose selbst ist unlöslich, erst Cellulosederivate können in Lösung gehen.

Die Molekeln der Cellulose entstehen in gleicher Weise wie die Poly-oxymethylenmolekeln derart, dass die einzelnen Grundmolekeln in den Krystall eingelagert werden und dass gleichzeitig mit dem Krystallwachstum auch die Makromolekel der Cellulose entsteht. Sie entstehen also nicht in Lösung.

Die Parallele zwischen Cellulose und Poly-oxymethylenen gewinnt dadurch besonders Bedeutung, dass es gelang, Fäden von Poly-oxymethylen herzustellen, die Faserstruktur haben, also Produkte zu gewinnen, die ähnlich gebaut sind wie die Cellulosefaser¹⁾.

¹⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927).

Dass auf Grund der *Haworth'schen Formel*¹⁾ der Cellulose der Krystallbau derselben vollständig mit der Kettenformel in Einklang zu bringen ist, haben dann *O. L. Sponsler* und *W. H. Dore*²⁾ und neuerdings *K. H. Meyer* und *H. Mark*³⁾ in ihren schönen Arbeiten gezeigt.

VIII. Ältere Ansichten über den Bau der organischen Kolloide.

Noch komplizierter als die Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen organischen Verbindungen, die nur im festen Zustand vorkommen, ist die der kolloidlöslichen Stoffe, zu denen der Kautschuk, die kolloidlöslichen Poly-saccharide und Poly-saccharidderivate und endlich die Eiweisstoffe gehören. Hier findet man die verschiedenartigsten Auffassungen über die Konstitution und über den Aufbau der Kolloidteilchen. Es können hier nur einige der charakteristischsten Vorstellungen angeführt werden. *M. Bergmann* und andere Forscher vermuteten, dass sich auch bei diesen Stoffen die klassische organische Strukturlehre nicht anwenden lasse, sondern dass diese Stoffe ein ähnliches Aufbauprinzip wie die ganz unlöslichen Stoffe haben: es sollen Individualgruppen infolge der starken Nebenvalenzen sich zu Kolloidteilchen vereinigen.

Eine weitere Vorstellung sucht Analogien zum Aufbau der Kolloidteilchen der Seifen, die bekanntlich durch Assoziation fettsaurer Salze entstehen; diese elektrisch geladenen Teilchen werden als Micellen bezeichnet. So nahm z. B. *C. Harries*⁴⁾ an, dass sich eine relativ kleine Grundmolekel zu dem Kolloidteilchen des Kautschuks assoziiere, eine Vorstellung, die dann hauptsächlich von *R. Pummerer*⁵⁾ weitergeführt und experimentell zu stützen versucht wurde.

Hierher gehören auch die Vorstellungen von *K. H. Meyer* und *H. Mark*⁶⁾ über den Aufbau hochmolekularer Substanzen, die den Micellarbegriff allerdings meist in anderer Weise anwenden, und zwar im Sinne *Nägeli's* und dessen Anschauungen allgemeiner zu gestalten suchen. Bekanntlich benannte *Nägeli* den Krystallit der Cellulose als Micell. Dieses Micell schien nach den interessanten Versuchen von *R. O. Herzog*⁷⁾ auch in der Lösung von Cellulosederivaten aufzutreten, und so glaubten *K. H. Meyer*⁸⁾ und *H. Mark* das Wesen der hochmolekularen Stoffe in einem micellaren Aufbau erkennen zu können. Diese Micellarauffassung stand im Vordergrund des Interesses auf der

¹⁾ Vergl. z. B. *N. W. Haworth*, *Helv.* **11**, 534 (1928).

²⁾ *O. L. Sponsler* und *W. H. Dore*, *Colloid Symposium Monograph* **1926**, S. 176.

³⁾ *K. H. Meyer*, *H. Mark*, *B.* **61**, 593 (1928).

⁴⁾ *C. Harries*, *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten*, Berlin, Verlag Springer 1917.

⁵⁾ Vergl. *B.* **60**, 2167 (1927).

⁶⁾ *K. H. Meyer*, *Z. angew. Ch.* **41**, 935 (1928).

⁷⁾ *J. physical. Chem.* **30**, 457 (1926). *C.* **1926** II, 387.

⁸⁾ *K. H. Meyer*, *Biochem. Z.* **208**, 1 (1929).

Hamburger Naturforscherversammlung 1928, und *H. Mark*¹⁾ sagte damals: „Auch die Messung der Viskosität und ihre Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Lösungsmittel versprechen wertvolle Aufschlüsse über die Struktur der solvatisierten Micelle zu geben.“

IX. Primärteilchen organischer Kolloide = Makromolekeln im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre.

Gegenüber diesen Auffassungen nahm ich an, dass die Molekeln organischer Substanzen so gross sein können, dass sie die Grösse von Kolloidteilchen besitzen; denn bei der grossen Bindefähigkeit des Kohlenstoffes ist es möglich, dass sich ausserordentlich grosse Molekeln ausbilden können. Allerdings — und dies ist der gewichtigste Einwand, den man gegen diese Auffassung machen könnte — kann man dieser Vorstellung entgegenhalten, dass Molekeln von der Grössenordnung von Kolloidteilchen, also von einem Molekulargewicht von schätzungsweise 100,000 überhaupt nicht mehr löslich sind. Denn man macht in homologen Reihen oft die Erfahrung, dass mit steigendem Molekulargewicht die Löslichkeit der Stoffe sehr gering wird. Deshalb könnte man vermuten, dass auch bei anderen organischen Verbindungen ähnlich wie bei den fettsauren Salzen von einer gewissen Grösse der Molekeln ab anormale Verhältnisse eintreten, so dass die normale Löslichkeit in die Kolloidlöslichkeit übergeht. Es handelt sich zwar hier um Substanzen von ganz verschiedenem Bau, die Seifen sind heteropolar, Kohlenwasserstoffe, wie Kautschuk, dagegen homöopolar. Doch könnte auch bei diesen homöopolaren Verbindungen von einer bestimmten Grösse der Molekel an die normale Löslichkeit aufhören und Bildung von Kolloidteilchen infolge starker intermicellarer Kräfte erfolgen, entsprechend der Auffassung *K. H. Meyer's* über den Bau der hochmolekularen Verbindungen.

Es sind also folgende zwei Möglichkeiten für den Bau der Teilchen organischer Kolloide vorhanden: 1. können alle Grundmolekeln, die im Kolloidteilchen enthalten sind, durch normale Covalenzen, Hauptvalenzen, verknüpft sein. In diesem Fall ist das Kolloidteilchen eine Makromolekel²⁾, und es lässt sich dann für dieses eine Formel im Sinne der *Kekulé'schen* Strukturlehre aufstellen; es besteht dann zwischen den niedermolekularen und höchstmolekularen Substanzen kein prinzipieller Unterschied.

Sind dagegen 2. die Kolloidteilchen micellar aufgebaut oder sind kleine Individualgruppen durch besondere zwischenmolekulare Kräfte zu grösseren sekundären Gebilden vereinigt, dann ist die Bindungsart der Atome durch normale Covalenzen nur für die Individualgruppe

¹⁾ *H. Mark*, Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung, Naturwissenschaften **1928**, 892.

²⁾ *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, *Helv.* **5**, 788 (1922).

bezw. für die Hauptvalenzkette, also die relativ kleine Molekel, festzustellen. Der Zusammenhalt dieser kleinen Gruppen im Kolloidteilchen wird dagegen durch zwischenmolekulare Kräfte bedingt, die nicht durch eine Strukturformel im Sinne der klassischen Strukturlehre wiedergegeben sind.

X. Bau des Poly-styrols¹⁾.

Wenn man den Bau solcher Kolloidteilchen untersuchen will, so wird man zuerst den einfachsten Fall betrachten, den Aufbau eines Kolloidteilchens eines Kohlenwasserstoffes. Es ist dabei vorteilhaft, statt des Naturproduktes Kautschuk ein synthetisches Produkt, wie das Poly-styrol, zu erforschen, da man dieses rein, d. h. polymer-einheitlich gewinnen kann und da weiter sein Aufbau sehr einfach ist, da hier nur eine Aneinanderreihung der ungesättigten Molekeln zu grösseren gesättigten Molekeln in Betracht kommen kann.

Das in der Kälte hergestellte Poly-styrol ist die bekannte sehr zähe, glasartige Masse, die beim Erwärmen auf 100° kautschukähnliche Eigenschaften annimmt. Das Produkt löst sich unter starken Quellungserscheinungen in organischen Lösungsmitteln, und selbst recht verdünnte Lösungen von ½—1% sind ausserordentlich viskos; es bildet also typisch kolloide Lösungen.

Der Bau der Kolloidteilchen lässt sich hier aufklären und nachweisen, dass sie Makromolekeln darstellen, und zwar durch folgende Untersuchungen.

Durch Änderung der Bedingungen bei der Polymerisation gelingt es, die verschiedenartigsten Polymerisate des Styrols herzustellen. Bei rascher Polymerisation mit Katalysatoren erhält man pulverige Produkte, die sich ohne zu quellen lösen und niederviskose Lösungen geben. Diese Produkte haben also ein ganz anderes Aussehen und Verhalten als das in der Kälte hergestellte Polymerisat. Polymerisiert man weiter Styrol bei wechselnden Temperaturen, so erhält man in der Hitze bei 200°—250°, also bei rascher Polymerisation, Produkte, die den durch Polymerisation mit Katalysatoren hergestellten gleichen.

Je tiefer die Temperatur ist, je langsamer also die Polymerisation verläuft, um so zähere Produkte bilden sich, um so mehr quellen sie bei Behandlung mit Lösungsmitteln, und gleichkonzentrierte Lösungen sind um so höher viskos.

Es ist also hier die Frage zu lösen, ob das verschiedene Aussehen und Verhalten der Produkte auf einem Unterschied in der Micellgrösse beruht; denn es könnte ein und dieselbe Grundmolekel zu Kolloidteilchen verschiedener Grösse aggregiert sein. Oder sind die Unterschiede darauf zurückzuführen, dass die Stoffe einen verschiedenen Polymerisationsgrad haben. Dann beruhen, wie bei niedermolekularen

¹⁾ H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, B. 62, 241 (1929); vergl. Diss. M. Brunner, Zürich 1926, und S. Wehrli, Zürich 1926.

Stoffen einer homologen Reihe die Unterschiede im physikalischen Verhalten auf Unterschieden in der Molekelgrösse. Die verschiedenen Polymerisate sind dann polymer-homolog — und letzteres ist der Fall.

Die mit Katalysatoren hergestellten Poly-styrole bestehen aus einem Gemisch von relativ niedermolekularen Polymerisaten. Die Anfangsglieder, das dimere, trimere und tetramere Styrol liessen sich aus solchen Gemischen rein abtrennen, da hier die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Gliedern genügend gross sind¹⁾.

Die höheren Polymerisate mit dem Polymerisationsgrad 5—100 liegen als Gemische vor; aber diese Gemische lassen sich durch Behandeln mit Lösungsmitteln in Fraktionen von höherem und niederem Durchschnittspolymerisationsgrad zerlegen, da die Löslichkeit in einigen Lösungsmitteln mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt. Das Durchschnittsmolekulargewicht dieser Einzelfraktionen lässt sich in normaler Weise bestimmen, da die osmotischen Gesetze hier noch gelten.

Diese Gemische von relativ niedermolekularen Polymerisaten verhalten sich also wie andere niedermolekulare Substanzen. An den Fraktionen mit verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht lässt sich nun verfolgen, wie sich die physikalischen Eigenschaften mit der Kettenlänge ändern. Ganz besonders wichtig ist dabei die Feststellung, dass die Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen, z. B. 10-proz. Lösungen (das sind Lösungen, die 1 Grundmolekel, d. h. 104 g Styrol im Liter gelöst enthalten) mit steigendem Polymerisationsgrad stark zunimmt.

Diese relativ niedermolekularen Poly-styrole mit dem Polymerisationsgrad bis 100, also mit einem Durchschnittsmolekulargewicht bis 10000, sind durch Übergänge kontinuierlich verbunden mit dem in der Kälte hergestellten Poly-styrol, das typisch kolloide Lösungen bildet und dessen Zusammensetzung fraglich ist. Da bei den ersteren niederviskos-löslichen Produkten sich ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht ergeben hat, so kann man annehmen, dass ein solcher auch bei den höher und hochviskos-löslichen besteht und dass hier die hohe Viskosität der Lösung durch Molekeln von besonderer Länge hervorgerufen wird. Die relative Viskosität eines Poly-styrols mit dem Molekulargewicht 1000 ist in 0,1-molarer Lösung ca. 1,1, die eines Produktes vom Molekulargewicht 10000 ist 1,4. Lösungen des in der Kälte hergestellten Poly-styrols haben in gleicher Konzentration die relative Viskosität 4—6, also hier müssen sehr viel grössere Molekeln vorliegen als in den niederviskosen Lösungen.

Allerdings gelten gerade für letztere Lösungen nicht mehr die normalen Strömungsverhältnisse, sondern es treten beträchtliche Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz auf. Man kann trotz-

¹⁾ Vergl. Diss. W. Heuer, Freiburg 1929.

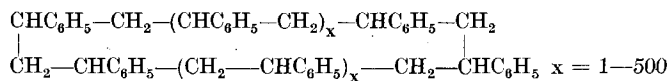
dem annehmen, dass in der Grössenordnung ca. 1000 Grundmolekeln zu einer grossen Molekel verbunden sind, dass also die Poly-styrole, die hochviskose Lösungen geben, ein Molekulargewicht von 100000 haben. Bei Kautschukteilchen hat man Molekeln dieser Grössenordnung festgestellt¹⁾.

Wichtig ist dabei der Nachweis, dass die gelösten Teilchen wirklich Molekeln und nicht Micellen sind; dies liess sich dadurch zeigen, dass die relative Viskosität der Lösung auch bei verschiedenen Temperaturen sich nicht ändert. Bei Temperatursteigerung müsste die Grösse von Micellen bzw. Assoziationen verändert werden, und dies müsste in einer Verkleinerung der relativen Viskosität bei höherer Temperatur zum Ausdruck kommen²⁾.

Demnach sind also auch Makromolekeln löslich. Der grosse Unterschied in der Löslichkeit hochmolekularer Verbindungen beruht darauf, dass die zwischenmolekularen Kräfte je nach dem Bau der Molekeln eine ganz verschiedene Grösse haben. Bei den Paraffinen und Polyoxymethylenen sind sie infolge des symmetrischen Baues viel grösser als bei den asymmetrisch gebauten Poly-styrolen; deshalb sind Paraffine vom Molekulargewicht 1000 fast unlöslich, während Poly-styrolmolekeln vom Molekulargewicht 100000 noch in Lösung gehen können.

In den Kolloidteilchen einer Poly-styrollösung liegen also sehr lange Molekeln vor, die eine ca. 1000mal grössere Länge haben, als ihr Durchmesser beträgt. Sie haben also nur in einer Richtung kolloide Dimensionen, in der anderen Richtung niedermolekulare, und sind so langen Fäden zu vergleichen. Wie einzelne lange Glasfäden werden diese Fadenmolekeln mit zunehmender Länge immer zerbrechlicher, und zerfallen bei Temperaturerhöhung sehr leicht in einzelne Bruchstücke. Dieses Verkracken der Makromolekeln macht sich durch eine irreversible Abnahme der Viskosität bemerkbar.

Was schliesslich die endgültige Konstitution dieser langen Fadenmolekeln betrifft, so kann man aus dem Bau der niedermolekularen Produkte, die ringförmig sind, annehmen³⁾, dass hier sehr hochmolekulare Ringe vorliegen, in denen beide Ringhälften parallel gelagert sind, eine Annahme, die nach den Untersuchungen von *I. R. Katz*⁴⁾ über die Gestalt vielgliedriger Ringe ausserordentlich wahrscheinlich ist; die Molekeln sind also Doppelfäden zu vergleichen, bei denen die Einzelfäden parallel gelagert sind. Die polymer-homologen Poly-styrole sind demnach folgendermassen zu formulieren:



¹⁾ Vergl. *Wo. Ostwald*, *Koll. Z.* **49**, 60 (1929).

²⁾ *H. Staudinger* und *W. Heuer*, *B.* **62**, 2933 (1929).

³⁾ *H. Staudinger* und *F. Breusch*, *B.* **62**, 442 (1929).

⁴⁾ *I. R. Katz*, *Z. angew. Ch.* **42**, 569 (1929).

Also die Kolloidmolekeln lassen sich durch Strukturformeln im Sinne der *Kekulé'schen* Valenzlehre formulieren.

XI. Kautschuk.

Nachdem so der Bau des Poly-styrols aufgeklärt ist, ist anzunehmen, dass auch Kautschuk und Guttapercha ganz ähnlich konstituiert sind, da Stoffe, die ein so ähnliches Verhalten zeigen, nicht prinzipiell verschieden gebaut sein können. Die kolloiden Eigenschaften des Kautschuks sind also nicht durch einen besonderen micellaren Bau¹⁾ bedingt, sondern dadurch, dass sehr grosse Molekeln, die beim Erhitzen leicht verkrackt werden, diese Stoffe aufbauen²⁾.

Die beträchtlichen Unterschiede zwischen Kautschuk und Guttapercha beruhen wahrscheinlich auf einer cis-trans Isomerie infolge der Doppelbindung, da bei den gesättigten Derivaten die Unterschiede zwischen denselben verschwinden, z. B. sind Hydrokautschuk und Hydroguttapercha gleich³⁾.

XII. Einteilung der organischen Kolloide.

Die Kolloide, die ihre Kolloidnatur dem Umstand verdanken, dass sie aus langen Molekeln aufgebaut sind, die also nur in einer Richtung kolloide Dimensionen haben, sollen als *Molekelkolloide* bezeichnet werden, um sie von Assoziationskolloiden (Micellkolloiden), z. B. von den Seifen, zu unterscheiden, bei denen das Kolloidteilchen aus kleineren Molekeln sich aufbaut. Die relativ niedermolekularen Glieder der Molekelkolloide, die dabei noch nicht die charakteristischen Eigenschaften der Kolloide besitzen, die sich ohne Quellung lösen und niederviskose Lösungen geben, die ferner dem *Hagen-Poiseuille'schen* Gesetz gehorchen, werden als *Hemikolloide* bezeichnet. Es sind bei den Polystyrolen die Produkte vom Molekulargewicht 1000—10000. Die sehr hochmolekularen Produkte, die sich aus den sehr labilen Makromolekeln aufbauen, werden *Makromolekelkolloide* oder *Eukolloide*⁴⁾ benannt, da sie die wahren Kolloide im *Graham'schen* Sinn darstellen. Sie quellen sehr stark; ihre Lösungen sind hochviskos und zeigen Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille'schen* Gesetz, da die normalen Strömungsverhältnisse durch die langen Molekeln behindert werden.

Viel komplizierter wie diese reinen homöopolaren Kohlenwasserstoffe sind die hochmolekularen Produkte gebaut, die noch Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen enthalten, also hochmolekulare Alkohole, wie der Polyvinylalkohol oder die Stärke, oder andere lösliche Polysaccharide, und weiter die Polyacrylsäure⁵⁾. Denn hier können infolge

1) Vergl. die Ansichten von *K. H. Meyer* und *H. Mark*, B. **61**, 1939 (1928).

2) *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, A. **468**, 1 (1929).

3) Vergl. *W. Widmer*, Diss. Zürich 1925.

4) Vergl. *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **32**, 2 (1923). *H. Staudinger*, B. **62**, 2827 (1929).

5) Vergl. Diss. *E. Urech*, Zürich 1927.

der Hydroxylgruppen koordinative Bindungen zwischen den einzelnen Molekeln eintreten infolge des starken Dipolcharakters dieser Gruppen. Es liegen nicht einfach homöopolare Molekelkolloide vor, sondern koordinative Molekelkolloide. Ganz besonders interessant sind schliesslich die heteropolaren Molekelkolloide, z. B. das acrylsaure Natrium, die polywertige Ionen enthalten und dadurch besonders starke Solvatisierungserscheinungen zeigen; gleiches beobachtet man bei der Viskose und schliesslich bei dem Eiweiss.

Die Molekelkolloide sind Kolloidteilchen von ganz anderem Bau, als die bisher meist untersuchten, ultramikroskopisch sichtbaren Kolloidteilchen der anorganischen Chemie, z. B. die der Metalle; diese stellen entsprechend der *Ostwald*'schen Definition der Kolloide nur eine bestimmte Verteilungsform eines Stoffes dar, es sind Suspensoide oder Emulsoide. Die Molekelkolloide sind dagegen nicht eine zufällige Verteilungsform, sondern bei ihnen ist eine niedermolekulare Verteilung nicht möglich, da ja das Kolloidteilchen mit der Molekel identisch ist.

In der Erforschung der Molekelkolloide, also in der Konstitutionsaufklärung dieser ausserordentlich kompliziert gebauten grossen Molekeln wird die organische Chemie noch ein grosses Betätigungsfeld haben. Die wichtigsten Umsetzungen der organischen Natur, wie die Reaktionen der Eiweisstoffe sind Reaktionen von Molekelkolloiden, und hier ist bei dem komplizierten Bau eine unendliche Mannigfaltigkeit von chemischen Umsetzungen möglich. Hier wird noch die organische Chemie unermessliche Aufgaben finden, wenn sie im Sinne der *Kekulé*'schen Strukturlehre den Bau dieser Stoffe aufzuklären sucht. Die Konsequenzen dieser Lehre sind durch die Darstellung der ca. 200 000 bekannten organischen Verbindungen nicht etwa erschöpft, wie man es heute vielfach ausgesprochen hat, sondern die *Kekulé*'sche Strukturlehre wird in der Aufklärung der Konstitution der hochmolekularen Naturprodukte noch ihr wichtigstes Arbeitsfeld finden.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgenössischen Technischen
Hochschule.

Freiburg i. Br., Chemisches Universitätslaboratorium.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1929.

Juin.

151. *Blumfeldt (Alex. E.)*. Zur Konstitution des Bakelit C. Zürich. — Ch. Z. **53**, 493.
152. *Brunner (Ernst P.)*. Oxydationen mit gasförmigem Fluor. Diss. Basel (Prof. Fichter).
153. *Capeller (Richard de)*. Sur la condensation de l' α -butylène avec le toluène et le xylène. Nitration des produits obtenus. Thèse. Genève (Dr. Goudet).
154. *Castan (P.)*. Quelques récents progrès de la chimie des glucides. — Revue gén. des sciences, **11**, 361.
155. *Christ (Andreas)*. Über ein neuartiges Lokalanästheticum aus der Chinolinreihe. Basel. Chirurg. Klinik der Univ. — Narkose und Anästhesie, **2**, 161.
156. *Dutoit (Paul)* et *Zbinden (Christian)*. Analyse spectrographique des cendres de sang et d'organes. Lausanne. — C. r. **188**, 1628.
157. *Ephraïm (Fritz)* und *Priyadarajan (Ráy)*. Über Spektralverschiebung bei Praseodymverbindungen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **62**, 1509.
158. *Ephraïm (Fritz)* und *Priyadarajan (Ráy)*. Über Spektralverschiebung bei Neodymverbindungen. — B. **62**, 1520.
159. *Ephraïm (Fritz)* und *Priyadarajan (Ráy)*. Lanthaniden-Kontraktion und Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung. Änderungen des Samarium-Spektrums. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **62**, 1639.
160. *Fellenberg (Th. von)* und *Steiner (Maximilian)*. Das Jod. Der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung von Jod in organischem und organisiertem Material auf mikrochemischem Wege. Bern. — Mikrochemie, **7**, 242.
161. *Högl (Otto)*. Versuch einer Bilanz der Wirkungen verschiedener Weinbestandteile auf den Siedepunkt des Weines. Zürich. Kantonales Lab. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel, **57**, 288.
162. *Humm (W.)*. Zur Bestimmung der Chlorverbrauchszahl (Sieberzahl) von Sulfitzellstoffen. Attisholz. — Papierfabrikant, **27**, 387.
163. *Joye (P.)* et *Demont (P.)*. Sur la densité de l'hydrate de calcium et le rôle de ce corps dans le retrait du ciment Portland. Fribourg. Inst. de physique de l'Univ. — J. chim. phys. **26**, 317.
164. *Kutter (F.)*. Über das Verhalten einiger Metalle gegen Würze und Bier. Versuchstation schweizer. Brauereien. — Zeitschr. ges. Brauwesen, **52**, 13, 27.
165. *Kwong (Sham Chi)*. Zur Kenntnis der Färbepvorgänge. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
166. *Leuthardt (F.)*. Grundlagen und Grenzen biologischer p_{H} -Bestimmungen. Basel. — Kolloidchem. Beih. **28**, 262.
167. *Lindenmaier (Werner)*. Die Elektrolyse von Ammoniumsalzen der Fettsäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).

168. *Osterwalder (A.)*. Die Bedeutung der Benzoesäure und des Natriumbenzoates für die Herstellung alkoholfreier Obstweine. Wädenswil. Vers.-Anstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz, **43**, 97.
169. *Pictet (Amé)* und *Vogel (Hans)*. Zur Synthese des Rohrzuckers. Genf. Organ. Lab. der Univ. — B. **62**, 1418.
170. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (R.)*. Quantitative Betrachtungen zur Kreis'schen Verdorbenheitsreaktion. Basel. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel, **57**, 419.
171. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über Bestimmung und Gehalt an Wasser in Dörrobst. Basel. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel, **57**, 520.
172. *Rosenthaler (L.)*. Chemische Charakterisierung von Drogen. Die Mikrosublimation im 6. Deutschen Arzneibuch. Bern. Univ. — Apotheker-Zeitung, **44**, **744**.
173. *Schaaf (F.)*. Über den Schwefelgehalt der melanotischen Pigmente. Zürich. Dermatol. Klinik der Univ. — Bioch. Z. **209**, 79.
174. *Schaaf (F.)*. Über die Zusammensetzung des melautischen Pigments. Zürich. Univ. — Klin. Wochenschr. **8**, 1066.
175. *Schellenberg (Hans)* und *Kuhn (Georg)*. Die chemischen Veränderungen des Weines durch Kahlm. Zürich. Lab. des Kantonschemikers. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel, **57**, 313.
176. *Schläpfer (P.)* und *Brunner (M.)*. Beiträge zur Kenntnis von Verbrennungsvorgängen. Zürich. — Monats-Bull. schw. Gas- und Wasserfachm. **9**, 161.
177. *Schnorf (Armand)*. Les azotures de calcium. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
178. *Schnyder (Hans)*. Über Lackbildung und Baumwollfärbung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
179. *Schopfer (William H.)*. Recherches sur la sexualité des champignons. Le problème de la biochimie comparée du sexe. Thèse Genève (Prof. Chodat).
180. *Schwarz (Curt)*. Beitrag zur Kenntnis der Blütenfarbstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
181. *Senglet (Alice)*. La mélanogénèse chez quelques plantes d'un intérêt pharmaceutique. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
182. *Srikantia (Collurayana)*. Ein Beitrag zur elektrometrischen Bestimmung von Oxyanthrachinonen und aromatischen Aminen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
183. *Strauss (Walter)*. Die Bestimmung der Harnacidität. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Schweiz. med. Wochenschr. **58**.
184. *Uhlmann (Fr.)*. Über Percain, ein neues Lokalanästheticum. Basel. Biol. Inst. der Ciba. — Narkose und Anästhesie, **2**, 168.
185. *Wildi (Willy)*. Untersuchungen über Entfärbung und Entschwefelung von Mineralölen durch Silica-Gel und Bleicherden. Prom. Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).

A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

La grande oeuvre de la Chimie, édité par *Chimie et Industrie*, 49, Rue des Mathurins, Paris 1929. Frs. franç. 35.—.

Anorganische Chemie, Lehrbuch zum Weiterstudium und zum Handgebrauch, von Prof. Dr. *Fritz Ephraim*, 4. Auflage, XII und 809 Seiten, Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1929. Broch. RM. 28.—. geb. RM. 30.—.

Transmutation des éléments, par *Wolfers*, Dr. ès-Sc., Agrégé de l'Univ., Société d'éditions scientifiques, Paris 1919. Frs. franç. 7.50.

Erratum.

Helv. **12**, 935 (1929), Abhandlung *H. Staudinger*, *A. A. Ashdown*, *M. Brunner*, *H. A. Bruson*, und *S. Wehrli*, Zeile 9 von unten, lies: „Das Poly-inden hat je nach der Darstellung ein Durchschnittsmolekulargewicht von 2000—5000“, statt „einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 2000—5000“.
